

**INSTYTUT INŻYNIERII OCHRONY ŚRODOWISKA
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ**

**WYKORZYSTANIE TECHNIK DIALITYCZNYCH
DO ODSALANIA WODY O PODWYŻSZONEJ
ZAWARTOŚCI ZWIĄZKÓW WAPNIA I MAGNEZU**

AGNIESZKA RÓŻAŃSKA

praca doktorska

Słowa kluczowe: odsalanie
 techniki dialityczne
 dializa Donnana
 elektrodializa
 wapń
 magnez
 membrany jonowymienne

WROCŁAW 2006

mgr inż. Agnieszka Różańska
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

Niniejszy raport stanowi pracę doktorską, która
została przedłożona Radzie Naukowo-Dydaktycznej
Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej
w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk technicznych

Promotor: Prof. zw. dr hab. inż. Tomasz WINNICKI

Recenzenci: Dr hab. inż. Krystyna KONIECZNY
Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

Prof. dr hab. inż. Wojciech ADAMSKI
Politechnika Wrocławska
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska

Spis treści

Symbole i oznaczenia stosowane w pracy

WSTĘP

1. Odsalanie wód.....	1
1.1. Problem zasobów wodnych na świecie i w Polsce.....	1
1.2. Dostępne techniki odsalania wody i zakres ich wykorzystania.....	5
1.3. Elektrodializa w odsalaniu wody.....	10
1.4. Sole wapnia i magnezu – problem <i>scalingu</i> w czasie elektrodialitycznego odsalania.....	12
2. Techniki dialityczne.....	13
2.1. Membrany jonowymienne.....	13
2.2. Dializa Donnana.....	17
2.3. Elektrodializa.....	25

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Cel i zakres pracy.....	36
Szczegółowy program badań.....	36
3. Materiały i metody badawcze.....	38
3.1. Układ technologiczny łączący dializę Donnana i elektrodializę.....	38
3.2. Aparatura badawcza.....	39
3.3. Charakterystyka badanych membran.....	40
3.4. Roztwory badawcze.....	40
3.5. Metody badawcze.....	40
3.5.1. Pojemność jonowymienna membran.....	41
3.5.1.1. Membrany anionowymienne.....	41
3.5.1.2. Membrany kationowymienne.....	41
3.5.2. Zawartość wody w membranie.....	42
3.5.3. Współczynniki selektywności membran anionowymiennych.....	42
3.5.4. Graniczna gęstość prądu.....	43
3.5.5. Oznaczanie stężenia badanych jonów.....	43
3.5.5.1. Oznaczenia miareczkowe.....	43
3.5.5.2. Oznaczenia spektrofotometryczne.....	43
3.5.5.3. Oznaczenie pH i przewodności elektrolitycznej.....	44

3.5.6. Obliczenia.....	44
3.5.6.1. Strumień jonów przez membranę jonowymienną.....	44
3.5.6.2. Wskaźnik zużycia energii w procesie elektrodializy.....	44
3.5.6.3. Przeciek soli w procesie dializy Donnana.....	44
4. Wyniki badań i dyskusja.....	46
4.1. Wymiana anionów w procesie dializy Donnana.....	46
4.1.1. Roztwory jednoskładnikowe.....	46
4.1.1.1. Przebieg badań.....	46
4.1.1.2. Skuteczność wymiany anionów z roztworów jednoskładnikowych.....	46
4.1.1.3. Strumienie jonów w czasie dializy Donnana.....	51
4.1.1.4. Sorpcja wewnątrzmembranowa i przeciek soli.....	54
4.1.2. Roztwory wieloskładnikowe.....	59
4.1.2.1. Przebieg badań.....	59
4.1.2.2. Skuteczność wymiany anionów z roztworów wieloskładnikowych.....	59
4.1.2.3. Strumienie jonów w czasie dializy Donnana.....	63
4.1.2.4. Sorpcja wewnątrzmembranowa i przeciek soli.....	65
4.1.2.6. Wybór membrany anionowymiennej o najkorzystniejszych właściwościach transportowych.....	66
4.2. Wymiana kationów w procesie dializy Donnana.....	67
4.2.1. Roztwory jednoskładnikowe.....	67
4.2.1.1. Przebieg badań.....	67
4.2.1.2. Skuteczność wymiany kationów z roztworów jednoskładnikowych.....	67
4.2.1.3. Strumienie jonów w czasie dializy Donnana.....	71
4.2.1.4. Sorpcja wewnątrzmembranowa i przeciek soli.....	73
4.2.2. Roztwory wieloskładnikowe.....	77
4.2.2.1. Przebieg badań.....	77
4.2.2.2. Skuteczność wymiany kationów z roztworów wieloskładnikowych.....	78
4.2.2.3. Strumienie jonów w czasie dializy Donnana.....	81
4.2.2.4. Przeciek soli.....	83
4.2.2.6. Wybór membrany kationowymiennej o korzystniejszych właściwościach transportowych.....	84
4.3. Dializa Donnana roztworów wieloskładnikowych przeznaczonych do odsalania metodą elektrodializy.....	86
4.3.1. Przebieg badań.....	86

4.3.2. Dializa Donnana z membraną Neosepta AFN.....	87
4.3.3. Dializa Donnana z membraną Selemion CMV.....	88
4.3.4. Podsumowanie.....	90
4.4. Elektrodialityczne odsalanie roztworów o niskim zasoleniu.....	92
4.4.1. Graniczne gęstości prądu.....	92
4.4.2. Elektrodializa.....	96
4.4.2.1. Przebieg badań.....	96
4.4.2.2. Skuteczność odsalania w czasie elektrodializy.....	97
4.4.2.3. Zużycie energii w czasie elektrodialitycznego odsalania.....	100
4.4.3. Podsumowanie.....	102
4.5. Elektrodializa monoselektywna do odzyskiwania NaCl z koncentratu po dializie Donnana z membraną kationowymienną.....	104
4.5.1. Cel i przebieg badań.....	104
4.5.2. Efekty monoselektywnej elektrodializy do odzyskiwania NaCl.....	105
4.5.3. Podsumowanie.....	109
4.6. Dializa Donnana roztworów o wysokim zasoleniu.....	110
4.6.1. Cel i zakres badań.....	110
4.6.2. Wyniki dializy Donnana z membraną anionowymienną Neosepta AFN.....	110
4.6.3. Podsumowanie.....	119
4.7. Elektrodialityczne odsalanie roztworu o wysokim stężeniu soli.....	121
4.7.1. Przebieg badań.....	121
4.7.2. Graniczna gęstość prądu.....	121
4.7.3. Elektrodializa.....	123
4.7.4. Podsumowanie.....	132
WNIOSKI.....	134
BIBLIOGRAFIA.....	135

SYMBOLE I OZNACZENIA STOSOWANE W PRACY

A

A	–	powierzchnia membran, cm^2 lub m^2
AFN	–	anionowymienna membrana Neosepta AFN
AMV	–	anionowymienna membrana Selemion AMV
AMX	–	anionowymienna membrana Neosepta AMX

C

C_i	–	stężenie jonu/soli w roztworze, mol/m^3 , val/m^3
C_{CO}^{m}	–	stężenie współjonów w membranie, mol/m^3
C_{CO}	–	stężenie współjonów w roztworze zewnętrznym, mol/m^3
CMS	–	monokationoselektywna membrana Selemion CMS
CMV	–	kationowymienna membrana Selemion CMV
CMX	–	kationowymienna membrana Neosepta CMX

D

D_i	–	współczynnik dyfuzji, m^2/s
DD	–	dializa Donnana
DMV	–	anionowymienna membrana Selemion DMV
$\frac{dC}{dx}$	–	gradient stężenia po obu stronach membrany jonowymiennej, mol/m^4
$\frac{dE}{dx}$	–	gradient potencjału elektrycznego, V/m^4

E

ED	–	elektrodializa
ED-MS	–	elektrodializa monoselektywna
EDR	–	elektrodializa odwracalna

F

F	–	stała Faradaya, $\text{A}\cdot\text{s}/\text{val}$
---	---	--

G

$\gamma_s, \gamma_s^{\text{m}}$	–	współczynniki aktywności soli w roztworze i membranie
---------------------------------	---	---

I

i	–	gęstość prądu, A/m ²
i_{lim}	–	graniczna gęstość prądu, A/m ²
I	–	natężenie prądu, A
I_{lim}	–	graniczne natężenie prądu, A
IEMB	–	bioreaktor membranowy (<i>ion-exchange membrane bioreactor</i>)

J

J_{sr}	–	średni strumień jonu lub soli, mol/m ² ·h, val/m ² ·h
-----------------	---	---

K

k	–	współczynnik wnikania masy, dm ³ /m ² ·s
K	–	stała równowagi donnanowskiej
$K_{\text{Cl}^-}^{A^-}$	–	współczynnik selektywności membrany w formie chlorkowej wobec przeciwnjonu A ⁻

L

L_{NaCl}	–	przeciek soli w czasie dializy Donnana, mol/m ² ·h
LI	–	indeks Langeliera
λ^0	–	graniczna równoważnikowa przewodność jonowa, cm ² ·Ω ⁻¹ ·mol ⁻¹

M

m	–	masa, g
m_i	–	ruchliwość jonu, m ² /V·s
\overline{m}_{A^-}	–	stężenie jonów A ⁻ w membranie, mol/m ³
m_{A^-}	–	stężenie jonów A ⁻ w roztworze, mol/m ³
mM	–	mmol/dm ³ , mol/m ³
M_{R}	–	stężenie grup jonoczynnych w membranie, mol/m ³
ΔM_s	–	masa usuniętej soli, val
MED	–	destylacja MED, <i>multi-effect distillation</i>
MSF	–	destylacja MSF, <i>multi-stage flash distillation</i>

N

n_i	–	miano związku chemicznego, mg/cm ³
-------	---	---

R

r_h	–	promień jonowy hydratacji, nm
R	–	skuteczność wymiany jonu, %
R_e	–	oporność elektryczna, ohm
R_i	–	równoważnik chemiczny jonu, g/val
R_{TDS}	–	stopień usunięcia całkowitych substancji rozpuszczonych, %
RO	–	odwrócona osmoza

S

s_m	–	powierzchnia membran, cm^2 lub m^2
SDI	–	Silt Density Index
SHMP	–	sześciometafosforan sodu

T

t	–	czas, h
T^+ , T_M^+	–	liczba przenoszenia kationu w roztworze i w membranie
TDS	–	całkowita zawartość stałych związków rozpuszczonych (Total Dissolved Solids), g/m^3

U

U	–	napięcie elektryczne, V
---	---	-------------------------

V

V	–	objętość, cm^3 , dm^3
VC	–	destylacja VC, <i>vapour compression</i>

W

W	–	zawartość wody w membranie, %
W_e	–	wskaźnik zużycia energii w przeliczeniu na jednostkę objętości roztworu, kWh/m^3
W_v	–	wskaźnik zużycia energii w przeliczeniu na jednostkę usuniętej soli, kWh/val

Z

z_i	–	wartościowość jonu
Z_A , Z_K	–	pojemność jonowymienna membrany aniono- i kationowymiennej, $mmol/g$

WSTĘP

Wiek XXI często określany jest przez ekspertów jako „wiek wody”. Niedostateczna ilość i jakość zasobów wodnych, a także ich nierównomierna dystrybucja na kuli ziemskiej jest największym globalnym problemem, z którym ludzkość nieuchronnie zmierzy się na początku trzeciego milenium.

W obliczu kryzysu wodnego szybko zrozumiano konieczność inwestycji środków w opracowywanie i doskonalenie technologii odsalania podziemnych wód słonawych i wód morskich, stanowiących ponad 97% zasobów wodnych na Ziemi, a także dostrzeżono możliwości, które stwarza pozyskanie z tego źródła wody wysokiej jakości na potrzeby gospodarcze, przemysłowe i rolnicze.

Rosnące znaczenie procesu odsalania i coraz większa powszechność jego stosowania w różnych obszarach życia człowieka pociąga za sobą rozwój wielu efektywnych i ekonomicznych technik – jedną z nich jest elektrodializa, którą cechują wysoka wydajność i skuteczność procesu, duża elastyczność i prostota eksploatacji oraz ogromny potencjał aplikacyjny - zwłaszcza w przypadku odsalania wód o zawartości ciał rozpuszczonych z przedziału 1-10 g/dm³.

Podstawowym problemem dotyczącym elektrodialitycznego odsalania jest tzw. *scaling*, czyli wytrącanie na powierzchni membran nieorganicznych osadów, związanych z obecnością w surowej wodzie soli nadających jej twardość – związków wapnia i magnezu. Aby zapobiec temu niekorzystnemu zjawisku, woda przed procesem odsalania poddawana jest wstępnemu przygotowaniu. Może to być zmiękczenie metodą wymiany jonowej bądź nanofiltracji lub dawkowanie do strumienia koncentratu odpowiednich środków chemicznych, które nie dopuszczają do wytrącania się trudnorozpuszczalnych soli. Możliwe jest również wykorzystanie procesu elektrodializy odwracalnej, który jednak wiąże się ze zmniejszeniem wydajności instalacji odsalania, i nie zawsze pozwala uniknąć konieczności dawkowania substancji chemicznych (choć redukuje znacznie ich ilość).

Powszechność występowania soli wapnia i magnezu w wodach, często podwyższone stężenie tych związków (wysokie zwłaszcza w przypadku wód słonawych) sprawiają, że niezbędne staje się znalezienie ekonomicznie opłacalnego i efektywnego rozwiązania problemów wywoływanych ich obecnością w wodzie odsalanej. Stosowane obecnie metody są bądź niedoskonale (gdyż nie eliminują problemu, a jedynie go doraźnie ograniczają, np. *antyskalanty* i chemikalia), bądź pociągają za sobą znaczne nakłady finansowe, pogarszając wskaźniki ekonomiczne odsalania i podnosząc jednostkowy koszt produktu (np. wymiana jonowa, nanofiltracja), który jest szczególnie istotny, jeśli np. odsolona woda miałaby być wykorzystywana do irygacji dużych obszarów rolnych.

Istniejąca potrzeba poszukiwania nowych sposobów rozwiązania problemu odsalania wód o podwyższonej zawartości związków wapnia i magnezu leży u podstaw badań zaprezentowanych w niniejszej pracy. Wykorzystanie dializy Donnana jako procesu zapewniającego modyfikację składu jonowego surowej wody, tak aby nie zawierała ona jonów niepożądanych w czasie elektrodializy, wydaje się być obiecującą możliwością, i jej zbadanie było celem przedstawionych badań.

1. Odsalanie wód

1.1. Problem zasobów wodnych na świecie i w Polsce

Choć światowe zasoby wodne szacuje się na 1,4 mld km³, jednak zaledwie 2,8% tej ilości stanowi woda słodka (35 mln km³), a tylko około 0,5% wszystkich zasobów wodnych to dostępne do bezpośredniego wykorzystania wody powierzchniowe i podziemne. Pozostała część zasobów wodnych znajduje się w morzach i oceanach i jest zbyt zasolona, aby można było wykorzystać ją do picia, w rolnictwie i przemyśle [1-2]. Według danych Światowej Rady Wody około 1,1 miliarda ludzi na Ziemi (17% światowej populacji) nie ma dostępu do czystej wody nadającej się do spożycia, 2,6 miliarda ludzi cierpi z powodu braku dostatecznej ilości wody, a ponad 1,8 miliona ludzi umiera corocznie na skutek chorób związanych z brakiem wody lub jej zanieczyszczeniem [3-4].

Dodatkowym problemem jest ogromna nierównomierność dystrybucji zasobów wodnych na kuli ziemskiej, która sprawia, że w pewnych regionach świata zasoby wodne przekraczają lokalne zapotrzebowanie, gdy w innych – nie pokrywają nawet jego części. W obliczu kryzysu wodnego stoi obecnie ponad 20 państw, z czego większość zlokalizowana jest w rejonie Bliskiego Wschodu i Afryki Północnej. Organizacja Narodów Zjednoczonych ustaliła minimalny z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju poziom dostępności zasobów wodnych – 1 500 m³ na mieszkańca. I choć średnia globalna dostępność wody wynosi 7 000 m³ na mieszkańca, co z nawiązką pokrywa zapotrzebowanie, to jednak regionalna dostępność wody waha się od 3 500 (w Azji) do 12 000 m³ na mieszkańca (w Ameryce Łacińskiej). W przypadku większości krajów regionu Morza Śródziemnego ilość wody przypadająca na mieszkańca jest znacznie poniżej 1 000 m³, a w niektórych – poniżej 500 m³ [5]. O ile przeciętny mieszkaniec Japonii czy Ameryki Północnej zużywa w ciągu doby około 350 litrów wody, a Europejczyk – około 200 litrów, o tyle ludzie w rejonach subsaharyjskich Afryki mają do dyspozycji nie więcej niż 10-20 litrów wody na dobę. Często jest to przy tym woda bardzo niskiej jakości [3].

W Europie całkowitą ilość odnawialnych zasobów wody słodkiej szacuje się na około 3500 km³/rok (przy czym całkowity roczny pobór wody odpowiada około 7% dostępnych zasobów), jednak tu również problem tkwi w nierównomierności dystrybucji tych zasobów. W dziewięciu europejskich krajach – m.in. Rumunii, Belgii, Danii oraz krajach południowych (Grecja, Turcja i Portugalia) – występują niewielkie deficyty wody (32% populacji europejskiej), natomiast 18% Europejczyków żyje na obszarach cierpiących z powodu poważnego niedoboru wody (terytorium Cypru, Malty, Włoch i Hiszpanii) [6].

Polska pod względem wielkości zasobów wodnych przypadających na jednego mieszkańca znajduje się na jednym z ostatnich miejsc w Europie, dysponując około 220 km³ wody słodkiej,

co daje około 1 500 m³ wody na mieszkańca rocznie (w latach suchych – nawet 1 000 m³), gdy w Europie wskaźnik ten ma wartość średnią 4 560 m³ [7, 8]. Średni pobór wody w Polsce wynosi przy tym 310 m³/rok/mieszkańca (w Europie – 700 m³/rok/mieszkańca, w Unii Europejskiej – 630 m³/rok/mieszkańca) [8].

Zgodnie z raportem Europejskiej Agencji Środowiska, od 9 do 100% (w zależności od regionu) w corocznie zużywanej ilości wody wynosi udział wód podziemnych (przy czym w większości krajów europejskich od roku 1990 obserwuje się tendencję spadkową wykorzystywania zasobów wód podziemnych) [9]. W Polsce około 16% zużywanej wody pochodzi ze zbiorników podziemnych – w przypadku zapotrzebowania na cele komunalne udział wód podziemnych stanowi 57%, natomiast zapotrzebowanie dla przemysłu w 4% pokrywane jest wodą podziemną (a w 2% wodami kopalnianymi) [8].

Przeciętnie 33% całego poboru wód europejskich jest przeznaczane na cele rolnicze, 16% na zaopatrzenie miast, 11% dla przemysłu (nie licząc wody chłodniczej, na którą zapotrzebowanie jest bardzo wysokie), a 40% na produkcję energii. Południowe kraje Europy największą część pobieranej wody zużywają na cele rolnicze (50-75%), przeważnie do irygacji gruntów. Kraje środkowo-zachodnie i zachodnie są największymi użytkownikami wody na potrzeby produkcji energii (przede wszystkim wód chłodniczych) (57%), a następnym miejscem zajmuje zaopatrzenie miast [6]. W Polsce około 66% całkowitego rocznego poboru wody wykorzystywane jest na cele przemysłowe, a 19% na cele komunalne [8].

Brak dostatecznej ilości wody lub niska jakość dostępnych zasobów wodnych jest wielkim problemem globalnym. Oprócz alarmujących statystyk Światowej Organizacji Zdrowia i innych międzynarodowych organizacji dotyczących zagrożenia epidemiologicznego i sanitarnego, które stwarza kryzys wodny, niedostateczna ilość wody pociąga za sobą również poważne problemy ekologiczne, a także ogranicza możliwość gospodarczego i przemysłowego rozwoju wielu regionów świata dotkniętych problemem deficytu wody.

Czynniki, które przyczyniają się do pogłębiania problemu niedostatku wody to przede wszystkim: rosnąca ilość ludności na świecie, wzrost poziomu życia, który pociąga za sobą zwiększenie zapotrzebowania na wodę (zarówno na potrzeby codzienne, jak i na cele przemysłowe), nierozsądne gospodarowanie zasobami wodnymi w przeszłości, zbyt szybkie wyczerpywanie odnawialnych zasobów wody słodkiej w porównaniu z szybkością odnawiania się tych zasobów, stałe pogarszanie jakości pozostałych zasobów oraz zmiany klimatyczne obserwowane w ostatnich latach [10]. Wszystko to sprawia, że woda – do tej pory uważana za zupełnie naturalne i powszechnie dostępne dobro, staje się coraz cenniejsza. To również sprawia, że stajemy przed koniecznością sięgania do alternatywnych źródeł wody – głównym z nich są

ogromne ilości morskich i oceanicznych wód, składające się, jak już powiedziano, na około 97% światowych zasobów wodnych. Wody te cechuje wysokie stężenie rozpuszczonych substancji mineralnych, toteż przed potencjalnym wykorzystaniem należy je odpowiednio uzdatnić. W obliczu kryzysu wodnego państwa świata szybko zrozumiały konieczność inwestycji w opracowywanie i doskonalenie technologii odsalania wód słonawych i morskich, a także dostrzegły możliwości, które stwarza wykorzystanie tych wód.

Drugą przyczyną ogromnego wzrostu znaczenia procesów odsalania w ostatnich kilkudziesięciu latach jest również sukcesywnie zwiększająca się mineralizacja wielu zbiorników wód podziemnych na całym świecie. W wyniku wieloletniej irygacji gruntów rolnych oczyszczonymi ściekami (często o wysokim stężeniu substancji rozpuszczonych) dochodziło do akumulacji soli w gruncie i zanieczyszczenia na drodze infiltracji płytko zalegających wód podziemnych. Aby nadal – w bezpieczny ekologicznie sposób – móc wykorzystywać oczyszczone ścieki do nawadniania terenów uprawnych, konieczne jest również ich uprzednie odsolenie. Ponieważ zużycie wody w rolnictwie ma znaczący udział w całkowitym zużyciu wody na świecie, możliwość oszczędzenia znacznych ilości wody przez zagospodarowanie ścieków powstających w wyniku działalności człowieka ma niezwykle istotne znaczenie. W związku z tym, odzyskiwanie wody ze ścieków jest ogromnym obszarem, w którym wykorzystywane są – i będą w coraz większym stopniu – techniki odsalania [10]. Do wzrostu zasolenia płytkich wód podziemnych (oraz wód powierzchniowych) przyczyniają się także ścieki komunalne i przemysłowe (z przemysłu chemicznego, galwanizerskiego, papierniczego, rafinerii ropy naftowej), odcieki ze składowisk odpadów, nawozy zawierające chlorki, strumienie odpadowe ze stacji zmiękczenia wód. W północnych i górzystych częściach Europy zanieczyszczenie wód podziemnych chlorkami często jest wynikiem składowania i stosowania soli do odładzania dróg i ulic. Zanieczyszczenie wód podziemnych solami chlorkowymi jest poważnym problemem w wielu krajach: na Cyprze i Łotwie, w Danii, Estonii, Niemczech, Grecji, Mołdawii, Holandii, Polsce, Portugalii, Rumunii, Hiszpanii, Turcji i Wielkiej Brytanii [9].

Do wzrostu zasolenia zasobów wód podziemnych przyczynia się również nadmierna ich eksploatacja, prowadząca do obniżania ich poziomu. Jedną z groźniejszych konsekwencji tego stanu rzeczy jest intruzja wody morskiej (w przypadku obszarów nadbrzeżnych) i wód słonych (np. z głębiej położonych zbiorników wód podziemnych). Problem ten obserwowany jest w wielu krajach Europy, w tym w Polsce, gdzie najlepszym przykładem jest obszar Żuław Wiślanych. Problemem intruzji wód słonych poważnie dotknięte są ogromne obszary linii brzegowej Morza Śródziemnego – w Hiszpanii, Turcji i we Włoszech. W całej Europie miejsc dotkniętych intruzją wód słonych i morskich jest ponad 100. W wyniku nadmiernej eksploatacji

zasobów wód podziemnych dochodzi do opróżniania płycej położonych rezerwuarów, obserwuje się natomiast podnoszenie poziomu głębiej zalegających, silnie zmineralizowanych wód, które przyczyniają się do pogłębiania zasięgu intruzji [9]. Z powodu wysokiego zasolenia, już około 2% wody morskiej zmieszanej z wodą słodką sprawia, że ta ostatnia nie spełnia wymagań stawianych wodzie do picia. Stąd nawet niewielka intruzja może spowodować, że cały zbiornik wody podziemnej stanie się nieużyteczny. Kiedy raz woda morska czy woda słona trafi do rezerwuaru podziemnej wody słodkiej, może powodować jego zanieczyszczenie utrzymujące się przez bardzo długi okres [9].

Zgodnie z danymi Europejskiej Agencji Środowiska, w Polsce problem intruzji dotyczy obszaru o powierzchni 163 440 km² i spowodowany jest przede wszystkim nadmierną eksploatacją zasobów wód podziemnych (na obszarze 5 537 km³) [9]. Inną przyczyną, która sprawia, że problem intruzji wód słonych jest w naszym kraju znaczący, jest przemysł wydobywczy. Górnictwo, głównie kopalnie węgla kamiennego, w których wypompowuje się na powierzchnię wody z odwadniania wyrobisk górniczych, przyczynia się również do wzrostu zasolenia rzek, szczególnie Wisły, Odry i niektórych ich dopływów. Jest to istotny, charakterystyczny dla Polski element zanieczyszczenia środowiska wodnego, ograniczający lub wręcz uniemożliwiający wykorzystanie gospodarcze zasobów wodnych w niektórych rejonach kraju, oraz powodujący szkody w środowisku i infrastrukturze technicznej. Co gorsze, źródła zasolenia zlokalizowane są w górnych odcinkach biegu rzek, a obecna deficytowość wydobycia węgla sprawia, że brak jest środków finansowych, które pozwoliłyby przeciwdziałać zwiększaniu zasolenia wód (jak np. w Niemczech czy USA, gdzie problem zlikwidowano, zaprzestając wydobycia węgla w zagłębiach powodujących zrzuty zasolonych wód kopalnianych do rzek). Według prognoz Głównego Instytutu Górnictwa, pomimo znacznego spadku rocznego wydobycia węgla (do poziomu 100 mln ton) zasolenie rzek ulegnie do 2010 roku znacznemu wzrostowi, jeśli nie zostaną podjęte jakieś środki zaradcze. Problem jest poważny i trudny do rozwiązania, z uwagi na znaczenie węgla kamiennego jako surowca energetycznego w Polsce i ogromne koszty odsalania wód kopalnianych w porównaniu z wartością wydobycia. To sprawia, że zamknięcie kopalń zrzucających największe ilości chlorków i siarczanów jest raczej nie do zrealizowania [11]. Kopalnie węgla w Polsce zrzucają do Wisły i Odry około 550 000 m³/d wody zawierającej 4000 t/d chlorków i siarczanów, co daje obciążenie solą w ilości około 2,4 miliona ton na rok [12]. Pomimo zamknięcia wielu kopalń problem nadal istnieje, gdyż po likwidacji kopalnie są częściowo lub całkowicie zatapiane, i konieczne staje się monitorowanie zmian jakości wód podziemnych w rejonach nieczynnych wyrobisk. W zatapianych partiach stwierdza się wzrost zawartości siarczanów – zarówno w wodach słodkich, jak też silniej

zmineralizowanych. Może to ograniczać możliwość gospodarczego wykorzystania wód z pobliskich zbiorników. Dodatkowo, choć postępuje ograniczenie wydobycia, następuje też schodzenie z głębokością eksploatacji na coraz niższe poziomy. Wraz z głębokością maleje ilość wody dopływającej do kopalni, ale jednocześnie rośnie jej zasolenie, spowodowane głównie obecnością chlorków i siarczanów, którym towarzyszą kationy metali ciężkich [13]. Najbardziej efektywnym sposobem rozwiązania poważnego problemu ekologicznego wód dołowych byłoby znalezienie sposobu wykorzystania wód słonawych. Jak dotąd w Polsce działa tylko jedna instalacja prowadząca odparowywanie solanek – produkcję soli i gipsu – w kopalni Budryk [12]. Przeszkodą w szerszym wykorzystaniu wód dołowych jest ich nadmierne zasolenie i wysokie stężenie siarczanów [12].

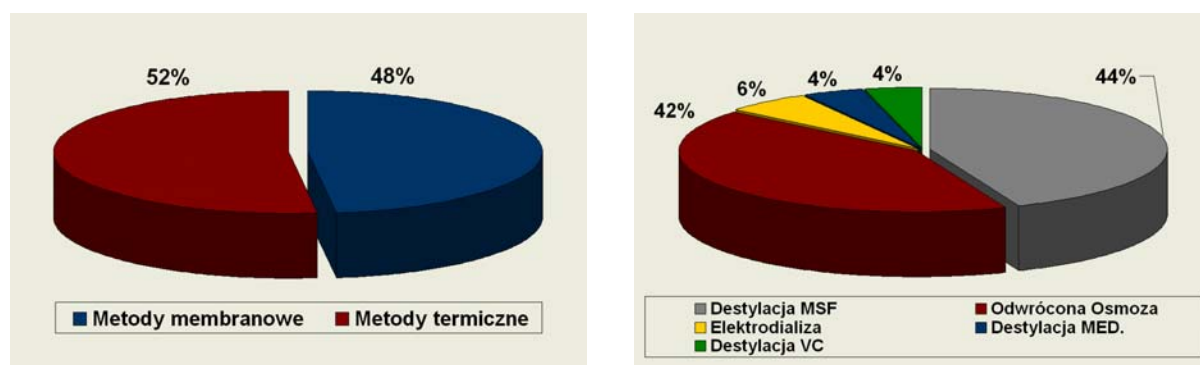
Wszystkie opisane problemy związane z wielkością, jakością, dystrybucją i dynamiką zmian składu zasobów wodnych można rozwiązać lub znacznie ograniczyć ich skalę, sięgając po techniki odsalania.

1.2. Dostępne techniki odsalania wody i zakres ich wykorzystania

Odsalanie, czyli proces wydzielania soli w celu uzyskania wody słodkiej nie jest niczym nowym – jedynie naśladowaniem naturalnego cyklu hydrologicznego (odparowywanie wody morskiej pod wpływem energii słonecznej, przenoszenie przez wiatry pary wodnej nad ląd i jej kondensacja w postaci opadów), który zapewnia odnawianie zasobów wody słodkiej na Ziemi. Pierwsze instalacje do odsalania wody powstały w okresie II Wojny Światowej i wykorzystywały mechanizm termicznego odsalania. Uzyskiwana woda słodka wykorzystywana była do zaopatrywania oddziałów wojskowych [14]. Ponieważ początkowo odsalanie prowadzono metodami termicznymi, wiązało się ono z bardzo wysokimi kosztami wynikającymi z dużego zużycia energii. To ograniczało wykorzystanie i rozwój odsalania do wyjątkowo istotnych zastosowań – przede wszystkim dostarczania wody do picia w rejonach jej pozbawionych. Sytuacja uległa zmianie, kiedy w latach 50-tych ubiegłego wieku wprowadzono na rynek proces elektrodializy, a potem, około 15 lat później – również proces odwróconej osmozy. Od tego czasu obserwuje się stały rozwój technik odsalania, a ich wykorzystanie staje się coraz powszechniejsze. Odsalana woda jest obecnie wykorzystywana na potrzeby komunalne, ale także na zaopatrywanie przemysłu, a nawet do irygacji gruntów. Dzieje się tak dzięki ciągłemu obniżaniu kosztów jednostkowych odsalania, co wynika z udoskonalania dostępnych technologii, opracowywania sposobów oszczędzania i odzyskiwania energii, poprawy wydajności instalacji. Rozwój rynku odsalania jest także spowodowany nasilającym się kryzysem wodnym i wzrostem

kosztów wykorzystania konwencjonalnych źródeł wody słodkiej – z powodu niedostatku jej zasobów i pogarszania się jakości [5, 14].

Obecnie w 120 krajach świata pracuje ponad 11 000 stacji odsalania, z łączną wydajnością przekraczającą 23 mln m³/d. Największy udział w rynku odsalania mają instalacje zlokalizowane w Arabii Saudyjskiej – 5 006 194 m³/d i USA – 2 799 000 m³/d [15]. 75% globalnej wydajności stacji odsalania wykorzystywane jest przez 10 państw – z czego prawie połowa leży na Bliskim Wschodzie i w Afryce Północnej. Na rys. 1.1 przedstawiono udział w światowym rynku dwóch głównych grup procesów odsalania – technik termicznych i technik membranowych, wraz z podziałem na poszczególne procesy komercyjne [14]. W chwili obecnej łączna wydajność pracujących instalacji membranowych i termicznych jest zbliżona, jednak część starszych stacji odsalania, pracujących głównie na podstawie różnych wariantów destylacji – jest odnawiana i zastępowana zwykle stacjami membranowymi, co pozwala przypuszczać, że wkrótce odwrócona osmoza i elektrodializa mogą zdominować rynek odsalania [14].



Rys. 1.1. Światowy rynek odsalania [14]

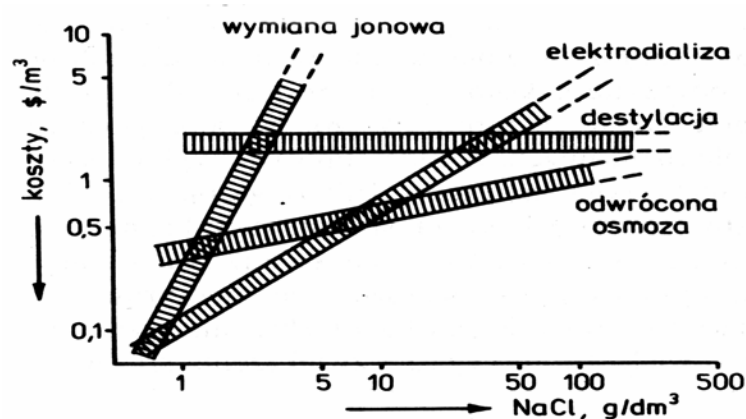
Procesy termiczne – destylacja MSF (*multi-stage flash distillation*), proces MED (*multi-effect distillation*) oraz VC (*vapor compression distillation*) są to procesy cechujące się wysokim zużyciem energii, niezbędnej do przejścia fazowego – na ogrzanie słonej wody do punktu wrzenia i na wytworzenie pary. W związku z tym, są one powszechnie wykorzystywane na obszarach o niskich kosztach energii – przede wszystkim na Bliskim Wschodzie i w regionie Zatoki Perskiej. Tam, gdzie woda charakteryzuje się wysokim stężeniem soli, techniki termiczne sprawdzają się lepiej również dlatego, że koszt odsalania nie jest w nich uzależniony od zasolenia surowca.

W Europie i pozostałych rejonach świata dominują techniki membranowe – zwłaszcza odwrócona osmoza [16] – które są o wiele mniej energochłonne, a ich wykorzystanie jest bardziej opłacalne w przypadku mniej zasolonych wód, gdyż zużycie energii jest proporcjonalne do ilości usuniętej soli. Odsalanie wody stanowi drugie pod względem generowanych obrotów zastosowanie technik membranowych – wartość sprzedaży membran i modułów do odsalania w roku 2000 wyniosła 350 milionów dolarów, przy 10-procentowej stopie rocznego wzrostu

wartości rynku. Wartość sprzedaży modułów i membran do odwróconej osmozy (wszystkie aplikacje, nie tylko odsalanie) w roku 1998 osiągnęła 400 milionów dolarów (przy rocznym wzroście około 10%), gdy w tym czasie sprzedaż instalacji do elektrodializy – 110 milionów dolarów (roczny wzrost na poziomie 5%) [17].

Techniki odsalania, oprócz wymienionych procesów termicznych i membranowych, obejmują jeszcze grupę procesów o niewielkim znaczeniu komercyjnym, które jednak znajdują zastosowanie w przypadku pewnych konkretnych aplikacji czy też odsalania wód o konkretnym składzie. Do tej grupy należą wymrażanie, destylacja membranowa i odparowywanie pod wpływem energii słonecznej (tzw. *solar humidification*) [14].

Główne nakłady związane z odsalaniem to koszty energii niezbędnej na przeprowadzenie rozdziału wody i soli. W zależności od stosowanej technologii i warunków procesowych, koszt energii może stanowić od 25 do 75% kosztów operacyjnych instalacji do odsalania [15, 18]. W przypadku procesów termicznych energia wykorzystywana jest do przeprowadzenia wody w parę wodną, i jej zużycie nie jest praktycznie uzależnione od stężenia początkowego soli. W procesie odwróconej osmozy konieczne jest przyłożenie zewnętrznego ciśnienia przewyższającego ciśnienie osmotyczne odsalanej wody, które związane jest ze stężeniem soli. Podczas odsalania wody słonawej ciśnienie zewnętrzne mieści się w przedziale od 15 do 25 bar, a w przypadku wody morskiej od 54 do 80 bar [14]. Natomiast proces elektrodializy wymaga energii elektrycznej na wytworzenie pola elektrycznego, w którym następuje ruch jonów, umożliwiając ich usunięcie z wody. Również w przypadku elektrodializy zużycie energii jest uzależnione od zasolenia surowej wody. Według danych literaturowych, w przypadku odwróconej osmozy odsolenie 1 m³ wody morskiej to zużycie energii rzędu 25 kWh/m³, gdy przy elektrodializie zużycie energii mieści się w przedziale 1,2-2,5 kWh/m³ (napędzanie pomp) oraz 1 kW energii na każdy kilogram usuniętej soli [18, 20]. Porównanie kosztów odsalania różnymi metodami przedstawiono na rys. 1.2.



Rys. 1.2. Porównanie kosztów odsalania różnymi metodami [19]

O całkowitych kosztach odsalania, oprócz zużycia energii, decydują także: koszt membran (związany m.in. z częstotliwością ich wymiany) lub wymienniczy jonowych (gdzie większość kosztów wynika z potrzeby ich regeneracji), konieczność wstępnego uzdatniania wody przed odsalaniem i stopień rozbudowania systemu wstępnego oczyszczania, oraz konieczność dodatkowego uzdatniania wody po procesie (np. korekty pH, dezynfekcji). O wyborze techniki odsalania poza względami ekonomicznymi decydują również uzyskiwane efekty – nie tylko stopień odsolenia, ale również stopień odzysku wody (wydajność instalacji odsalania), wielkość, skład i stężenie powstających strumieni odpadowych oraz koszty ich zagospodarowania [18].

Należąca do grupy technik dialitycznych elektrodializa konkuruje w obszarze odsalania bezpośrednio z dwiema technikami: klasyczną wymianą jonową oraz odwróconą osmozą (jak wspomniano, wykorzystanie procesów termicznych z uwagi na wysoką energochłonność jest ograniczone do regionów bogatych w tanią energię). Przyjmuje się, że – jeśli chodzi o zużycie energii – metoda elektrodializy jest konkurencyjna wobec odwróconej osmozy i wymiany jonowej przy zasoleniu wody surowej w przedziale $1-10 \text{ g/dm}^3$ – czyli w obszarze stężeń charakterystycznym dla wód słonawych. Z uwagi na wielkość zużycia energii odwrócona osmoza wykorzystywana jest przede wszystkim w przypadku odsalania wód o zasoleniu przekraczającym 10 g/dm^3 , natomiast wymiana jonowa – przy stężeniu soli w wodzie surowej poniżej 1 g/dm^3 [20, 21].

Przy bardzo niskich stężeniach soli elektrodializa musi być prowadzona przy niskich gęstościach prądu i często staje się nieekonomiczna z powodu dużych wymaganych powierzchni membran – wtedy znacznie bardziej efektywnym procesem jest wymiana jonowa. Przewaga elektrodializy nad wymianą jonową w procesach odsalania wynika przede wszystkim z wysokiego stopnia odzysku wody i niskiego udziału strumienia odpadowego. W przypadku wymiany jonowej dochodzą także trudności z ekologicznie obojętnym zagospodarowaniem strumieni poregeneracyjnych oraz wysokie koszty chemikaliów używanych na regenerację jonitów [21].

W przypadku wody o zasoleniu powyżej 1-1,2‰ korzystniej jest stosować odwróconą osmozę niż konwencjonalną elektrodializę. Przy wysokich stężeniach soli w wodzie elektrodializa staje się często nieopłacalna również w porównaniu z tradycyjną ewaporacją (w odniesieniu do sprawności prądowej i wysokiego zużycia energii). W literaturze można jednak znaleźć informacje o próbach elektrodialitycznego odsalania wód podziemnych o stężeniu substancji rozpuszczonych na poziomie 36 g/dm^3 [21] – odpowiadającym średniemu zasoleniu mórz.

Istnieje kilka czynników, które dają procesowi elektrodializy przewagę nad odsalaniem techniką odwróconej osmozy [18, 21]:

- Znacznie wyższy stopień odzysku wody uzyskiwany w procesie elektrodializy i elektrodializy odwracalnej, który wynosi zwykle 80-90%, gdy standardowo proces odwróconej osmozy zapewnia odzysk wody na poziomie 65-75%;
- Dzięki wyższej mechanicznej, termicznej i chemicznej stabilności membran do elektrodializy/elektrodializy odwracalnej, odsalanie można prowadzić przy wyższych wartościach pH, temperatury (do 50-70°C) i obecności w wodzie utleniaczy (zwłaszcza wolnego chloru, którego dopuszczalne stężenie w wodzie odsalanej metodą elektrodializy może wynosić nawet 1 mg/dm³). Z powodu mniejszej wrażliwości na wiele czynników membrany elektrodialityczne wykazują wyższą żywotność i ich wymiana konieczna jest co 7-10 lat. W przypadku procesu odwróconej osmozy długość życia membran mieści się zwykle w przedziale 5-7 lat;
- Z uwagi na arkuszową konstrukcję stosu do elektrodializy, istnieje możliwość ręcznego czyszczenia poszczególnych membran bez niebezpieczeństwa ich uszkodzenia czy pogorszenia właściwości. W przypadku komercyjnych modułów spiralnych lub z włókien kapilarnych wykorzystywanych w procesie odwróconej osmozy takiej możliwości nie ma. Dodatkowo, z uwagi na wysoką chemiczną odporność membran do elektrodializy ich czyszczenie można prowadzić roztworami kwasów i zasad, gdy do czyszczenia wrażliwych membran do odwróconej osmozy wymagane są specjalne, bardziej kosztowne substancje myjące;
- Znacznie mniejsze wymagania odnośnie jakości wody surowej, związane z niższą podatnością membran elektrodialitycznych na *fouling*, czyli blokowanie wskutek zanieczyszczenia substancjami organicznymi bądź nieorganicznymi (systemy elektrodializy odwracalnej pracują przy wartości SDI (*Silt Density Index*) na poziomie 12, gdy w przypadku odwróconej osmozy wymagane jest obniżenie tego indeksu do około 3). Skutkuje to mniej rozbudowanym układem wstępnego oczyszczania wody, niższymi nakładami kosztów na przygotowanie surowca do odsalania oraz niższymi kosztami chemikaliów stosowanych w czasie procesu – zwłaszcza w przypadku elektrodializy odwracalnej (w przypadku odwróconej osmozy koszt wstępnego przygotowania wody może stanowić nawet 50% wszystkich kosztów eksploatacyjnych i, poza standardową filtracją, obejmuje zwykle dodatkowe procesy: koagulację, sorpcję na węglu aktywnym, filtrację przez elementy porowate).

Elektrodializa jest również procesem o wyższym potencjale, jeśli chodzi o możliwość odsalania wody w małych kompaktowych instalacjach – do zaopatrywania w wodę do picia niewielkich lokalnych społeczności w odległych rejonach świata (Azja, Afryka, Ameryka Południowa). Wynika to z braku konieczności stosowania pomp wysokociśnieniowych, z możliwości samodzielnej regulacji (przez odbiorcę) jakości produktu, z mniejszej wrażliwości instalacji na nieodpowiednią jakość odsalanej wody, z niższych kosztów inwestycyjnych, a często również eksploatacyjnych. Badania podają, że w przypadku „domowych” instalacji do elektrodializy i odwróconej osmozy jednostkowy koszt odsalania wynosi odpowiednio 0,022 i 0,13 USD [18].

Nie należy jednakże zapominać, że w przypadku odsalania wody przeznaczonej do bezpośredniego spożycia przez ludzi, niewskazana jest jej głęboka demineralizacja. Woda taka nie zawiera bowiem (lub zawiera śladowe – niewystarczające) ilości makro- i mikroelementów, takich jak np. żelazo czy wapń, które są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów zwierzęcych. Jest to szczególnie istotne w przypadku wspomnianych domowych filtrów wykorzystujących proces odwróconej osmozy, usuwających 90-95% wszystkich obecnych w wodzie substancji. Stosowanie takich filtrów powinno być połączone z procesem remineralizacji, w kontrolowany sposób wzbogacającym ponownie wodę w niezbędne dla zdrowia człowieka składniki.

1.3. Elektrodializa w odsalaniu wody

Odsalanie stanowi obecnie najważniejszą komercyjną aplikację elektrodializy, choć proces jest również szeroko wykorzystywany w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i chemicznym, galwanotechnicznym (mycie metali) i elektronicznym (mycie komponentów nieprzewodzących), jak również w biotechnologii, oczyszczaniu ścieków i uzdatnianiu wody [21, 22].

Wydajność pracujących obecnie na świecie elektrodialitycznych instalacji do produkcji wody do picia z wody słonawej przekracza 10^6 m³/d (przy czym większość stacji pracuje w trybie elektrodializy odwracalnej) [22]. Działające na całym świecie stacje do odsalania wody metodą elektrodializy różnią się znacznie wydajnością. Mniejsze moduły zestawiane z „kontenerowych” jednostek – o wydajności 50-300 m³/d – często są wykorzystywane do zaopatrywania w wodę odizolowanych hoteli, małych wysp czy grup ludzi w ośrodkach zlokalizowanych na terenach pustynnych. Większe instalacje o wydajności 10 000-30 000 m³/d są wykorzystywane do zasilania miejskich sieci wodociągowych lub zakładów przemysłowych. Bardzo wiele instalacji do elektrodializy pracuje w Chinach, Japonii, USA, Indiach, a także w Europie (np. we Włoszech, w zakładach Fiata, działa największa na świecie instalacja do elektrodialitycznego odsalania wód

slonawych, o wydajności 14 400 m³/d), prowadząc odsalanie wód podziemnych, kopalnianych i powierzchniowych [22-31].

Oprócz wykorzystania procesu do odsalania wód slonawych na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę do picia, elektrodializa jest również szeroko stosowana w przypadku odsalania realizowanego w innym celu – produkcji wody przemysłowej [21-22, 31-36], wstępnego zateżania soli [22, 37-38] oraz na potrzeby nawadniania gruntów.

Główne obszary wykorzystania elektrodializy w przygotowywaniu wody na cele przemysłowe obejmują:

- wstępną demineralizację wody przeznaczonej do zasilania kotłów;
- odsalanie wody chłodniczej przed jej powtórny wykorzystaniem;
- odsalanie strumieni procesowych na potrzeby produkcji chemicznej, farmaceutycznej, w przemyśle elektronicznym i jądrowym;
- odsalanie zanieczyszczonych wód przemysłowych przed ich powtórny wykorzystaniem.

W zależności od przyszłego zastosowania, woda produkowana na potrzeby przemysłowe musi spełniać odpowiednie kryteria jakościowe. Ilości wody zużywane w procesach przemysłowych są znaczne, ekonomiczne sposoby jej odsalania mają więc szczególne znaczenie. W produkcji wody na potrzeby przemysłowe tradycyjnie wykorzystywane metody (strącanie, filtracja oraz wymiana jonowa) są obecnie coraz częściej zastępowane bądź uzupełniane technikami membranowymi – mikrofiltracją, odwróconą osmozą oraz elektrodializą.

Uzyskanie niezbędnego wysokiego stopnia dejonizacji wody przeznaczonej np. na cele kotłowe często wymaga wielostopniowej wymiany jonowej. Koszty dejonizacji zależą od szeregu czynników, takich jak skład wody surowej i jego zmienność, wymagany stopień dejonizacji oraz praca układu wymiany jonowej. Najbardziej znaczące koszty związane są zawsze z regeneracją złóż jonitowych. W przypadku wstępnej demineralizacji wody surowej metodą elektrodializy (przed wymianą jonową), koszty regeneracji jonitów można znacząco zredukować (zmniejszyć ilość zużywanych chemikaliów i objętość roztworów powstających po regeneracji). Wstępna demineralizacja wody metodą elektrodializy pozwala także wydłużyć cykl pracy złóż jonitowych, a także zapewnia stabilną ich pracę przez gwarancję stałości składu wody dopływającej na jonity, niezależnie od jakości surowca. Ponadto uzyskuje się zwiększenie wydajności instalacji oraz zmniejszenie jej gabarytów (w porównaniu z samą wymianą jonową). Elektrodializa odwracalna jest też jednym z etapów trójmembranowego systemu demineralizacji wody na potrzeby elektrowni atomowych.

Inne przykłady wykorzystania elektrodializy w odsalaniu wody na cele przemysłowe to recykling wód chłodniczych, a także recykling wody odpadowej z produkcji ropy naftowej. W tym ostatnim przypadku, wypompowywana z gruntu wraz z ropą woda jest twarda i zawiera zwykle duże ilości soli (5-10 g/dm³), toteż musi zostać zmiękczona, aby można było wykorzystać ją do zasilania kotłów parowych. Zwykle robi się to w konwencjonalnym jedno- lub dwustopniowym wymienniku jonowym. Wykorzystanie elektrodializy jako wstępnego procesu odsalania przed zmiękczaniem na jonitach pozwala na znaczną redukcję kosztów.

W odsalaniu strumieni przemysłowych – w celu uniknięcia nadmiernego zrzutu soli do oczyszczalni ścieków lub odbiorników – również jest wykorzystywany proces elektrodializy.

Elektrodializę często wykorzystuje się do zateżnienia NaCl obecnego w wodzie morskiej, w procesie wytwarzania soli stołowej. Elektrodializa zapewnia znaczne oszczędności energii i wyższy stopień czystości soli (dzięki wykorzystywaniu monoselektywnych membran jonowymiennych). W Japonii w ten sposób produkowana jest praktycznie cała dostępna na rynku sól stołowa. Działa tam wiele instalacji do elektrodializy, które dostarczają od 20 000 do 200 000 ton soli rocznie [22].

Istotną aplikacją elektrodializy z obszaru odsalania jest także zateżnienie i odzyskiwanie elektrolitów z solanki powstającej podczas odsalania wody słonawej metodą odwróconej osmozy. Zagospodarowanie solanki stanowi poważny problem ekologiczny. Zwykle zrzuca się ją do morza lub prowadzi jej odparowanie, co jednak jest kosztowne. Proces elektrodializy można wykorzystać do zateżenia koncentratu z 0,2-2% do około 20% zawartości soli, co znacznie zmniejsza objętość strumieni odpadowych i obniża koszty ich zagospodarowania [37].

1.4. Sole wapnia i magnezu – problem *scalingu* w czasie elektrodialitycznego odsalania

W przypadku elektrodializy (ale również pozostałych metod odsalania) – istotnym czynnikiem warunkującym prawidłową pracę instalacji jest skład surowca poddawanego odsalaniu. Co prawda w porównaniu z odwróconą osmozą wymagania stawiane wodzie kierowanej do modułu elektrodialitycznego są o wiele mniej rygorystyczne (zwłaszcza w instalacji pracującej w trybie elektrodializy odwracalnej), jednak wstępne przygotowanie wody przed odsalaniem zawsze jest niezbędne, aby uniknąć problemów związanych z *foulingiem i scalingiem* membran bądź ich zatruciem.

Największym problemem w przypadku odsalania wody technikami membranowymi są sole związane z twardością wody i ich potencjał do wytrącania osadów na powierzchni membran [18, 21-22, 39]. W przypadku konwencjonalnej elektrodializy problem jest poważniejszy niż w przypadku elektrodializy odwracalnej, gdzie okresowa zmiana kierunku pola elektrycznego umożliwia rozpuszczenie zdeponowanych osadów i ich usunięcie z układu. Jednak zarówno

w przypadku elektrodializy, jak i elektrodializy odwracalnej stężenie soli wapnia i magnezu (węglanów i siarczanów) musi być odpowiednio niskie, aby zminimalizować ryzyko przekroczenia iloczynu rozpuszczalności i wystąpienia *scalingu*. Niezbędny stopień wstępnego usunięcia uciążliwych soli można uzyskać, stosując konwencjonalne zmiękczenie wody na jonitach lub wykorzystując nanofiltrację bądź inne procesy zmiękczenia, które jednak w przypadku wód o podwyższonej twardości stają się kosztowne. Zamiast wstępnego zmiękczenia wody, w czasie konwencjonalnej elektrodializy stosuje się dawkowanie do strumienia koncentratu chemikaliów zmniejszających ryzyko wytrącania się osadów: kwasu, ditlenku węgla, *antyskalantów* (takich jak heksametafosforan sodowy (SHMP), który przeciwdziała wytrącaniu CaSO_4). Ilości stosowanych chemikaliów mogą być znaczne (przykładowo w stacji Ashkelon w Izraelu (odwrócona osmoza) dobowe zużycie kwasu siarkowego wynosi 9,4 t/d, natomiast zapotrzebowanie na SHMP jest na poziomie 1,9 t/d [10]). Konieczność ich dawkowania podnosi koszty odsalania oraz pociąga za sobą konieczność korekty składu wody po procesie. Ryzyko *scalingu* można również ograniczyć, zmniejszając stopień odsolenia lub stopień odzysku wody, choć pogarsza to wskaźniki ekonomiczne procesu. Tym bardziej, że np. w przypadku odsalania wody morskiej o stężeniu chlorków na poziomie 20 g/dm^3 , uzyskanie wody do picia o zawartości chlorków poniżej 250 mg/dm^3 wymaga bardzo głębokiego odsolenia, powyżej 99% [31].

2. Techniki dialityczne

Techniki dialityczne są grupą procesów membranowych wykorzystujących do uzyskania efektu separacji głównie membrany jonowymienne. Do grupy tej należą elektrodializa, dializa Donnana, dializa dyfuzyjna oraz kilka nowych procesów opierających się na membranach jonowymiennych: elektrodializa bipolarna, elektrodejonizacja, elektrochemiczna wymiana jonowa, elektro-elektrodializa i bioreaktory membranowe [22, 40-42].

2.1. Membrany jonowymienne

Membrana definiowana jest jako selektywna bariera oddzielająca dwie fazy, która umożliwia swobodne przenikanie pewnych składników, gdy w tym czasie inne są przez membranę w mniejszym lub większym stopniu zatrzymywane. Membrany można klasyfikować według różnych kryteriów. Jedno z wielu możliwych dzieli membrany na membrany elektrycznie obojętne (wykorzystywane głównie w technikach ciśnieniowych) lub posiadające ładunek (*charged membranes*), czyli tzw. **membrany jonowymienne** [41].

Również w obrębie samych membran jonowymiennych możliwe są dalsze podziały – w zależności od funkcji membrany jako medium separującego, jej struktury wewnętrznej, materiału matrycy, itp.

Najpowszechniejsza klasyfikacja dokonana pod kątem rodzaju grup jonoczynnych wbudowanych w strukturę membran jonowymiennych dzieli je na [22]:

- **membrany kationowymienne**, zawierające wbudowane ujemnie naładowane grupy jonoczynne – zwykle: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, ale także $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PHO}_2^-$, $-\text{AsO}_3^{2-}$, $-\text{SeO}_3^-$. Membrany kationowymienne z założenia przenoszą przez swoją ścianę jedynie kationy. Dodatkowo, w obrębie tej grupy można wyróżnić membrany **monokationoselektywne** cechujące się ograniczoną przepuszczalnością wobec kationów wielowartościowych;

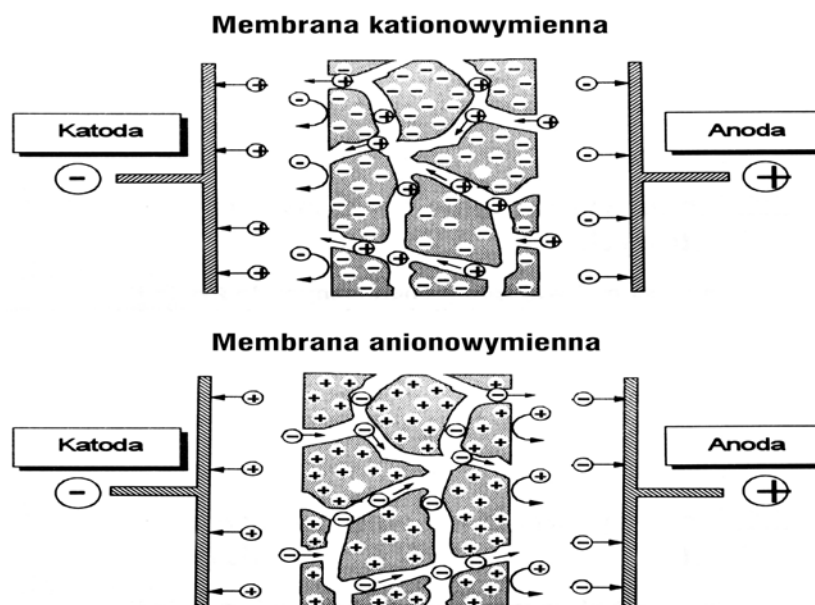
- **membrany anionowymienne**, przepuszczalne jedynie dla anionów i zawierające wbudowane stałe jony o ładunku dodatnim – najczęściej są to grupy $-\text{NR}_3^+$, często również inne: $-\text{NH}_2\text{R}^+$, $-\text{NHR}_2^+$, $-\text{PR}_3^+$, SR_2^+ . Również w przypadku membran anionowymiennych dostępne są membrany selektywne wobec anionów jednowartościowych;

- **amfoteryczne membrany jonowymienne**, w których matrycy znajdują się losowo rozmieszczone zarówno ujemne, jak i dodatnie stałe grupy jonowymienne;

- **membrany bipolarne** składające się ze z laminowanych dwuwarstwowo membrany anionowymiennej i kationowymiennej. Odstęp między nimi tworzy pośrednia warstewka wody (o grubości około 2 nm). W czasie procesu elektrodializy cząsteczki wody ulegają dysocjacji na jony H^+ i OH^- , które przez odpowiednie warstwy membrany są przenoszone do sąsiednich komór, umożliwiając produkcję kwasów i zasad z roztworów odpowiednich soli [41];

- **mozaikowe membrany jonowymienne** złożone z losowo rozmieszczonych w neutralnej matrycy polimerowej makroskopowych skupisk polimerów zawierających ujemne grupy jonoczynne oraz skupisk polimerów z wbudowanymi dodatnimi jonami stałymi.

Praktycznie każda membrana jonowymienna składa się z matrycy polimerowej zawierającej wbudowane stałe grupy jonoczynne o odpowiednim znaku oraz ruchliwe przeciwjony (jony o znaku przeciwnym do ładunku stałych grup), które biorą udział w wymianie jonów pomiędzy rozdzielonymi membraną roztworami. W przypadku membrany kationowymiennej przeciwjonami są kationy, w przypadku membrany anionowymiennej – aniony. Zgodnie z zasadą zwaną **wykluczeniem donnanowskim** [40], stałe grupy jonoczynne wewnątrz membrany uniemożliwiają – na zasadzie elektrostatycznego odpychania – wnikanie z roztworu do wnętrza membrany jonów o takim samym znaku – czyli tzw. współjonów. W fazie membrany swobodnie mogą poruszać się jedynie przeciwjony. Dzięki wykluczaniu współjonów idealna membrana kationowymienna umożliwia transport wyłącznie kationów, gdy idealna membrana anionowymienna stanowi barierę dla kationów i jest przepuszczalna jedynie dla anionów. Rys. 2.1. przedstawia transport jonów w membranach jonowymiennych w czasie elektrodializy.



Rys. 2.1. Transport jonów w obrębie membrany jonowymiennej w czasie elektrodializy [41]

Wykluczanie donnanowskie obowiązuje w pełni tylko przy stosunkowo niskich stężeniach roztworów otaczających membranę. W przypadku wysokich stężeń elektrolitu membrana zaczyna tracić swoją selektywność, i do jej wnętrza wnikają również współjonów, co skutkuje przeniesieniem przez membranę całych cząsteczek soli. Wykluczanie donnanowskie jest skuteczne, gdy stężenie elektrolitu nie przekracza 0,1-0,2 mol/dm³ [42]. Przy stężeniach wyższych zachodzi sorpcja elektrolitu w membranie zależna od wielkości ładunku membrany (im większy ładunek, tym bardziej ograniczona sorpcja i dyfuzja elektrolitu, dzięki efektowi wykluczania donnanowskiego [43]). Wykluczanie donnanowskie współjonów z fazy membrany opisuje równanie 2.1 [44]:

$$C_{CO}^m = \frac{C_{CO}^2}{M_R} \cdot \left[\frac{\gamma_S}{\gamma_S^m} \right]^2 \quad (2.1)$$

gdzie:

C_{CO}^m – stężenie współjonów w membranie, mol/m³

C_{CO} – stężenie współjonów w roztworze zewnętrznym, mol/m³

M_R – stężenie grup jonoczynnych w membranie, mol/m³

γ_S, γ_S^m – współczynniki aktywności soli w roztworze i membranie

W zależności od stopnia dysocjacji grup jonoczynnych wbudowanych w membranę w różnych przedziałach pH, charakter membrany jonowymiennej określa się jako **słabo/silnie zasadowy** (membrany anionowymienne) bądź **słabo/silnie kwasowy** (membrany

kationowymienne). Rodzaj wbudowanych w matrycę grup jonoczynnych oraz ich stężenie ma znaczący wpływ na selektywność i elektryczną oporność membran jonowymiennych.

Drugim parametrem determinującym właściwości membran jonowymiennych jest materiał bazowy, czyli matryca. Materiał matrycy wpływa na mechaniczną, chemiczną i termiczną wytrzymałość membrany. W zależności od rodzaju materiału budującego matrycę membrany jonowymienne można podzielić na [22]:

- membrany zbudowane z polimerów węglowodorowych lub częściowo halogenowanych węglowodorów;
- membrany zbudowane z polimerów perfluorokarbonowych (tetrafluorowęglowych);
- membrany z materiałów nieorganicznych;
- membrany posiadające matrycę z nieorganicznych materiałów jonowymiennych w połączeniu z organicznym polimerem (tzw. membrany hybrydowe).

W przypadku większości dostępnych na rynku membran jonowymiennych matryca zbudowana jest z hydrofobowych polimerów, takich jak polistyren, polietylen czy polisulfon, przestrzennie usieciowanych, co ogranicza podatność polimeru na pęcznienie i uniemożliwia jego rozpuszczalność w wodzie. Stopień usieciowania matrycy polimerowej determinuje również w dużym stopniu chemiczną i termiczną wytrzymałość membrany oraz jej mechaniczne właściwości. Na stopień pęcznienia membrany wpływa także stężenie jonów stałych.

Kolejna klasyfikacja membran jonowymiennych dotyczy ich struktury i metody wytwarzania. Wyróżniamy dwie główne kategorie membran: **membrany homogeniczne** i **heterogeniczne** [22, 40-41]. W homogenicznych membranach jonowymiennych wbudowane grupy jonoczynne są równomiernie rozłożone w obrębie całej matrycy polimerowej. Membrany homogeniczne są wytwarzane na drodze polimeryzacji lub polikondensacji funkcjonalnych monomerów (np. polimeryzacji diwinylobenzenu lub styrenu i ich sulfonowania w przypadku membran kationowymiennych lub aminowania w przypadku membran anionowymiennych). Membrany homogeniczne cechuje wysoka stabilność mechaniczna, mała oporność elektryczna i stopień pęcznienia uzależniony od usieciowania polimeru.

Membrany o strukturze heterogenicznej posiadają wyraźne makroskopowe skupiska polimerów jonowymiennych osadzone w obojętnej matrycy polimerowej z polietylenu, polichloroku winylu czy polikondensatów fenolowych. Membrany te wytwarza się przez rozpuszczenie i wprasowanie suchej żywicy razem z granulatem polimeru lub przez dyspersję żywicy jonowymiennej w roztworze polimeru.

Całkowicie homogeniczne lub makroskopowo heterogeniczne membrany jonowymienne to struktury wyjątkowe. Większość membran wykazuje pewien stopień heterogeniczności na skalę mikroskopową.

Cechy, które powinna posiadać membrana jonowymienna to [41]:

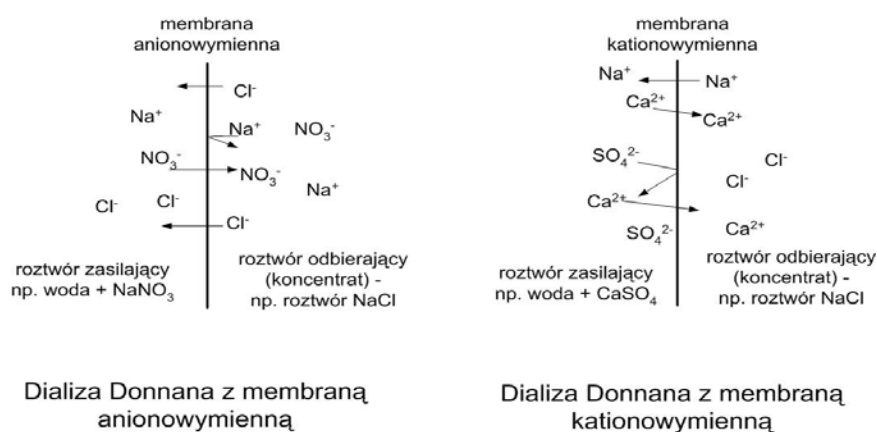
- wysoka selektywność (membrana jonowymienna powinna być przepuszczalna dla przeciwjonów, ale nieprzepuszczalna dla współjonów);
- niska oporność elektryczna;
- dobra wytrzymałość mechaniczna i stabilność struktury (niski stopień pęcznienia lub kurczenia się przy przejściu z roztworów rozcieńczonych do stężonych);
- wysoka stabilność chemiczna (w całym zakresie pH i w obecności czynników utleniających).

Najważniejsze parametry charakteryzujące membrany jonowymienne [22]:

- **zawartość wody w membranie** czyli jej podatność na pęcznienie (określa nie tylko mechaniczne właściwości i stabilność wymiarową membrany, ale wpływa również na jej selektywność, oporność elektryczną i przepuszczalność);
- **właściwości elektrochemiczne** (określające przydatność membrany w różnych procesach), m.in.: gęstość ładunku membrany, oporność elektryczna, selektywność wobec jonów i transport komponentów niejonowych, takich jak woda czy inne neutralne cząsteczki.

2.2. Dializa Donnana

Dializa Donnana to technika membranowa, której siłą napędową jest różnica potencjałów chemicznych roztworów rozdzielonych membraną jonowymienną. Schemat procesu przedstawiono na rys. 2.2.



Rys. 2.2. Schemat ideowy procesu dializy Donnana

Membrana jonowymienna rozdziela tu dwa roztwory, które różnią się zarówno składem, jak też stężeniem – roztwór zasilający (nazywany również nadawą) oraz roztwór odbierający (koncentrat), który jest zwykle roztworem prostej soli lub kwasu o stężeniu od 0,1 do 1 mol/dm³. Stężenie soli w roztworze zasilającym jest znacznie niższe – zwykle od 0,001 do 0,1 mol/dm³ [42]. W wyniku istnienia dużego gradientu potencjałów chemicznych, obecne w roztworze odbierającym aniony lub kationy (zależnie od wykorzystanej membrany) dyfundują do roztworu zasilającego w celu wyrównania stężeń. Aby zachowana została elektroneutralność obu roztworów, wymuszony zostaje równoważny przepływ jonów tego samego znaku w kierunku przeciwnym – z nadawy do koncentratu. Proces wymiany jonów pomiędzy roztworami trwa tak długo, aż ustali się pomiędzy nimi tzw. **równowaga donnanowska** (równanie 2.2).

$$\left(\frac{C_{A,1}}{C_{A,2}} \right)^{\frac{Z_B}{Z_A}} = \frac{C_{B,1}}{C_{B,2}} = K \quad (2.2)$$

gdzie:

$C_{A,1}$, $C_{A,2}$ – stężenie jonu A w roztworze zasilającym i odbierającym;

$C_{B,1}$, $C_{B,2}$ – stężenie jonu B w roztworze zasilającym i odbierającym;

Z_A , Z_B – wartościowość jonów A i B;

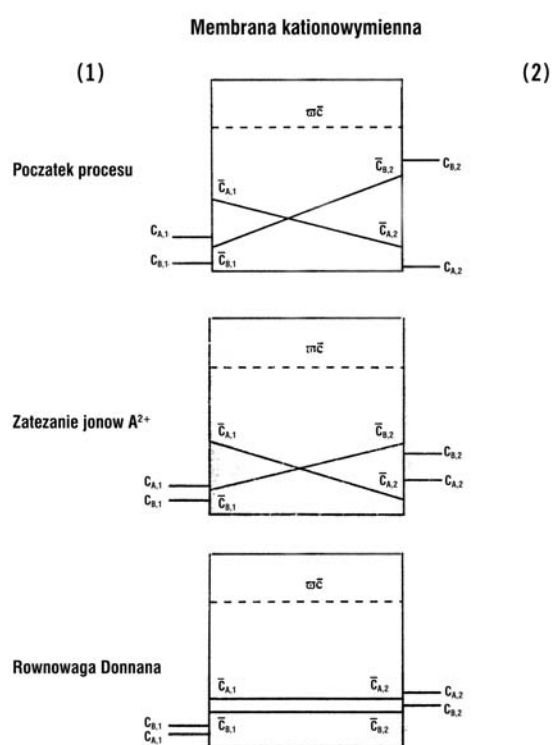
K – stała równowagi charakterystyczna dla danej pary jonów.

Równanie 2.2 opisuje zdolność do zateżnienia jonów, co jest podstawową właściwością dializy Donnana (tzw. *up-hill transport* [42]). Na rys. 2.3 przedstawiono dochodzenie do stanu równowagi układu dwuskładnikowego, gdzie wymianie pomiędzy roztworami ulegają kationy A^{2+} i B^+ . Na początku procesu stężenie jonów B^+ w roztworze odbierającym (2) jest znacznie wyższe niż stężenie jonów A^{2+} w roztworze zasilającym (1). W czasie transportu jonowymiennego jon A^{2+} ulega zateżnieniu, natomiast B^+ – rozcieńczeniu. Równowagowe stężenia obu kationów w roztworze odbierającym są wyższe niż odpowiednie stężenia w roztworze zasilającym, mimo spadku stężenia B^+ . Zateżnienie jonów A^{2+} zachodzi wbrew zewnętrznej różnicy stężeń, ale zgodnie z gradientem stężeń panującym wewnątrz membrany [42].

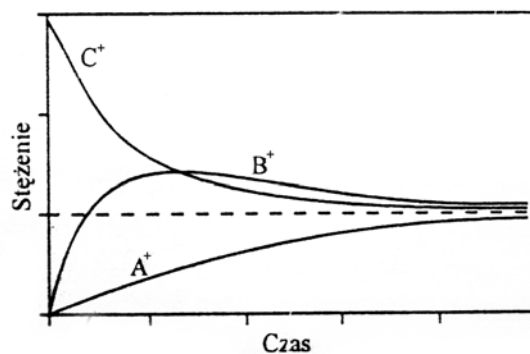
W przypadku roztworów wieloskładnikowych równowaga donnanowska ustala się osobno dla każdego jonu w roztworze. Jeżeli jon w roztworze występuje na różnych stopniach utlenienia lub tworzy kompleksy, stężenia równowagowe ustalają się dla każdej z form jonowych.

W większości przypadków membrany jonowymiennie wykorzystywane w dializie Donnana są **nieselektywne wobec przeciwjonów**. Do wydzielenia składników o pojedynczym ładunku można co prawda wykorzystać membrany monoaniono- lub monokationoselektywne,

obserwowany jest również – charakterystyczny dla membran jonowymiennych – preferencyjny transport jonów o wyższej wartościowości (związany z ich wyższym powinowactwem do stałych grup jonoczynnych membrany), jednak w obrębie grupy jonów o jednakowej wartościowości proces nie jest selektywny – wszystkie jony o tej samej wartości ładunku są usuwane w podobnym stopniu, co wynika z teorii równowag. Szybkość transportu poszczególnych jonów może różnić się natomiast znacznie, co związane jest z różną mobilnością jonów, zależną od ich wielkości, ładunku i aktywności. Strumienie jonów zależą w znacznej mierze od ich współczynników dyfuzji – jony charakteryzujące się mniejszym współczynnikiem dyfuzji zateżane są wolniej niż „szybsze” jony o tym samym znaku.



Rys. 2.3. Profile stężeniowe w czasie dializy Donnana z membraną kationowymienną [42]



Rys. 2.4. Akumulacja jonów w fazie odbierającej w układzie wieloskładnikowym [42]

Ta właściwość pozwala uzyskać pewne zróżnicowanie stężeń jonów o tym samym ładunku w roztworze zasilającym. Na rys. 2.4 przedstawiono krzywe akumulacji jonów w roztworze odbierającym w układzie wieloskładnikowym. Można zauważyć, że w czasie procesu, stężenie kationu B^+ narasta bardzo szybko, po czym – od momentu osiągnięcia stężenia równowagowego – ponownie ulega obniżeniu. Jest to wynik znacznej różnicy współczynników dyfuzji kationów B^+ i A^+ . Układ najpierw dąży do równowagi pomiędzy „szybkim” jonem B^+ i jonem napędowym C^+ . Dopiero po zateżeniu jonów B^+ w koncentracji, stężenia obydwu jonów stają się siłą napędową transportu jonów A^+ . Stężenie tych jonów w koncentracji narasta stopniowo, a to powoduje, że stężenia wszystkich jonów, w tym również samych A^+ , osiągają po dłuższym czasie stan równowagi [42].

Obecnie na rynku dostępne są także specjalnie preparowane membrany o podwyższonej selektywności np. wobec azotanów. W miarę opracowywania nowych membran jest więc szansa na selektywną wymianę jonów. Brak selektywności dializy Donnana wobec jonów o tym samym ładunku można także zniwelować przez dodatek do roztworu odbierającego lub zasilającego odpowiedniego, selektywnie działającego, czynnika kompleksującego lub strącającego dany jon [42, 45]. Ponieważ tylko jon w stanie „wolnym” bierze udział w wyrównywaniu potencjałów chemicznych roztworów rozdzielonych membraną, wiązanie go w postaci kompleksu sprawia, że wciąż istnieje wysoka wartość siły napędowej wobec tego jonu, gdy inne jony tego samego znaku – które nie są kompleksowane – szybko osiągają stężenie równowagowe. Dodanie czynnika kompleksującego zmieniającego ładunek pozwala przesunąć równowagę donnanowską i zateżać jony w roztworze odbierającym – stężenie sumaryczne „wolnego” jonu i kompleksu może wtedy znacznie przewyższać stężenia uzyskiwane bez użycia czynnika kompleksującego [42].

Potencjalne problemy w czasie dializy Donnana

Poza ograniczoną selektywnością wobec przeciwnionów, głównym problemem związanym z dializą Donnana jest tzw. **przeciek soli** (*salt leakage*). Zjawisko to polega na sorpcji elektrolitu z koncentratu do wnętrza membrany i jego przenikaniu na drugą stronę, do nadawy. Związane jest ono z utratą przez membranę jonowymienną nieprzepuszczalności wobec współjonów w wyniku dużego stężenia roztworów otaczających membranę (załamaniem wykluczania donnanowskiego). Dyfuzja elektrolitu z koncentratu do nadawy zwiększa jej zasolenie i obniża efektywność siły napędowej procesu, ponieważ powoduje zrównywanie się stężeń obu roztworów [42]. O intensywności przecieku soli decyduje przede wszystkim stężenie roztworów otaczających membranę – w praktyce stężenie koncentratu, które jest znacznie wyższe niż stężenie nadawy – oraz charakterystyka wykorzystywanych membran jonowymiennych. Membrany cechuje różna podatność na przeciek soli, wynikająca przede wszystkim z odmiennej

struktury wewnętrznej – silniejsze wewnętrzne usieciowanie membrany utrudnia wnikanie do jej wnętrza współjonów, a w efekcie ogranicza przeciek elektrolitu.

Niekorzystnym zjawiskiem towarzyszącym często dializie Donnana jest **osmoza**. Woda jest transportowana przez membranę z roztworu zasilającego do koncentratu, obniżając jego stężenie i zwiększając objętość. Choć szybkość osmozy jest niewielka, to z uwagi na niewielkie strumienie roztworów rozdzielonych membraną, w czasie procesu może dochodzić do znaczącego rozcieńczenia koncentratu. Zjawisko osmozy jest – oprócz sorpcji i dyfuzji elektrolitu – drugim czynnikiem ograniczającym możliwe do uzyskania stężenia równowagowe wymienianych jonów i obniżającym skuteczność ich wymiany [46]. Transport wody w wyniku osmozy jest proporcjonalny do siły jonowej istniejącej między roztworami rozdzielonymi membraną [47].

Czynniki decydujące o przebiegu i efektywności dializy Donnana

Dializa Donnana prowadzona jest w sposób bardzo zbliżony do procesu elektrodializy (opisanego w dalszej części rozdziału), z tą różnicą, że brak tu zewnętrznej siły napędowej i wymiana jonów między roztworami jest jedynie wynikiem istniejącego gradientu potencjałów chemicznych. Decyduje to o prostocie konstrukcji modułu do dializy Donnana, który złożony jest z naprzemiennie ułożonych membran jonowymiennych rozdzielonych przekładkami. W zależności od rodzaju zastosowanych membran jonowymiennych proces pozwala na wymianę pomiędzy rozdzielonymi membraną roztworami anionów bądź kationów. Przepływ strumieni biorących udział w procesie może być – podobnie jak w przypadku elektrodializy – współprądowy lub przeciwproudowy, a prędkość przepływu obu strumieni przez komory można ustalić na jednakowym poziomie lub można ją zróżnicować, w zależności od konstrukcji stosu i konkretnej aplikacji procesu. Proces dializy Donnana – podobnie jak elektrodializę – możemy prowadzić w układzie okresowym, ciągłym lub sposobem pośrednim.

Prosta konstrukcja stosu membranowego i niskie koszty procesu (na które składają się zużycie energii związane z pompowaniem strumienia zasilającego i odbierającego oraz koszty przygotowania roztworu koncentratu, którym zwykle jest NaCl lub roztwór jednowartościowego kwasu) stanowią o atrakcyjności dializy Donnana jako metody zapewniającej modyfikację składu jonowego domieszek wody.

O efektywności transportu jonów w dializie Donnana decyduje przede wszystkim koncentrat wykorzystany w procesie. Jego siła jonowa musi być znacznie większa niż siła jonowa roztworu zasilającego (przynajmniej o dwa rzędy wielkości), jednak nie nadmiernie wysoka, gdyż intensyfikuje to sorpcję i dyfuzję elektrolitu. Elektrolit powinien być tak dobrany, aby minimalizować powiązania pomiędzy stałymi grupami jonoczynnymi membrany i jonami napędowymi – korzystniejsze jest w tym przypadku stosowanie jako jonów napędowych jonów

jednowartościowych. Dzięki temu uzyskuje się wyższe strumienie jonów, ponieważ jony jednowartościowe łatwiej przemieszczają się wewnątrz membrany niż jony dwuwartościowe, silniej oddziałujące z grupami jonoczynnymi membrany. Ponadto, wyższe powinowactwo wielowartościowych jonów do grup jonoczynnych membrany powoduje częściową jej neutralizację, zwiększając intensywność dyfuzji soli z koncentratu [48]).

Kolejnym istotnym czynnikiem decydującym o efektach dializy Donnana jest rodzaj i właściwości membrany jonowymiennej – przede wszystkim jej pojemność jonowymienna i stopień wewnętrznego usieciowania, a także ewentualna selektywność wobec przeciwjonów. Typowe membrany dialityczne cechują się słabym wewnętrznym usieciowaniem (wysoką zawartością wody) i dużą pojemnością jonowymienną, co zapewnia wyższe wartości strumieni jonowych, przyspieszając tym samym osiągnięcie stężeń równowagowych wymienianych jonów (choć równocześnie oznacza zwykle większą intensywność przecieku soli). Znaczenie mają także warunki hydrodynamiczne procesu. Jeśli prędkość przepływu strumieni jest zbyt niska, wówczas zwiększa się intensywność osmozy. Jeśli natomiast prędkość jest nadmierna, wówczas uzyskiwany stopień wymiany jonów w czasie jednego przejścia roztworów przez moduł jest niezadowolający [49].

Aplikacje dializy Donnana

Dializa Donnana, która opiera się na ogłoszonej w 1911 roku teorii równowagi membranowej Donnana [46], została po raz pierwszy opisana w 1967 roku przez Wallace'a jako proces pozwalający na zateżnienie jonów uranowych i lantanowych oraz separację jonów strontu od roztworu azotanu sodu [47]. Przez długi czas dializa Donnana nie wzbudzała jednak większego zainteresowania z uwagi na powolną kinetykę i niewielkie strumienie jonowe, co wiązało się z długimi czasami potrzebnymi na osiągnięcie stężeń równowagowych. Wraz z pojawieniem się na rynku membran nowej generacji, zapewniających wyższe strumienie, dializa Donnana ponownie zyskała na znaczeniu, jako tania i prosta w eksploatacji alternatywa dla innych technik zapewniających efekt wymiany jonów, szczególnie w przypadku roztworów zawierających niewielkie ich stężenia, a także wtedy, gdy ma się do czynienia z niskowartościowymi, ale uciążliwymi jonami (np. odpadami radioaktywnymi).

Dializa Donnana jest procesem, którego mechanizmy zostały dość dobrze poznane i opisane w literaturze. Wiele publikacji opisuje zarówno przebieg wymiany jonów w czasie dializy Donnana, jak też wpływ na efekty procesu czynników takich jak wartościowość jonów, rodzaj membrany czy rodzaj i stężenie koncentratu. Szereg prac dotyczy również teoretycznych równań i modelowania procesu [50-58].

Dializa Donnana to technika wykorzystywana obecnie przede wszystkim do odzyskiwania, usuwania lub zateżania jonów z roztworów o małym lub bardzo małym stężeniu. Często okazuje się przydatna w przypadku niskich zakresów stężeń, gdzie inne techniki stają się nieekonomiczne [42].

Jednym z najważniejszych, najdokładniej poznanych obszarów wykorzystania dializy Donnana jest usuwanie szkodliwych anionów z wody do picia – np. fluorków oraz azotanów [59-62]. Wykorzystanie procesu do usuwania azotanów z wody z Montpellier pozwoliło obniżyć stężenie NO_3^- z 81-90 mg/dm³ do wartości niższej niż dopuszczalna w wodzie do picia. Aniony te zostały wymienione na chlorki, których dopuszczalne stężenie w wodzie do picia jest pięciokrotnie wyższe. Również badania nad wymianą fluorków wykazały wysoką skuteczność dializy Donnana. Zbadano przebieg procesu przy wykorzystaniu różnych membran anionowymiennych i różnych parametrów procesowych. Każdorazowo udawało się obniżyć stężenie fluorków poniżej wartości dopuszczalnej w wodzie do picia, choć obserwowano różnice w wielkości strumieni i selektywności procesu w przypadku różnych membran. Podjęto również próby kompleksowania usuwanych fluorków w koncentracji z wykorzystaniem jonów glinu (III), co poprawiało skuteczność usuwania jonów F^- .

Drugim istotnym obszarem aplikacji procesu jest prekoncentracja lub wzbogacanie metali (zwykle metali ciężkich) bądź ich usuwanie z wody i ścieków – np. jonów Ag^+ i Zn^{2+} , Cu^{2+} , Au^+ i Ag^+ , Ni^{2+} i Co^{2+} [42, 47, 63-68]. W literaturze opisano skuteczny rozdział w procesie dializy Donnana kationów Ag^+ i Zn^{2+} przy wykorzystaniu monokationoselektywnej membrany Neosepta CMS [47]. Zbadany został przebieg dializy Donnana roztworów zawierających cyjanki oraz jony Cu^{2+} , Au^+ i Ag^+ przy wykorzystaniu pięciu dostępnych na rynku membran anionowymiennych. Autorzy podają, że proces okazał się skuteczną techniką rozdziału i może stanowić interesującą alternatywę dla konwencjonalnej wymiany jonowej [63].

Prowadzono również badania nad odzyskiwaniem kationów w dializie Donnana [63, 65, 68] – w literaturze opisano m.in. możliwość odzyskiwania metali z wykorzystaniem do dializy Donnana membran i tkanin jonowymiennych [63]. Ich wykorzystanie pozwoliło na ograniczenie intensywności osmozy i poprawę efektywności wymiany i zateżania srebra i miedzi w porównaniu z klasyczną dializą Donnana.

Oprócz wymiany jonów nieorganicznych dializa Donnana może być również wykorzystana do separacji jonów organicznych, takich jak aminokwasy – amfolity, które w zależności od pH posiadają ładunek dodatni bądź ujemny. W literaturze można znaleźć wyniki badań dializy Donnana z membraną anionowymienną dla dużego zakresu stężeń roztworu zasilającego zawierającego różne aminokwasy [69].

Interesujące możliwości stwarza wykorzystanie dializy Donnana do odzyskiwania kationów glinu z osadów pokoagulacyjnych pochodzących ze stacji uzdatniania wody [70-71]. Badania podają, że wykorzystanie kationowymiennych homogenicznych membran Nafion 117 i heterogenicznych membran Ionac 3470 pozwoliło na zateżenie jonów Al^{3+} do poziomu przekraczającego $4\ 500\ mg/dm^3$ – odpowiada to 80-procentowemu odzyskowi koagulantu o wysokiej czystości. Dodatkowo, ponieważ siłą napędową procesu jest gradient potencjałów elektrochemicznych, wysoka mętność oraz zawartość naturalnej materii organicznej w uzdatnianej wodzie i osadach po koagulacji nie wpływają na skuteczność odzyskiwania glinu i nie powodują *foulingu* membran.

Dializa Donnana stosowana jest także w analityce roztworów o stężeniach granicznie małych, do zateżania anionów i kationów [42, 72]. Zateżenie bardzo rozcieńczonych roztworów pozwala przekroczyć próg wykrywalności wielu metod analitycznych (np. w przypadku oznaczania stężenia cyjanków w wodzie lub ściekach metodą chromatografii gazowej). Dzięki temu, że membrany jonowymiennie pozwalają na zatrzymanie obojętnych substancji organicznych, jonów organicznych o dużej masie cząsteczkowej, związków kompleksujących, substancji powierzchniowo czynnych, aktywnych substancji organicznych i innych związków przeszkadzających w oznaczaniu jonów, dializa Donnana wykorzystywana jest często w przygotowywaniu próbek do analizy metodami polarograficznymi, voltametrycznymi, potencjometrycznymi i spektrometrii atomowej [42].

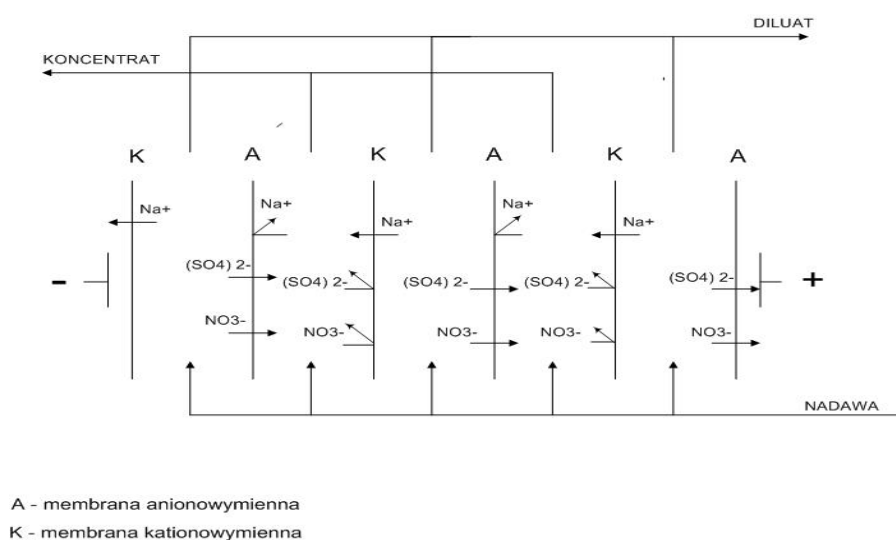
Dializa Donnana może być również wykorzystywana w kombinacji z innymi procesami – np. w układzie łączącym dwie membrany kationowymiennie i ciekłą membranę z przenośnikiem, który umożliwia selektywne usuwanie jonów np. cynku i ich zateżanie bez użycia czynników kompleksujących w fazie wodnej, lub w układzie wykorzystującym membranę anionowymienną i membranę kationowymienną, dzięki którym aniony i kationy wymieniane są na jony wodorotlenowe i wodorowe, co pozwala na odsalanie roztworów peptydów [42].

Do tej grupy zastosowań dializy Donnana należy również zaliczyć bioreaktory membranowe (tzw. IEMB) wykorzystywane do denitryfikacji wody do picia [73-77]. Azotany są wymieniane na chlorki w procesie dializy Donnana, a następnie denitryfikowane przez mikroorganizmy osadu czynnego, znajdujące się w komorze koncentratu oddzielonej od nadawy membraną monoanionoselektywną. Choć strumienie azotanów przenoszone przez membranę są znacznie niższe niż w procesach, gdzie przyłożona jest zewnętrzna siła napędowa, np. w elektrodializie, to zaletą procesu jest możliwość jego wykorzystania w przypadku niskich stężeń anionu w wodzie, wtedy gdy elektrodializa – z uwagi na niskie gęstości prądu i duże wymagane powierzchnie membran – przestaje być opłacalna. Według danych literaturowych, skuteczność

usuwania azotanów metodą IEMB sięga 85% i pozwala obniżyć stężenie tych anionów poniżej dopuszczalnego stężenia w wodzie do picia. Dzięki szybkiej denitryfikacji ($33 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) proces pozwala także uniknąć ryzyka powstawania azotynów.

2.3. Elektrodializa

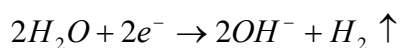
Elektrodializa to proces membranowy, w którym pod wpływem przyłożonego napięcia i wytworzonego stałego pola elektrycznego następuje transport jonów przez membrany jonowymienne pomiędzy dwoma roztworami o różnym stężeniu. Moduł do elektrodializy składa się z szeregu komór tworzonych przez naprzemiennie ułożone membrany aniono- i kationowymienne rozdzielone przekładkami. Całość, tzw. stos membranowy, umieszczony jest pomiędzy dwiema elektrodami. Po podłączeniu elektrod do źródła prądu stałego powstaje pole elektryczne, w którym następuje ruch jonów: aniony przemieszczają się w stronę anody, kationy – w stronę katody. Ideę procesu elektrodializy przedstawiono na rys. 2.5.



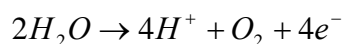
Rys. 2.5. Schemat ideowy procesu elektrodializy

Aniony obecne w strumieniu zasilającym (nadawie) przemieszczają się w polu elektrycznym tak długo, aż napotkają nieprzepuszczalną dla nich membranę kationowymienną, kationy – do momentu dotarcia do membrany anionowymiennej. W efekcie nadawa zostaje rozdzielona na dwa strumienie: rozcieńczony – **diluat**, o obniżonym stężeniu jonów oraz zatężony – **koncentrat**, w którym gromadzą się jony usunięte z nadawy. W wyniku procesu, z co drugiej komory odprowadzany jest roztwór odsolony, z co drugiej natomiast – roztwór zatężony. W dwóch skrajnych komorach elektrodowych, przez które przepływają roztwory elektrodowe, przebiegają reakcje chemiczne, związane z wymianą elektronów między obecnymi w tych komorach jonami a elektrodami:

- na katodzie zachodzi rozkład wody związany z poborem elektronów (redukcja)



- dysocjacja wody na anodzie, która wiąże się z uwalnianiem elektronów (utlenianie)

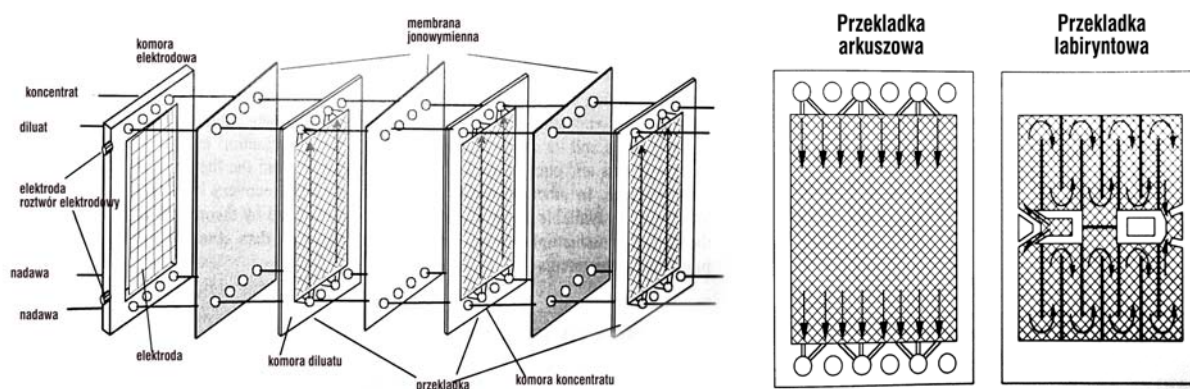


Ze względu na produkty reakcji przebiegających w komorach elektrodowych, strumienie z tych komór powinny być odprowadzane do urządzenia usuwającego powstające gazy (tlen, wodór, czasem chlor – jeśli elektrolitem jest NaCl). W praktyce najczęściej roztworem elektrodowym jest 0,5N Na₂SO₄ [22] bądź sama nadawa poddawana elektrodializie. Roztwór elektrodowy po procesie trafia do strumienia koncentratu i jest zagospodarowywany razem z nim.

Konstrukcja stosu do procesu elektrodializy

Jednostka składająca się z membrany kationowymiennej, komory z diluatem, membrany anionowymiennej i komory z koncentratem oraz dwóch przekładek nazywana jest parą komór.

W typowym elektrodialitycznym stosie membranowym szereg par komór (w dużych instalacjach liczba ta przekracza 200) umieszczony jest w obudowie pomiędzy dwiema elektrodami. Na rys. 2.6 przedstawiono schemat budowy typowego modułu elektrodialitycznego. Rolą obudowy jest, poza uszczelnieniem stosu, właściwa dystrybucja strumieni między odpowiednimi komorami za pomocą systemu otworów.



Rys. 2.6. Konstrukcja stosu do procesu elektrodializy i przekładki stosowane w procesie [22, 41]

Przekładki oddzielające membrany i tworzące razem z nimi komory rozcieńczenia i koncentratu zapewniają przede wszystkim równomierne rozprowadzenie roztworów przy powierzchni membrany i dokładne ich wymieszanie w całej objętości, co pozwala na zmniejszenie intensywności zjawiska polaryzacji stężeniowej oraz intensyfikuje transport jonów do powierzchni membrany [41]. Odpowiednia konstrukcja przekładek zwiększa ponadto turbulencję przepływu cieczy, dzięki czemu możliwe jest bardziej efektywne wykorzystanie

powierzchni membran (zwiększenie przepływu prądu przez jednostkę powierzchni). Powszechnie wykorzystywane są dwa typy przekładek, różniące się zapewnianą prędkością przepływu strumieni (i współczynnikami wnikania masy) oraz powodowanymi stratami ciśnienia: **przekładki arkuszowe** i **przekładki labiryntowe** [22, 41].

Typowe prędkości liniowe przepływu w stosie z przekładkami arkuszowymi (tzw. *sheet-flow system*) to 3-10 cm/s, natomiast w stosie z przekładkami labiryntowymi (*tortuous path flow system*) – od 15 do 50 cm/s. W tym drugim przypadku wyższe są też straty ciśnienia w stosie – od 2 do 3 barów (dla przekładek arkuszowych straty wynoszą 0,5-2 bar), ale dzięki większym prędkościom ograniczona jest depozycja na powierzchni membran substancji koloidalnych i wielkocząsteczkowych, takich jak polielektrolity, kwasy humusowe, surfaktanty czy materia biologiczna [22].

Odległość między rozdzielonymi przekładkami arkuszami membran, czyli grubość komory, powinna być jak najmniejsza, co pozwala utrzymać zużycie energii wynikające z elektrycznej oporności roztworów na jak najniższym poziomie. W przemysłowych elektrodializerach odległość ta wynosi zwykle od 0,3 do 2 mm [22].

Sposoby prowadzenia procesu elektrodializy

Pierwszym komercyjnie zastosowanym układem elektrodializy był **układ o działaniu okresowym** (tzw. *batch ED*). Nadawa jest tu kierowana do elektrodializera i cyrkulowana dopóty, dopóki nie zostanie osiągnięta wymagana jakość diluatu. Wielkość strumienia produktu uzależniona jest od składu nadawy oraz od wymaganego składu diluatu. Recyrkulowany jest także koncentrat, co pozwala zredukować ilość powstających ścieków. Ze względu na rosnące po każdym cyklu stężenie koncentratu, jego strumień musi być rozcieńczany w odpowiednim stopniu wodą surową; ponadto dodawane są do niego odpowiednie substancje chemiczne zapobiegające wytrącaniu osadów CaCO_3 i CaSO_4 .

Kolejnym sposobem prowadzenia elektrodializy jest **system ciągły** (tzw. *continuous ED*). W systemie tym uzdatniana woda przepływa przez stos jednokrotnie, natomiast w celu poprawy efektów procesu często wykorzystuje się kilka stosów połączonych szeregowo. Koncentrat, podobnie jak w systemie okresowym, jest częściowo recyrkulowany, a częściowo uzupełniany wodą surową. Wadą tego trybu pracy elektrodializera jest dość niski stopień odzysku wody, na poziomie 50%. Jeśli wymagane są wyższe stopnie odzysku, proces musi być prowadzony trzecim sposobem – w trybie „**zasilanie i spust**” (*feed and bleed*). Jest to układ pośredni (nazywany również *semi-batch ED*), w którym nadawa przepływa wielokrotnie przez stos (jak w systemie okresowym), jednak jest ona w sposób ciągły zasilana uzdatnianym roztworem, w ilości równej ilości produktu odprowadzanej w jednostce czasu. Zapewnia to praktycznie ustalony w czasie

strumień odbieranego produktu. Koncentrat jest recyrkulowany tak jak w poprzednich układach. System *feed and bleed* zapewnia bardzo wysokie stopnie odzysku wody, a żądane końcowe stężenia koncentratu i produktu mogą być ustalane niezależnie od siebie [22, 41].

W trzech opisanych systemach przepływ jonów następuje tylko w jednym kierunku: aniony przemieszczają się w kierunku anody, kationy – w kierunku katody, przy czym lokalizacja elektrod nie ulega zmianie. Stąd nazwa tego sposobu prowadzenia procesu: **elektrodializa jednokierunkowa** (*ED unidirectional*). Główną niedogodnością związaną z jednokierunkową elektrodializą jest wysoka wrażliwość instalacji na zawartość w wodzie soli wapnia i magnezu i podatność na zjawisko *scalingu* [22]. Elektrodializa jednokierunkowa jest dziś wykorzystywana przede wszystkim w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i w przypadku odzyskiwania wartościowych składników z wody lub ścieków, a także w oczyszczaniu ścieków zawierających substancje toksyczne.

Elektrodializa odwracalna (*electrodialysis reversal, EDR*) stanowi alternatywę dla konwencjonalnego sposobu pracy elektrodializera. Przeciętnie 3-4 razy w ciągu godziny zmieniana jest polaryzacja elektrod: anoda staje się katodą, natomiast katoda – anodą. W związku z tym zmianie ulega układ komór w stosie – komory rozcieńczania stają się komorami koncentratu i vice versa. W efekcie zmiany polaryzacji elektrod przez pewien czas (zwykle kilka-kilkanaście sekund) jakość diluatu nie spełnia wymogów stawianych produktowi. Przepływ prądu (a więc i ruch jonów) w odwrotnym kierunku powoduje natomiast rozpuszczenie wytrąconych osadów oraz usunięcie zgromadzonych na powierzchni membran substancji i pozwala wyeliminować konieczność dozowania chemikaliów lub ograniczyć znacznie ich dawkę. Wadą elektrodializy odwracalnej jest jednak nieunikniona strata części produktu związana z koniecznością odprowadzenia do ścieków pewnej części strumienia po każdej zmianie kierunku pola elektrycznego. W przypadku większości pracujących instalacji do elektrodializy odwracalnej wydajność zakładu spada o około 1-3% [22]. Elektrodializa odwracalna wykorzystywana jest zwykle w odsalaniu wody słonawej lub wód powierzchniowych.

Mechanizmy procesu elektrodializy i parametry procesowe

Transport masy w membranach jonowymiennych i roztworach elektrolitów jest wynikiem istnienia gradientu potencjału elektrycznego oraz różnicy stężeń roztworów rozdzielonych membranami. Stąd też podstawowym równaniem wykorzystywanym do opisu transportu jonów w procesie elektrodializy jest równanie Nernsta-Plancka (równanie 2.3), uwzględniające zarówno dyfuzję, jak i przewodnictwo jonowe [22]:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dC}{dx} - z_i \cdot F \cdot m_i \cdot C_i \cdot \frac{dE}{dx}, \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \quad (2.3)$$

gdzie:

D_i – współczynnik dyfuzji, m^2/s

$\frac{dC}{dx}$ – gradient stężenia po obu stronach membrany jonowymiennej

z_i – wartościowość jonu

F – stała Faradaya, $\text{A} \cdot \text{s}/\text{val}$

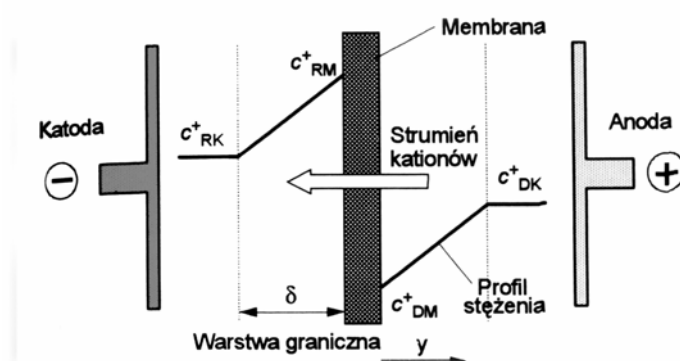
m_i – ruchliwość jonu, $\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

C_i – stężenie jonu w roztworze, mol/m^3

$\frac{dE}{dx}$ – gradient potencjału elektrycznego

Równanie to jest punktem wyjścia w wielu istniejących modelach opisujących pracę elektrodializera w różnych aplikacjach i przy różnych parametrach procesowych [78-80].

W czasie elektrodializy roztwory przepływają przez komory stosu w kierunku prostopadłym do kierunku transportu masy. Transport ten jest zdeterminowany przez migrację i dyfuzję, będącą wynikiem gradientu potencjału elektrycznego i różnicy stężeń pomiędzy diluatem i koncentratem. Gradient stężeń istniejący w warstwie przymembranowej wywołuje dyfuzję w kierunku od roztworu do membrany w diluacie oraz dyfuzję w kierunku od powierzchni membrany do roztworu w komorach koncentratu. Na rys. 2.7 przedstawiono profile stężeniowe obserwowane w czasie elektrodializy w otoczeniu membrany kationowymiennej.



Rys. 2.7. Profile stężeniowe i zjawisko polaryzacji stężeniowej w procesie elektrodializy w otoczeniu membrany kationowymiennej [41]

Migracja jonów przez membrany, wywołana zewnętrzną siłą napędową, jest proporcjonalna do wartości prądu przechodzącego przez parę komór. Dyfuzja jonów i rozpuszczalnika przez

membranę powodowana różnicą stężeń pomiędzy diluatem i koncentratem jest natomiast w większości przypadków stosunkowo mała i wyrażana przez, zawsze mniejszą od jedności, sprawność prądową.

Sila napędowa transportu jonów, czyli gradient potencjału elektrycznego w poprzek komory, nie zmienia się w kierunku pionowym (wzdłuż komory). Natomiast na odcinku od wlotu do wylotu z komory zmienia się stężenie soli – zarówno w koncentracie, jak i w diluacie, stąd też zmianie ulega także oporność roztworów, a w związku z tym i gęstość prądu (czyli natężenie prądu przypadające na jednostkę powierzchni membrany). Gdy zatem roztwory przepływają przez komorę, oporność w koncentracie maleje, a w diluacie – rośnie. Ponadto, na oporność stosu wpływają temperatura, rodzaj jonów obecnych w roztworze oraz stężenie roztworu. Wzrost temperatury oraz stężenia obniża oporność strumieni w komorach, a tym samym oporność stosu. Oporność obniża się także ze wzrostem udziału w ogólnej liczbie anionów i kationów jonów Na^+ oraz Cl^- [22, 41].

O przebiegu i efektach elektrodializy decyduje szereg zmiennych procesowych. Niektóre z nich są określone przez konkretny skład nadawy i wymagania stawiane produktowi. Inne parametry (takie jak liniowa prędkość przepływu, sposób prowadzenia strumieni, wielkość przyłożonego napięcia, gęstość prądu, długość drogi pokonywanej przez roztwory w obrębie komory czy stopnie recyrkulacji strumieni w systemie *feed and bleed*) mogą zmieniać się w szerokim zakresie, w zależności od uwarunkowań technicznych i ekonomicznych aplikacji. Wiele zmiennych procesowych jest przy tym ze sobą wzajemnie powiązanych.

Najważniejsze czynniki decydujące o efektywności i ekonomice elektrodializy to właściwości membran jonowymiennych i ich ułożenie w stosie, sposób przepływu strumieni przez stos (współ- lub przeciwprowodowy) oraz ich prędkości, które wpływają na intensywność polaryzacji stężeniowej, a przez to – na graniczną gęstość prądu. Ta wielkość wpływa z kolei na wymaganą powierzchnię membran.

Polaryzacja stężeniowa i graniczna gęstość prądu [22, 41, 81-84]

Prąd elektryczny przepływający przez komory elektrodializera jest w roztworze transportowany przez aniony i kationy – zgodnie z ich liczbami przenoszenia, które w roztworach wodnych są dla obu rodzajów jonów zbliżone. Natomiast w membranie jonowymiennej prąd przenoszony jest głównie przez przeciwjony, których liczba przenoszenia w fazie membrany jest bliska jedności (gdy liczba przenoszenia współjonów w fazie membrany zbliża się do 0). Efekt separacji w procesie elektrodializy jest wynikiem różnic w liczbach przenoszenia jonów w roztworze i w fazie membrany. Z powodu niższej liczby przenoszenia anionów w roztworze niż w membranie, przy powierzchni membrany anionowymiennej od strony diluatu stężenie

jonów w roztworze maleje. Ilość anionów transportowanych z roztworu do powierzchni membrany anionowymiennej na zasadzie migracji (czyli przenoszenia przez prąd elektryczny) jest mniejsza niż ilość anionów przenoszonych przez tą membranę. Aby zachowana była elektroneutralność w roztworze, także liczba kationów w warstwie przymembranowej zmniejsza się – w wyniku ich migracji w kierunku przeciwnym. Spadek stężenia elektrolitu w roztworze przy powierzchni membrany powoduje powstanie gradientu stężeń pomiędzy powierzchnią membrany a wymieszaną objętością roztworu. To z kolei wywołuje dyfuzyjny transport elektrolitu ku powierzchni membrany. Stan ustalony zostaje osiągnięty wtedy, kiedy transport dyfuzyjny równoważy ubytek jonów z warstwy przymembranowej. Druga strona membrany anionowymiennej ma z kolei kontakt z roztworem koncentratu. Dochodzi tu do akumulacji anionów, ponieważ więcej jonów jest przenoszone przez membranę niż wynoszone z warstwy przymembranowej przez prąd elektryczny w głąb roztworu (z powodu niższych liczb przenoszenia w roztworze niż w membranie). W wyniku wzrostu stężenia jonów przy powierzchni membrany powstaje gradient stężenia soli w roztworze (rosnący ze wzrostem gęstości prądu), który skutkuje dodatkowym dyfuzyjnym strumieniem soli od powierzchni membrany do objętości roztworu. Dzięki intensywnemu mieszaniu roztworów gradienty stężenia, a w związku z tym także strumień dyfuzyjny, są ograniczone do cienkiej warstwy przymembranowej. Zjawisko wyczerpywania się soli przy powierzchni membrany w diluacie i wzrostu stężenia soli przy membranie w koncentracie (zachodzące i dla membran aniono-, i dla kationowymiennych) nazywane jest **polaryzacją stężeniową**.

Zarówno spadek stężenia soli przy powierzchni membrany w komorach diluatu, jak też jego wzrost w komorach koncentratu ma negatywny wpływ na efektywność i ekonomię procesu elektrodializy. Jeśli w wyniku polaryzacji stężeniowej stężenie soli w komorze koncentratu przekracza iloczyn rozpuszczalności dla danego składnika, może dochodzić do wytrącania osadów, co z kolei może prowadzić do wzrostu oporności elektrycznej, a nawet fizycznego uszkodzenia membran. Natomiast jeśli stężenie soli w komorze diluatu przy powierzchni membrany maleje do zera, brakuje tam jonów zdolnych do transportu prądu. Stąd gwałtowny skok napięcia w poprzek warstwy przymembranowej, wzrost zużycia energii i dysocjacja wody w polu elektrycznym. Jej konsekwencją jest spadek sprawności prądowej i gwałtowne wahania pH – wzrost odczynu przy powierzchni membrany anionowymiennej od strony koncentratu i jego spadek przy powierzchni membrany kationowymiennej. Efekt zmiany pH obserwowany jest głównie w otoczeniu membrany anionowymiennej, prawdopodobnie z powodu katalitycznego wpływu trzeciorzędowych grup amoniowych znajdujących się na powierzchni tej membrany. Protony migrujące z powierzchni membrany anionowymiennej są neutralizowane

przez jony OH^- generowane przy powierzchni membrany kationowymiennej, ponieważ jednak więcej wody dysocjuje przy powierzchni membrany anionowymiennej niż kationowymiennej, końcowy obserwowany efekt to spadek wartości pH [22]. W sytuacji, gdy polaryzacja wystąpi na membranie kationowymiennej, pH rośnie w komorze diluatu (odpływ jonów H^+), natomiast spada w komorze koncentratu (rys. 2.7). Ponieważ wzrost odczynu może prowadzić do wytrącania na powierzchni membrany wielowartościowych soli, a spadek odczynu – do uszkodzenia membran, w praktyce dąży się do zapobiegania polaryzacji stężeniowej lub minimalizacji jej skutków – zwłaszcza dysocjacji wody.

Dla danej konstrukcji stosu, charakterystyki nadawy i wymagań stawianych strumieniom po procesie, polaryzację stężeniową można ograniczyć przez zmniejszenie stosowanej gęstości prądu lub zmniejszenie grubości laminarnej warstwy przymembranowej. Grubość tej warstwy jest zdeterminowana przez warunki hydrodynamiczne, które są z kolei funkcją architektury komory i prędkości przepływu strumieni.

Wraz ze spadkiem stężenia nośników prądu przy powierzchni membrany rośnie wartość gęstości prądu. Maksymalna gęstość prądu – osiągana, kiedy stężenie soli przy powierzchni membrany w komorze diluatu sięga zera – nazywana jest **graniczną gęstością prądu**. Graniczny prąd nie może być przekroczony, chyba że oprócz jonów soli dostępne będą inne jony mogące przenosić prąd z odsolonej warstwy przymembranowej komory diluatu. Jest tak wtedy, kiedy zachodzi dysocjacja wody będąca źródłem protonów i jonów wodorotlenowych, które przejmą transport ładunku elektrycznego.

Wartość gęstości granicznej jest w danych warunkach limitowana intensywnością zjawiska polaryzacji stężeniowej i jest funkcją prędkości przepływu cieczy przy powierzchni membrany, temperatury cieczy oraz rodzaju obecnych jonów. Ze względów ekonomicznych elektrodializę należy prowadzić przy jak najwyższej gęstości prądu, jednak nieprzekraczającej gęstości granicznej. Stosowane w praktyce gęstości prądu są na poziomie 70-80% wartości gęstości granicznej [22, 41].

Zużycie energii w procesie elektrodializy

Na zużycie energii w czasie procesu składają się: energia elektryczna niezbędna do przeniesienia przez membrany składników jonowych z jednego roztworu do drugiego, energia pompowania strumieni przez elektrodializer, energia zużywana na reakcje elektrodowe i energia niezbędna do zasilania instrumentów kontrolno-pomiarowych. W zależności od parametrów procesowych dominuje zużycie energii na jedno z dwóch pierwszych zastosowań, wpływając w ten sposób na całkowite koszty energetyczne elektrodializy. W przypadku dużych stosów,

złożonych z więcej niż 200 par komór, zużycie energii na reakcje elektrodowe jest pomijalnie małe. Pominąć można także zapotrzebowanie energii na pracę aparatury kontrolno-pomiarowej. W porównaniu z nakładami energetycznymi na pompowanie strumieni i transport jonów, dwa ostatnie elementy zużywają nie więcej niż 1% całkowitej ilości energii [22].

Sprawność prądowa (wydajność prądu)

Sprawność prądowa określa, jaka część całego prądu przechodzącego przez moduł do elektrodializy może zostać wykorzystana do transportu jonów z nadawy do koncentratu. Ponieważ prąd przechodzący przez stos membranowy nie jest wykorzystywany w całości do zamierzonego transportu jonów, sprawność prądowa zawsze jest <1 (zwykle wynosi 0,8-0,9). Do obniżenia sprawności prądowej może przyczynić się szereg czynników [22, 41]:

- częściowy transport jonów OH^- oraz H^+ pochodzących z dysocjacji wody (zamiast transportu jonów soli);
- transport wody w wyniku osmozy (przepływ wody z komory rozcieńczania do komory zateżnienia);
- transport wody wskutek elektroosmozy (powłoka wodna otaczająca przenoszone jony oraz przepływ lepkościowy);
- dyfuzja wsteczna jonów soli;
- nieidealna selektywność membran (przepływ pewnej ilości współjonów);
- upływy prądu w wyniku fizycznej nieszczelności komór.

Potencjalne problemy w czasie elektrodializy [22, 41, 85-94]

Skutkiem polaryzacji stężeniowej jest spadek szybkości procesu, pogorszenie właściwości separacyjnych membran oraz tworzenie się na ich powierzchni żelu (po przekroczeniu stężenia krytycznego substancji rozpuszczonych), a w ostateczności także – po przekroczeniu stężenia rozpuszczalności – wytrącanie osadów. Intensywna polaryzacja stężeniowa może doprowadzić do *foulingu* lub zatrucia membran, czyli odkładania się na ich powierzchni lub w ich porach substancji ograniczających przepuszczalność membrany.

Fouling membran może być powodowany zarówno przez organiczne substancje posiadające ładunek elektryczny (np. kwasy humusowe, detergenty), jak też związki nieorganiczne (przede wszystkim sole wapnia, magnezu, krzemionkę, wodorotlenki metali – np. żelaza czy manganu – w tym przypadku mówimy o *scalingu*). Zjawisko *foulingu* obniża skuteczność elektrodializy, a na jego intensywność wpływają między innymi: materiał i właściwości membran (ich hydrofilowość/hydrofobowość), temperatura separowanego roztworu, pH, prędkość przepływu i turbulencja, ciśnienie, stężenie roztworów oraz obecność w separowanym roztworze

różnych soli. Parametry te decydują o formie występowania substancji powodujących *fouling*, lepkości roztworu oraz podatności membran na blokowanie.

Wytrącanie we wnętrzu membran jonowymiennych cząstek zawieszonych, krzemionki i soli o niskiej rozpuszczalności (takich jak węglany wapnia czy tlenki żelaza) określa się natomiast jako **zatrucie membran**. Powoduje ono wysokie straty ciśnienia hydrodynamicznego i nierównomierną dystrybucję strumienia w stosie. Kłopotliwe jest zwłaszcza zatrucie membran przez aniony organiczne – dostatecznie małe, aby penetrować do wnętrza membrany, ale o tak niskiej elektromobilności, że praktycznie pozostają one wewnątrz membrany, powodując gwałtowny wzrost jej oporności. Ten rodzaj zatrucia powodują także niektóre detergenty. Ponieważ trudno odwrócić efekty zatrucia membran, należy starać się unikać go, odpowiednio przygotowując nadawę.

Blokowaniu i zatrucianiu membran przeciwdziała się różnymi metodami. Odpowiednia konstrukcja przekładek, zwiększająca turbulencje i prędkość przepływu cieczy przy powierzchni membrany pozwala zapobiegać blokowaniu membran, nie dopuszczając do osadzania się na ich powierzchni różnych związków. Niezwykle istotne jest wstępne przygotowanie roztworu poddawanego elektrodializie, to znaczy usunięcie z niego substancji mogących powodować *fouling* oraz rozwiązanie problemu obecności soli Ca^{2+} oraz Mg^{2+} . Istotne jest również utrzymanie stężenia żelaza i manganu poniżej 0,3 i 0,05 mg/dm³. Woda przed procesem elektrodializy poddawana jest – w zależności od składu – różnym procesom uzdatniania – na przykład strącaniu, flokulacji, wymianie jonowej. Filtracja stosowana jest praktycznie we wszystkich instalacjach do elektrodializy, jednak często konieczne są również dodatkowe procesy, kiedy przykładowo woda zawiera znaczne ilości węglanów czy wodorowęglanów wapnia.

Intensywność blokowania membran ogranicza się także, zapewniając odpowiednie parametry prowadzenia procesu, np. utrzymując optymalną temperaturę roztworów. Okresowe mycie i regeneracja membran roztworami kwasów lub detergentów pozwala częściowo odwrócić skutki *foulingu*. Podejmowane są także próby modyfikacji powierzchni membran jonowymiennych lub ich struktury wewnętrznej w celu zmniejszenia ich podatności na blokowanie. W przypadku elektrodializy odwracalnej podatność na *fouling* jest generalnie mniejsza – depozycji zapobiega zmiana polaryzacji elektrod i kierunku przepływu jonów, powodująca rozpuszczenie wytrąconych na powierzchni membrany osadów i usunięcie osadzonych związków. Znacznie ograniczona jest w tym przypadku procedura przygotowania wody przed elektrodializą, jak również okresowe cykle czyszczenia membran.

Mimo wstępnego przygotowania nadawy, w konwencjonalnej jednokierunkowej elektrodializie do strumieni dawkuje się zwykle chemikalia pełniące rolę inhibitorów *foulingu*.

Dodatek kwasu do strumienia koncentratu pozwala zapobiec wytrącaniu węglanów i wodorowęglanów. Trudniejsza jest kontrola wytrącania siarczanu wapnia. Zakwaszanie nie daje zwykle efektu, i w sytuacji, kiedy stężenie tego związku w nadawie jest wysokie, konieczne staje się zmiękczenie wody przed elektrodializą. Również po procesie konieczne jest poddanie wody pewnym dodatkowym procesom – na przykład chlorowaniu (aby woda była pewna pod względem bakteriologicznym), korekcie odczynu kiedy strumień koncentratu był zakwaszany, itd.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Cel i zakres pracy

Celem pracy było zbadanie możliwości wykorzystania dializy Donnana jako wstępnego procesu przed elektrodialitycznym odsalaniem wody zawierającej podwyższone ilości związków wapnia i magnezu, niepożądanych z uwagi na problem *scalingu*. W ramach badań rozpatrzony został przebieg i efekty dializy Donnana w dwóch wariantach – z membranami aniono- i kationowymiennymi, które pozwoliły na modyfikację składu anionowego lub kationowego wody surowej. Uciążliwe z uwagi na potencjalne wytrącanie osadów w czasie elektrodialitycznego odsalania, aniony (SO_4^{2-} , HCO_3^-) lub kationy (Ca^{2+} , Mg^{2+}) wymieniane były na neutralne jony Cl^- lub Na^+ . Zakres badań dializy Donnana obejmował sprawdzenie przebiegu procesu przy różnych parametrach procesowych oraz z wykorzystaniem różnych membran jonowymiennych dostępnych na rynku. Następnie sprawdzony został wpływ modyfikacji składu roztworu na proces elektrodializy. Badania dializy Donnana i elektrodializy zostały przeprowadzone dla roztworów o niskim zasoleniu (poniżej 1 g/dm^3) i dla roztworów o zasoleniu i składzie symulującym skład wody słonawej (o zasoleniu około 8 g/dm^3). Zbadano również możliwość poprawienia ekonomiki jednego z wariantów układu przez odzyskanie NaCl z koncentratu po dializie Donnana z membraną kationowymienną. W tym celu zastosowano elektrodializę monokationoselektywną.

Szczegółowy program badań:

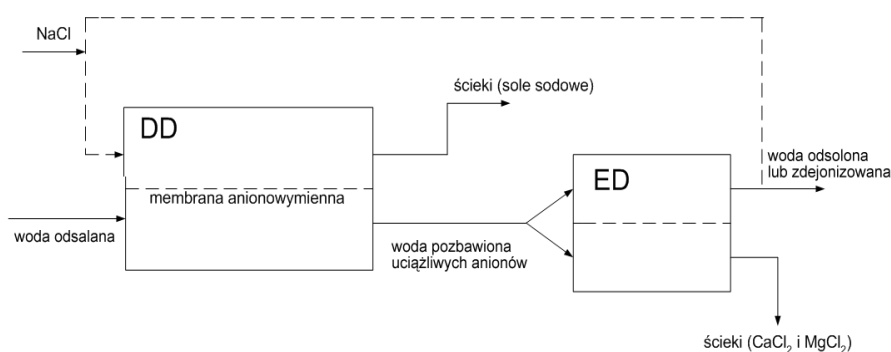
- wyznaczenie wartości parametrów charakteryzujących badane membrany jonowymiennie: pojemności jonowymiennej, zawartości wody, współczynników selektywności wobec przeciwjonów;
- wymiana anionów w procesie dializy Donnana roztworów o niskim zasoleniu z różnymi membranami anionowymiennymi – wybór membrany o najkorzystniejszych właściwościach transportowych i określenie korzystnych parametrów procesowych;
- wymiana kationów w procesie dializy Donnana roztworów o niskim zasoleniu z różnymi membranami kationowymiennymi – wybór membrany o najkorzystniejszych właściwościach transportowych i określenie korzystnych warunków prowadzenia procesu;
- określenie granicznych gęstości prądu dla surowego roztworu wieloskładnikowego o niskim zasoleniu oraz dla roztworu po modyfikacji składu jonowego w obu badanych wariantach dializy Donnana;

- elektrodialityczne odsalanie roztworów o niskim zasoleniu: surowego i po dializie Donnana z membraną anionowymienną i kationowymienną;
- zbadanie możliwości wykorzystania elektrodializy monokationoselektywnej do odzyskiwania NaCl z koncentratu po dializie Donnana z membraną kationowymienną;
- wymiana anionów w procesie dializy Donnana roztworu o składzie symulującym skład wody słonawej;
- porównanie elektrodialitycznego odsalania surowej wody słonawej oraz wody słonawej po modyfikacji składu jonowego.

3. Materiały i metody badawcze

3.1. Układ technologiczny łączący dializę Donnana i elektrodializę

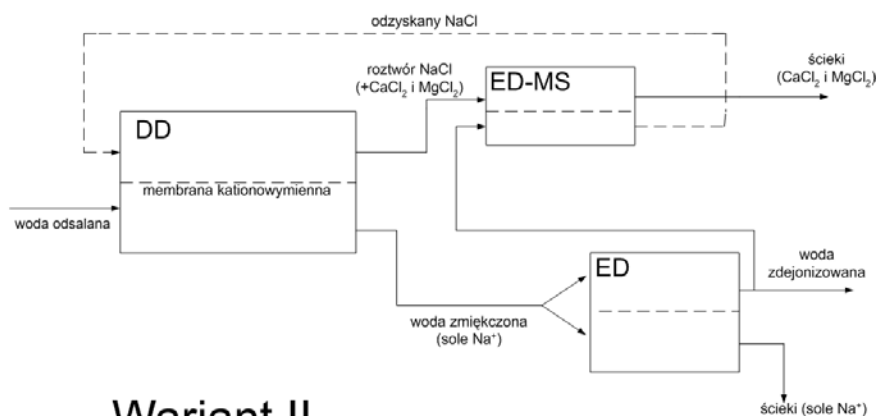
W ramach pracy zbadano dwa warianty procesu dializy Donnana. Wariant pierwszy wykorzystuje membrany anionowymienne i pozwala wymienić obecne w roztworze uciążliwe aniony (SO_4^{2-} , HCO_3^- i NO_3^-) na neutralne aniony Cl^- . Roztwór po dializie Donnana, zawierający dobrze rozpuszczalne sole chlorkowe (w połączeniu z kationami Ca^{2+} i Mg^{2+}) kierowany jest do elektrodializera, gdzie następuje jego właściwe odsalanie. Schemat układu łączącego ten wariant dializy Donnana z elektrodializą przedstawiono na rys. 3.1.



Wariant I

DD - dializa Donnana
ED - elektrodializa

Rys. 3.1. Schemat układu technologicznego łączącego dializę Donnana z membraną anionowymienną i elektrodializę



Wariant II

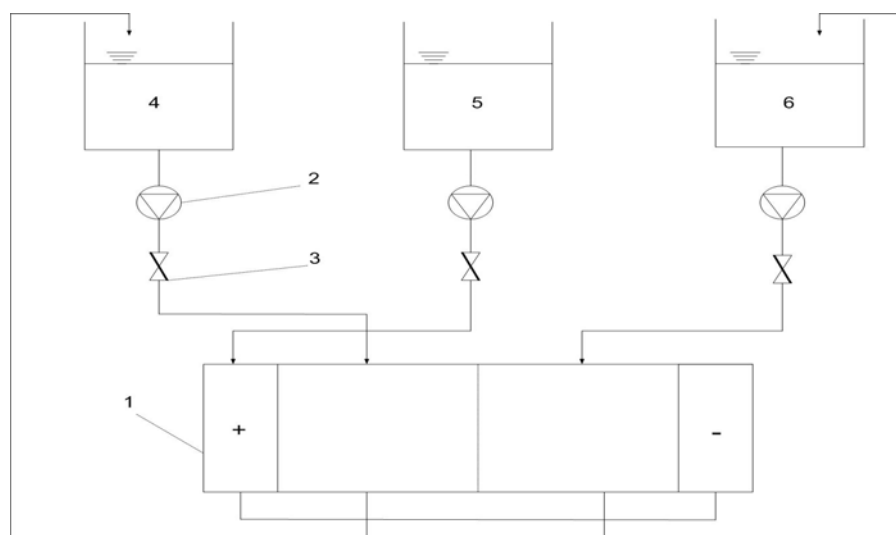
DD - dializa Donnana
ED - elektrodializa
ED-MS - elektrodializa monoselektywna

Rys. 3.2. Schemat układu technologicznego łączącego dializę Donnana z membraną kationowymienną i elektrodializę

Dializa Donnana z membranami kationowymi wchodzi w skład drugiego wariantu, którego schemat przedstawiono na rys. 3.2. W czasie procesu kationy Ca^{2+} i Mg^{2+} wymieniane są na mobilne i niewielkie kationy Na^+ . W efekcie roztwory po procesie zawierają sole sodowe (kation sodowy w połączeniu z siarczanami, wodorowęglanami czy azotanami), dzięki czemu w czasie elektrodialitycznego odsalania można uniknąć problemów związanych z wytrącaniem osadów. Dodatkowe możliwości w ramach tego wariantu stwarza elektrodializa monokationoselektywna, która pozwala na odzyskanie NaCl z koncentratu po dializie Donnana.

3.2. Aparatura badawcza

Badania prowadzono z wykorzystaniem elektrodializera Goemasep 136, który w przypadku dializy Donnana adaptowano na potrzeby procesu, odłączając elektrody oraz komory roztworu elektrodowego. Schemat instalacji przedstawiono na rys. 3.3.



Rys. 3.3. Schemat instalacji do elektrodializy

1- stos elektrodialityczny; 2- pompy; 3 – rotametry; 4 – zbiornik diluatu;
5- zbiornik roztworu elektrodowego; 6 – zbiornik koncentratu

Dializę Donnana roztworów jedno- i wieloskładnikowych o niskim zasoleniu oraz roztworu symulującego skład wody morskiej prowadzono w module złożonym z 20 par komór. Całkowita czynna powierzchnia membran w stosie wynosiła $0,140 \text{ m}^2$.

W przypadku elektrodializy roztworów o niskim zasoleniu proces prowadzono w module zawierającym 15 par komór, o łącznej powierzchni czynnej membran jednego znaku $0,054 \text{ m}^2$. W przypadku roztworów o składzie symulującym skład wody słonawej, stos elektrodialityczny złożony był z 20 par komór, a powierzchnia czynna membran jednego znaku w stosie wynosiła $0,072 \text{ m}^2$.

Procesy dializy Donnan i elektrodializy prowadzone były w układzie z recyrkulacją strumieni (tzw. *batch system*).

3.3. Charakterystyka badanych membran

W badaniach wykorzystano dwa typy membran jonowymiennych: membrany anionowymiennne oraz membrany kationowymiennne. W grupie membran anionowymiennnych zbadano 4 rodzaje membran, pochodzące od dwóch wiodących producentów: Tokuyama Corporation (membrany Neosepta AMX i Neosepta AFN) oraz Asahi Glass (Selemion AMV i Selemion DMV). Jako membrany kationowymiennne zastosowano membrany Selemion CMV oraz Neosepta CMX. Membrany Neosepta CMS zostały wykorzystane w procesie elektrodializy monoselektywnej. Charakterystykę membran podaną przez producenta przedstawiono w tabelach 3.1 i 3.2.

Tabela 3.1. Charakterystyka membran anionowymiennych [według danych producenta – 22, 95, 96]

Typ membrany	Neosepta		Selemion	
	AFN	AMX	DMV	AMV
	silnie zasadowa, anionowymienna			
oporność elektryczna, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	0,4-1,5	2,5-3,5	0,9-1,2	1,5-3,0
liczba przenoszenia				
całkowita liczba przenoszenia w odniesieniu do kationów lub anionów	> 0,98	> 0,98		0,92
Na ⁺ + K ⁺	< 0,02	< 0,02		
Ca ²⁺ + Mg ²⁺				
Cl ⁻	> 0,98	> 0,98		> 0,94
SO ₄ ²⁻				
grubość membrany, mm	0,15-0,20	0,16-0,18	0,13-0,17	0,11-0,15

3.4. Roztwory badawcze

Roztwory badawcze przygotowywano przy użyciu wody zdejonizowanej, wykorzystując odczynniki cz.d.a. firmy POCH Gliwice: NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, NaHCO₃, CaCl₂, MgCl₂.

3.5. Metody badawcze

Wszystkie membrany jonowymiennne przed zastosowaniem w badaniach poddawane były procesowi cyklowania – uaktywnienia grup jonoczynnych [22]. W przypadku membran anionowymiennnych proces polegał na zanurzeniu membran kolejno w roztworze 1M HCl, 1M NaOH i 1M HCl (membrany zostają przeprowadzone w formę chlorkową). W przypadku membran kationowymiennnych sekwencja jest odwrotna: NaOH – HCl – NaOH (membrany zostają przeprowadzone w formę sodową).

Tabela 3.2. Charakterystyka membran kationowymiennych [22, 95, 96]

Typ membrany	Neosepta		Selemion
	CMX	CMS	CMV
	silnie kwasowa, kationowymienna,	silnie kwasowa, kationowymienna	silnie kwasowa, kationowymienna
monokationoselektywna			
oporność elektryczna, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	2,5-3,5	1,5-2,5	2,0-3,5
liczba przenoszenia			
całkowita liczba przenoszenia w odniesieniu do kationów lub anionów	> 0,98	> 0,98	> 0,92
Na ⁺ + K ⁺	0,70	> 0,90	
Ca ²⁺ + Mg ²⁺	0,28	> 0,10	
Cl ⁻	< 0,02	< 0,02	
SO ₄ ²⁻			
grubość membrany, mm	0,17-0,20	0,14-0,17	0,13-0,15

3.5.1. Pojemność jonowymienna membran

3.5.1.1. Membrany anionowymienne

Oznaczenie przeprowadzono metodą wymiany jonowej jonów Cl⁻ na jony SO₄²⁻ z 4% roztworu Na₂SO₄ [97]. Próbkę membrany przeprowadzono w formę chlorkową, zanurzając je na 24 godziny w 1M roztworze HCl, a następnie odplukiwano nadmiar kwasu do odczynu obojętnego. Membrany osuszano za pomocą bibuły filtracyjnej i ważono (m_w). Do kolb stożkowych odmierzano po 100 cm³ 4% roztworu Na₂SO₄ i zanurzano w nich zważone membrany. Po około 12 godzinach membrany wyjmowano i odplukiwano wodą destylowaną. W roztworze oznaczano zawartość chlorków metodą Mohra. Membrany ponownie przeprowadzono w formę chlorkową, odplukiwano nadmiar jonów Cl⁻ i suszono do stałej masy, a następnie ważono (m_s). Pojemność jonowymienną (Z_a) odnoszono do suchej membrany, zgodnie z zależnością:

$$Z_a = \frac{V_{AgNO_3} \cdot n_{AgNO_3}}{M_{cz} \cdot m_s}, \text{ mmol/g}$$

gdzie:

- V_{AgNO_3} – ilość AgNO₃ zużyta na oznaczenie zawartości Cl⁻ w próbce, cm³
- n_{AgNO_3} – miano AgNO₃ wykorzystanego do miareczkowania, mgCl/cm³
- M_{cz} – masa molowa jonu Cl⁻, mg/mmol
- m_s – masa suchej membrany, g

3.5.1.2. Membrany kationowymienne

Przed wykonaniem oznaczenia membrany przeprowadzono w formę wodorową, zanurzając je na 24 godziny w 1M roztworze HCl, a następnie doprowadzono je do odczynu obojętnego

wodą destylowaną. Membrany osuszano bibułą filtracyjną i ważono (m_w). Próbki membran umieszczano następnie w kolbach stożkowych i zalewano 50 cm³ mianowanego 0,05N roztworu NaOH w 5% roztworze NaCl. Po pięciu godzinach pobierano pipetą z próbki roztworu po 20 cm³ do kolbek i miareczkowano 0,05N roztworem HCl wobec błękitu bromotymolowego jako wskaźnika. Membrany ponownie przeprowadzano w formę wodorową, suszono do stałej masy i ponownie ważono (m_s). Pojemność jonowymienną (Z_k) wyznaczano z zależności [97]:

$$Z_k = \frac{2,5 \cdot (20 \cdot n_{NaOH} - V_{HCl} \cdot n_{HCl})}{m_s}, \text{ mmol/g}$$

gdzie:

- n_{NaOH} – miano NaOH wykorzystanego w oznaczeniu, mg/cm³
- n_{HCl} – miano roztworu HCl wykorzystanego do miareczkowania, mg/cm³
- V_{HCl} – objętość kwasu HCl zużyta do miareczkowania, cm³

3.5.2. Zawartość wody w membranie

Oznaczenie zawartości wody w membranie polegało na wyznaczeniu różnicy masy próbki membrany wilgotnej oraz membrany suchej [22]. Próbkę membrany przeprowadzona w odpowiednią formę (chlorkową w przypadku membran anionowymiennych lub sodową – w przypadku membran kationowymiennych) była osuszana bibułą z nadmiaru wody i ważona. Następnie próbkę suszono w temperaturze 105°C do stałej masy i ponownie ważono. Procentową zawartość wody w membranie (W) obliczano, korzystając z zależności:

$$W = \frac{m_w - m_s}{m_w} \cdot 100, \%$$

gdzie:

- m_w – masa wilgotnej membrany, g
- m_s – masa suchej membrany, g

3.5.3. Współczynniki selektywności membran anionowymiennych

Próbki membran przeprowadzano w formę chlorkową, zanurzając je w 1M roztworze HCl, a następnie odpłukiwano z nadmiaru kwasu wodą destylowaną. Próbki membran umieszczano w kolbach zawierających po 100 cm³ 0,01M roztworu NaNO₃, Na₂SO₄ lub NaHCO₃, a następnie zostawiano na 24 godziny. Po tym czasie membrany wyjmowano, ponownie przeprowadzano w formę chlorkową, odpłukiwano do odczynu obojętnego, suszono do stałej masy i ważono (m_s). W kolbach z roztworami oznaczano zawartość chlorków oraz odpowiedniego anionu (NO₃⁻, SO₄²⁻ lub HCO₃⁻). Współczynnik selektywności membrany wobec danego anionu ($K_{Cl^-}^{A^-}$) wyznaczano według zależności [98]:

$$K_{Cl^-}^{A^-} = \frac{\overline{m}_{Cl^-}^{z_{Cl^-}} \cdot m_{Cl^-}^{z_{A^-}}}{m_{Cl^-}^{z_{Cl^-}} \cdot \overline{m}_{Cl^-}^{z_{A^-}}}$$

gdzie:

$\overline{m}_{Cl^-}, \overline{m}_{A^-}$	–	stężenie jonów Cl^- lub stężenie anionu A^- w membranie, mol/dm ³
m_{Cl^-}, m_{A^-}	–	stężenie jonów Cl^- lub stężenie anionu A^- w roztworze, mol/dm ³
z_{Cl^-}, z_{A^-}	–	wartościowość jonu Cl^- lub anionu A^-

3.5.4. Graniczna gęstość prądu

Graniczną gęstość prądu dla roztworów poddawanych elektrodializie wyznaczano, wykorzystując metodę Cowana i Browna, szczegółowo opisaną w [22, 41, 99]. Metoda ta wykorzystuje charakterystyczny wzrost oporności elektrycznej po przekroczeniu granicznej gęstości prądu i polega na wyznaczeniu zależności $R_e = f(1/I)$ i określeniu na wykresie punktu przecięcia asymptot. Wyznaczenie wartości gęstości granicznej dla różnych stężeń końcowych (stopni odsolenia) badanego roztworu pozwala wykreślić zależność $i_{lim} = f(C_k)$ lub $i_{lim} = f(\Delta C)$, która jest następnie wykorzystywana przy doborze roboczych gęstości prądu dla elektrodializy.

3.5.5. Oznaczanie stężenia badanych jonów

3.5.5.1. Oznaczenia miareczkowe

Metody miareczkowe wykorzystywano do oznaczania stężenia jonów chlorkowych, wodorowęglanowych oraz jonów wapnia i magnezu. Zawartość Cl^- w roztworach oznaczano metodą Mohra, zgodnie z PN-ISO 9297:1994 [100]. Zawartość jonów HCO_3^- określano, miareczkując próby 0,1M HCl wobec oranżu metylowego jako wskaźnika, natomiast stężenie jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} oznaczano metodą miareczkową przy użyciu wersenianu sodowego [101].

3.5.5.2. Oznaczenia spektrofotometryczne

Korzystając ze spektrofotometru DREL2000 firmy HACH i odczynników standardowych NitraVer 5 Reagent Powder Pillows oraz SulfaVer 4 Reagent Powder Pillows oznaczano stężenie azotanów i siarczanów w próbach.

Stosowana metoda oznaczania azotanów polega na redukcji kadmem obecnych w próbce azotanów do azotynów. Jony NO_2^- w środowisku kwaśnym reagują z kwasem sulfanilowym, tworząc nietrwałą sól dwuazotową, która w reakcji kompleksowania z kwasem gentyzynowym (2,5-dihydroksybenzoesowym) daje bursztynowe zabarwienie o intensywności proporcjonalnej do stężenia jonów NO_3^- . Kolorymetryczne oznaczenie dokonywane jest przy długości fali 400 nm. Dokładność metody: $\pm 0,10$ mgN- NO_3^- /dm³ [102].

Oznaczenie siarczanów polega na reakcji próbki z barem zawartym w odczynniku SulfaVer 4 i uformowaniu nierozpuszczalnego siarczanu baru nadającego próbce mętność, o natężeniu proporcjonalnym do stężenia jonów SO_4^{2-} . Mętność próbki oznaczana jest przy długości fali 450 nm. Precyzja metody wynosi $\pm 0,9 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ [102].

3.5.5.3. Oznaczenie pH i przewodności elektrolitycznej

Oznaczenia pH i przewodności elektrolitycznej przeprowadzono, wykorzystując urządzenia firmy Elmetron.

3.5.6. Obliczenia

3.5.6.1. Strumień jonów przez membranę jonowymienną

$$J_{sr} = \frac{M_t \cdot V_t - M_{t+1} \cdot V_{t+1}}{A \cdot t}, \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$$

gdzie:

M_t, M_{t+1}	–	stężenie molowe jonu w roztworze w czasie t/t+1, mol/m ³
V_t, V_{t+1}	–	objętość roztworu w czasie t/t+1, m ³
A	–	powierzchnia membran jednego znaku, m ²
t	–	czas, h

3.5.6.2. Wskaźnik zużycia energii w procesie elektrodializy

$$W = I \cdot \Sigma U \cdot \Delta t, \text{ Wh}$$

$$W_e = \frac{I \cdot \Sigma U \cdot \Delta t}{10^3 \cdot V_{dl}^k}, \text{ kWh/m}^3$$

$$W_v = \frac{W_e \cdot V_{dl}}{\Delta M_s}, \text{ kWh/val}$$

gdzie:

I	–	natężenie prądu, A
U	–	średnia wartość napięcia w czasie Δt , V
Δt	–	przedział czasu, h
V_{dl}^k	–	końcowa objętość diluatu, m ³
V_{dl}	–	objętość diluatu, m ³
ΔM_s	–	masa usuniętej soli, val

3.5.6.3. Przeciek soli w procesie dializy Donnana

Wielkość przecieku soli (L_{NaCl} , mol/m²·h) w przypadku membran anionowymiennych obliczano dla roztworów jednoskładnikowych według następujących zależności:

- jeżeli $|J_{sr}^{Cl^-}| \leq J_{sr}^X$ lub jeżeli $|J_{sr}^{Cl^-}| \leq 2 \cdot J_{sr}^{SO_4^{2-}} \Rightarrow L_{\text{NaCl}} = 0$
- jeżeli $|J_{sr}^{Cl^-}| > J_{sr}^X \Rightarrow L_{\text{NaCl}} = |J_{sr}^{Cl^-}| - J_{sr}^X$

- jeżeli $\left| J_{sr}^{Cl^-} \right| > 2 \cdot J_{sr}^{SO_4^{2-}} \Rightarrow L_{NaCl} = \left| J_{sr}^{Cl^-} \right| - 2 \cdot J_{sr}^{SO_4^{2-}}$

gdzie:

$J_{sr}^{Cl^-}$ – średni strumień chlorków do roztworu zasilającego, mol/m²·h

J_{sr}^X – średni strumień azotanów lub wodorowęglanów z roztworu zasilającego, mol/m²·h

$J_{sr}^{SO_4^{2-}}$ – średni strumień siarczanów z roztworu zasilającego, mol/m²·h

Dla roztworów wieloskładnikowych wielkość przecieku soli w przypadku wymiany anionów obliczano według zależności:

- jeżeli $\left| J_{sr}^{Cl^-} \right| \leq J_{sr}^{NO_3^-} + J_{sr}^{HCO_3^-} + 2 \cdot J_{sr}^{SO_4^{2-}} \Rightarrow L_{NaCl} = 0$
- jeżeli $\left| J_{sr}^{Cl^-} \right| > J_{sr}^{NO_3^-} + J_{sr}^{HCO_3^-} + 2 \cdot J_{sr}^{SO_4^{2-}} \Rightarrow L_{NaCl} = \left| J_{sr}^{Cl^-} \right| - (J_{sr}^{NO_3^-} + J_{sr}^{HCO_3^-} + 2 \cdot J_{sr}^{SO_4^{2-}})$

W przypadku membran kationowymiennych i roztworów jednoskładnikowych:

- jeżeli $\left| J_{sr}^{Na^+} \right| \leq 2 \cdot J_{sr}^Y \Rightarrow L_{NaCl} = 0$
- jeżeli $\left| J_{sr}^{Na^+} \right| > 2 \cdot J_{sr}^Y \Rightarrow L_{NaCl} = \left| J_{sr}^{Na^+} \right| - 2 \cdot J_{sr}^Y$

gdzie:

$J_{sr}^{Na^+}$ – średni strumień sodu do roztworu zasilającego, mol/m²·h

J_{sr}^Y – średni strumień wapnia lub magnezu z roztworu zasilającego, mol/m²·h

Przeciek soli dla wieloskładnikowych roztworów poddawanych wymianie kationów:

- jeżeli $\left| J_{sr}^{Na^+} \right| \leq 2 \cdot (J_{sr}^{Ca^{2+}} + J_{sr}^{Mg^{2+}}) \Rightarrow L_{NaCl} = 0$
- jeżeli $\left| J_{sr}^{Na^+} \right| > 2 \cdot (J_{sr}^{Ca^{2+}} + J_{sr}^{Mg^{2+}}) \Rightarrow L_{NaCl} = \left| J_{sr}^{Na^+} \right| - 2 \cdot (J_{sr}^{Ca^{2+}} + J_{sr}^{Mg^{2+}})$

4. Wyniki badań i dyskusja

4.1. Wymiana anionów w procesie dializy Donnana

4.1.1. Roztwory jednoskładnikowe

4.1.1.1. Przebieg badań

Roztwory jednoskładnikowe o stężeniu 5 mol/m^3 przygotowano na bazie soli sodowych NaNO_3 , Na_2SO_4 oraz NaHCO_3 . Roztworem odbierającym był roztwór NaCl o trzech stężeniach: 100, 300 i 500 mol/m^3 , i objętości $2,5 \text{ dm}^3$. Objętość roztworu zasilającego była zmienna: 2,5, 5 lub 10 dm^3 , co pozwoliło zbadać wpływ stosunku objętości roztworów na przebieg procesu. Natężenie przepływu nadawy wynosiło $75 \text{ dm}^3/\text{h}$ (odpowiadało to prędkości liniowej przepływu wzdłuż membrany 5 cm/s), natomiast koncentratu – $30 \text{ dm}^3/\text{h}$ (2 cm/s). Moduł do procesu dializy Donnana składał się z 20 par komór wyposażonych w jeden z 4 rodzajów membran anionowymiennych: Neosepta AMX, Neosepta AFN, Selemion DMV lub Selemion AMV, o łącznej powierzchni czynnej membran $0,140 \text{ m}^2$. Każdorazowo proces prowadzony był do momentu ustalenia się równowagi donnanowskiej, czyli ustalenia się stężenia usuwanego anionu w roztworze zasilającym.

4.1.1.2. Skuteczność wymiany anionów z roztworów jednoskładnikowych

Tabele 4.1 – 4.3 prezentują skuteczności wymiany anionów, średnie strumienie oraz czas trwania procesu do momentu ustalenia się równowagi donnanowskiej, a także średni przeciek soli w czasie dializy Donnana roztworów jednoskładnikowych dla wszystkich badanych membran anionowymiennych.

Na efekty wymiany anionów w czasie dializy Donnana wpływają trzy grupy czynników: rodzaj i właściwości wykorzystanej membrany anionowymiennej, rodzaj usuwanego jonu (jego wielkość, ładunek, mobilność) oraz parametry procesowe.

Maksymalny stopień usunięcia tego samego anionu z roztworu zasilającego jest, w takich samych warunkach procesowych, bardzo zbliżony dla wszystkich badanych membran, co jest zgodne z teorią równowagi donnanowskiej.

Natomiast stałe równowagi donnanowskiej (K), a tym samym osiągnięte stężenia równowagowe w czasie dializy Donnana z tą samą membraną są różne dla poszczególnych anionów. W tym przypadku znaczenie ma bowiem zarówno rodzaj (a więc właściwości transportowe) membrany anionowymiennej, jak i charakterystyka wymienianego anionu. Łatwość transportu jonu przez membranę (wpływająca na stopień jego wymiany) zależy od wielkości tego jonu oraz jego ładunku i mobilności w fazie roztworu i membrany. Im większy jon, tym bardziej utrudniona jest jego wymiana pomiędzy roztworami. Z drugiej strony, wraz ze wzrostem ładunku

jonu rośnie jego powinowactwo do stałych grup jonowymiennych membrany, co skutkuje preferencyjnym poborem danego anionu z fazy roztworu do wnętrza membrany, ale oznacza też mocniejsze wiązanie go przez grupy jonoczynne, i wynikającą stąd mniejszą szybkość uwalniania wielowartościowego anionu z fazy membrany do koncentratu [54].

Tabela 4.1. Charakterystyka usuwania azotanów z roztworów jednoskładnikowych
w procesie dializy Donnana

NO₃⁻				
	Selemion DMV	Selemion AMV	Neosepta AMX	Neosepta AFN
R, %	87 – 98	88 – 97	87 – 97	87 – 97
J_{śr}, mol/m² h	0,093 – 0,255	0,093 – 0,195	0,081 – 0,166	0,124 – 0,370
t_{śr}, min	45 – 120	60 – 150	45 – 150	30 – 75
L_{NaCl}, mol/m² h	0 – 0,03	0 – 0,01	0 – 0,09	0 – 0,25

Tabela 4.2. Charakterystyka usuwania siarczanów z roztworów jednoskładnikowych
w procesie dializy Donnana

SO₄²⁻				
	Selemion DMV	Selemion AMV	Neosepta AMX	Neosepta AFN
R, %	95 – 100	94 – 100	95 – 100	94 – 100
J_{śr}, mol/m² h	0,101 – 0,184	0,096 – 0,143	0,078 – 0,171	0,105 – 0,270
t_{śr}, min	30 – 150	45 – 180	45 – 180	45 – 190
L_{NaCl}, mol/m² h	0 – 0,02	0 – 0,04	0 – 0,02	0 – 0,33

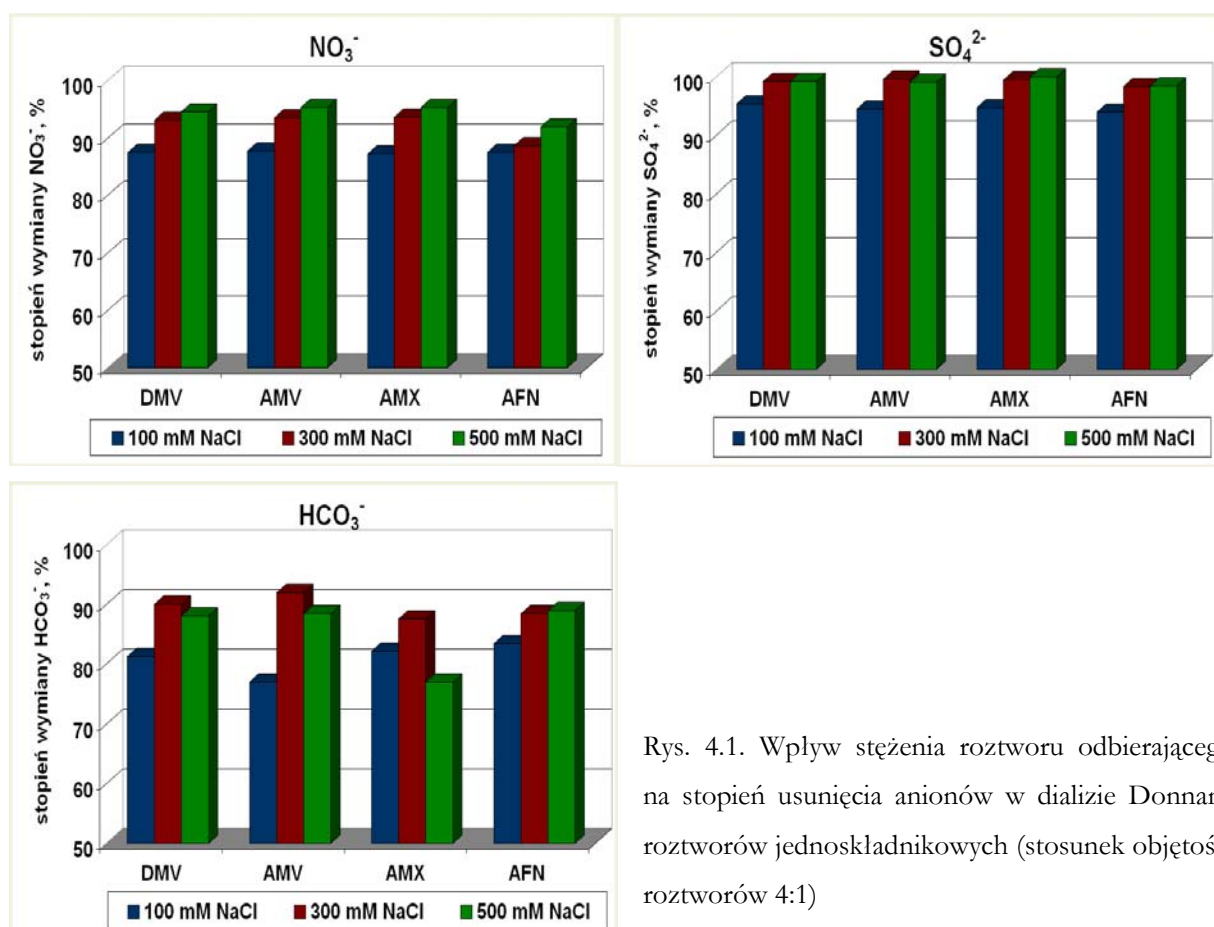
Tabela 4.3. Charakterystyka usuwania wodorowęglanów z roztworów jednoskładnikowych
w procesie dializy Donnana

HCO₃⁻				
	Selemion DMV	Selemion AMV	Neosepta AMX	Neosepta AFN
R, %	81 – 96	77 – 96	76 – 94	83 – 99
J_{śr}, mol/m² h	0,056 – 0,209	0,058 – 0,115	0,058 – 0,117	0,168 – 0,228
t_{śr}, min	90 – 120	90 – 240	60 – 180	30 – 90
L_{NaCl}, mol/m² h	0 – 0,04	0 – 0,02	0 – 0,05	0 – 0,36

W kontekście obserwowanej skuteczności wymiany badane aniony można uszeregować w następującej kolejności: SO₄²⁻ > NO₃⁻ > HCO₃⁻, która zachowana jest dla wszystkich membran anionowymiennych. Siarczany – jony o najwyższym ładunku (a więc i powinowactwie do grup stałych w membranie), wielkości zhydratyzowanego jonu 0,380 nm [103], i mobilności

w środowisku wodnym wynoszącej $8,29 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ [104] – są wymieniane na jony Cl^- z najwyższą skutecznością (94-100%). Drugie w kolejności azotany (skuteczność wymiany 87-98%) to aniony nieco mniejsze (promień jonowy 0,349 nm [103]), jednak z uwagi na niższy ładunek wykazują mniejsze powinowactwo do grup jonoczynnych membrany. Charakteryzuje je także mniejsza ruchliwość w roztworze wodnym – $7,40 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ [104]. Usuwane z najniższą skutecznością (76-99%) wodorowęglany to jednowartościowe, ale największe z badanych anionów, których promień jonowy przekracza 0,394 nm [103], a ruchliwość jest na poziomie $7,46 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ [104].

W przypadku czterech badanych membran zaobserwowano znaczną różnicę skuteczności wymiany jonów HCO_3^- . Maksymalny stopień usunięcia wodorowęglanów z wykorzystaniem membran Neosepta AMX oraz Selemion AMV wynosił (zależnie od warunków procesowych) od 76 do 96%, natomiast dla membran Neosepta AFN oraz Selemion DMV od 81 do 99%. Wyższy stopień wymiany wodorowęglanów w przypadku dwóch ostatnich membran wiąże się z ich korzystniejszą strukturą wewnętrzną – spośród czterech badanych membran anionowymiennych, Neosepta AFN i Selemion DMV cechują się najwyższą zawartością wody (odpowiednio: 64,8 oraz 40,7%) oraz pojemnością jonowymienną (3,15 i 4,70 mmol/g).

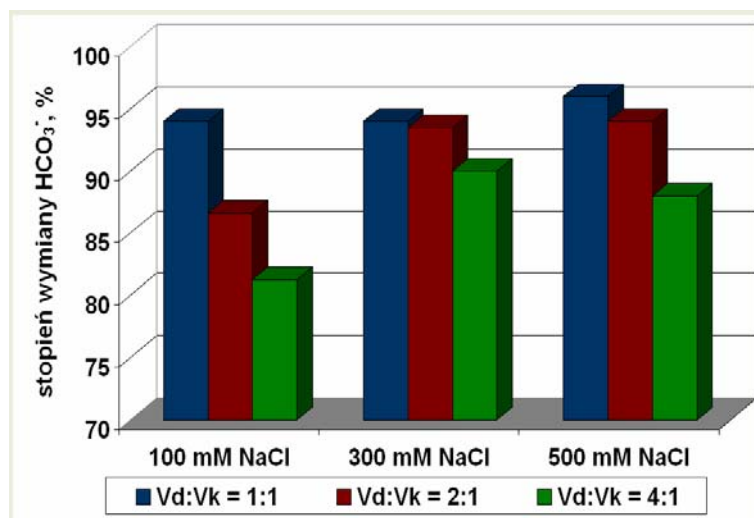


Rys. 4.1. Wpływ stężenia roztworu odbierającego na stopień usunięcia anionów w dializie Donnana roztworów jednoskładnikowych (stosunek objętości roztworów 4:1)

Warunki procesowe w dializie Donnana to: stężenie roztworu odbierającego oraz stosunek objętości roztworów rozdzielonych membraną. Ponieważ siłą napędową dializy Donnana jest różnica potencjałów chemicznych, zwiększenie stężenia roztworu odbierającego oznacza zwiększenie szybkości i poprawę skuteczności wymiany anionów (niższe stężenia równowagowe wymienianych anionów w nadawie, rys. 4.1).

Najwyższe różnice w skuteczności wymiany anionów obserwowano przy zmianie stężenia koncentratu ze 100 do 300 mol/m³ NaCl – do 16%, podczas gdy w przypadku dalszego zwiększania stężenia roztworu odbierającego (do 500 mol/m³) poprawa skuteczności wymiany anionów była nieznaczna – maksymalnie 3%. Przy wysokim stopniu wymiany jonów (obserwowanym już dla niskiego i średniego stężenia koncentratu) nieuzasadnione jest nadmierne zwiększanie siły napędowej procesu, które pociąga za sobą wzrost kosztów dializy Donnana oraz wywołuje zwiększony przeciek soli do roztworu zasilającego.

Drugim parametrem procesowym wpływającym na rezultaty dializy Donnana jest stosunek objętości roztworu zasilającego i odbierającego (w badaniach stosowano trzy stosunki objętości – 1:1, 2:1 oraz 4:1). Z ekonomicznego punktu widzenia najkorzystniejszy jest układ o najwyższej objętości roztworu uzdatnianego przypadającej na jednostkę objętości roztworu odbierającego. Dla danego stężenia koncentratu, zwiększenie stosunku objętości roztworów wiąże się jednak z pogorszeniem skuteczności wymiany anionów (rys. 4.2).

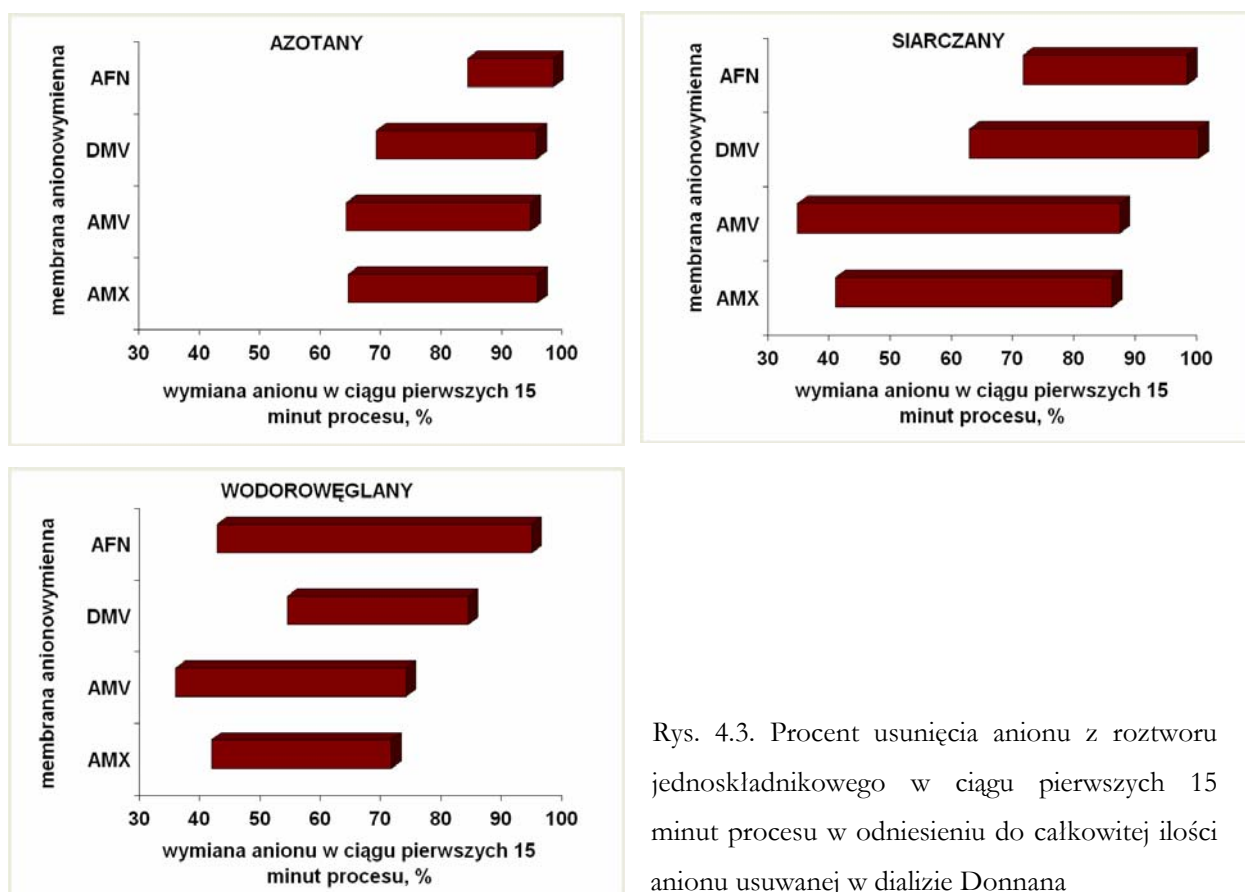


Rys. 4.2. Wpływ stosunku objętości roztworów biorących udział w procesie na osiągnięty stopień wymiany anionu (membrana Selemion DMV, roztwór zasilający 5 mol/m³ NaHCO₃)

Powodem spadku skuteczności wymiany anionów wraz ze wzrostem stosunku objętości roztworów jest efekt rozcieńczenia. W układzie, gdzie stosunek objętości roztworów rozdzielonych membraną wynosi 1:1, siła napędowa procesu (wynikająca z gradientu stężeń między roztworami) jest maksymalnie efektywna i stężenie roztworu odbierającego zostaje

w pełni wykorzystane. Przy zwiększonym stosunku objętości roztworów, na jednostkę objętości roztworu odbierającego przypada kilkakrotnie większa objętość roztworu zasilającego. Oznacza to rozcieńczanie strumienia anionów transportowanego z koncentratu. Aby wywołać transport w kierunku przeciwnym (z nadawy do koncentratu) takiej ilości usuwanych anionów, jak w układzie o stosunku objętości 1:1, z koncentratu musi zostać przeniesione znacznie więcej anionów napędowych (tu: chlorków). Spadek efektywności siły napędowej procesu prowadzi do wyższych stężeń równowagowych, a przez to niższych skuteczności wymiany anionów. W przypadku wyższego stosunku objętości roztworów dochodzi również do zateżnienia usuwanych z nadawy anionów w roztworze odbierającym, co prowadzi do tzw. dyfuzji wstecznej i dodatkowo spowalnia proces dializy Donnana, zwłaszcza w jego końcowej fazie.

Odpowiednio dobierając wartość obu parametrów procesowych – np. zwiększając stosunek objętości roztworów, ale równocześnie podnosząc stężenie roztworu odbierającego – można osiągnąć korzystne efekty procesowe.



Rys. 4.3. Procent usunięcia anionu z roztworu jednoskładnikowego w ciągu pierwszych 15 minut procesu w odniesieniu do całkowitej ilości anionu usuwanej w dializie Donnana

Dializa Donnana cechuje się bardzo szybką pierwszą fazą procesu. Obserwuje się wtedy wymianę zasadniczej ilości anionów pomiędzy roztworem zasilającym a odbierającym. Dane na rys. 4.3. przedstawiają procent całkowitej skuteczności usuwania anionu obserwowany po

pierwszych 15 minutach procesu. Już po tym czasie z roztworu jednoskładnikowego zostaje usunięte 63-97% azotanów, 34-99% siarczanów oraz 35-94% wodorowęglanów (niższe wartości z każdego przedziału odnoszą się do najniższych stężeń roztworu odbierającego przy najwyższym stosunku objętości roztworów biorących udział w procesie).

W tych samych warunkach procesowych stopień wymiany anionów w pierwszej fazie dializy Donnana jest zbliżony dla membran Selemion AMV oraz Neosepta AMX, natomiast dla dwóch pozostałych membran (Selemion DMV i Neosepta AFN) jest wyższy. Na początku każdego procesu siła napędowa jest najwyższa, w miarę upływu czasu słabnie ona w wyniku wymiany jonów między roztworami, w wyniku sorpcji elektrolitu w membranie oraz zateżnienia usuwanego anionu w roztworze odbierającym. Toteż obserwowany w drugiej fazie procesu dalszy spadek stężenia anionu w roztworze zasilającym jest zdecydowanie wolniejszy. O dynamice dializy Donnana decydują w głównej mierze warunki prowadzenia procesu – przy wyższym stężeniu koncentratu proces jest szybszy, podobnie jak przy niższych stosunkach objętości roztworów.

Po osiągnięciu stężenia równowagowego wymienianego anionu w nadawie (charakterystycznego dla rodzaju jonu i warunków procesowych), dalsze prowadzenie procesu oznacza dyfuzję wsteczną wymienianego anionu z koncentratu i ponowny wzrost jego stężenia w roztworze zasilającym. Dodatkowo zachodzi dyfuzja elektrolitu (czyli przeciek soli) do roztworu zasilającego. Biorąc pod uwagę względy ekonomiczne oraz skuteczność wymiany anionów, w praktyce proces można zakończyć już po pierwszej fazie.

4.1.1.3. Strumienie jonów w czasie dializy Donnana roztworów jednoskładnikowych

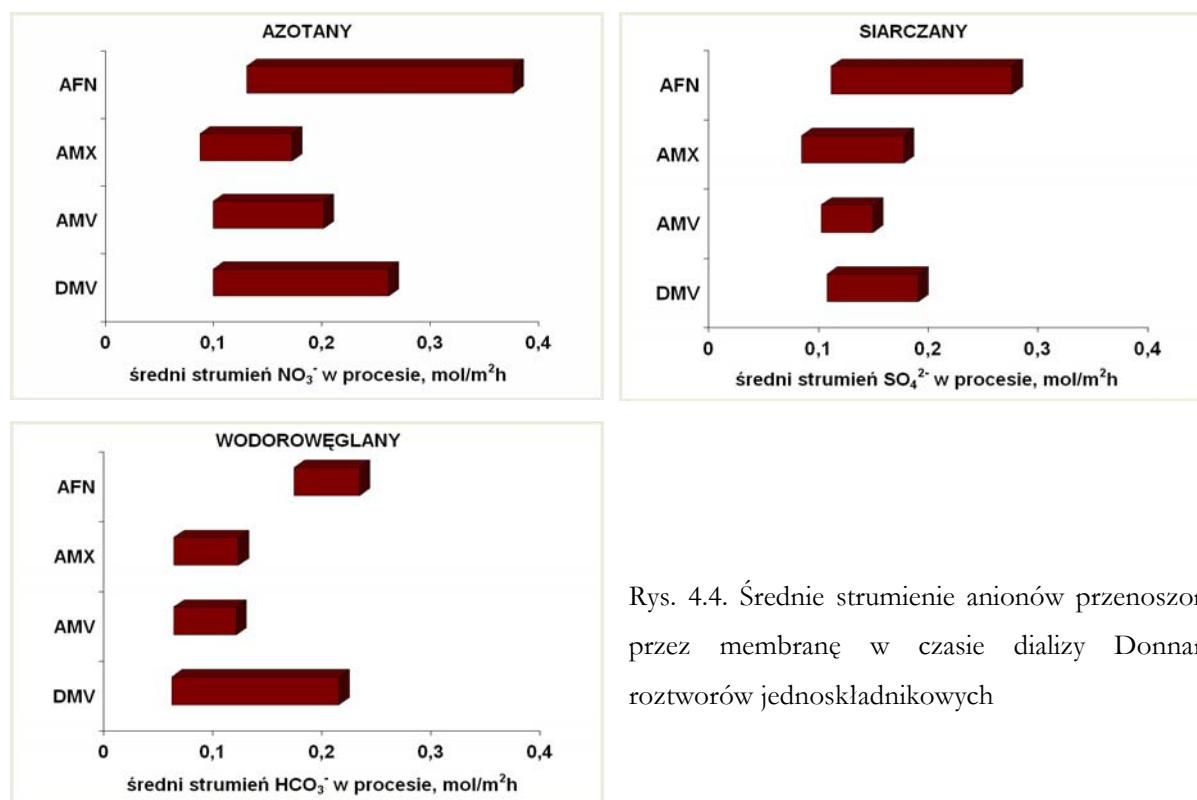
O wielkości strumienia przenoszonego przez membranę decyduje rodzaj anionu, a także struktura membrany. Z uwagi na wielkość strumienia osiąganego w czasie dializy Donnana badane aniony można uszeregować następująco: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$. Zaobserwowana kolejność jest zgodna z danymi literaturowymi – według Strathmanna [22] typowa sekwencja wymiany przeciwjonów dla membrany anionowymiennej zawierającej czwartorzędowe grupy amoniowe jest następująca: $\text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. Szybkość transportu jonów między roztworami zależy w dużym stopniu od ich powinowactwa do struktury wewnętrznej membrany: dwuwartościowe siarczany cechuje wyższe powinowactwo do stałych grup jonoczynnych membrany niż aniony jednowartościowe, są więc one chętniej pobierane z fazy roztworu do fazy membrany, ale też silniej zatrzymywane wewnątrz membrany i wolniej uwalniane do roztworu odbierającego niż azotany (choć końcowa skuteczność ich usuwania jest wyższa). W przypadku roztworów zawierających wodorowęglany (duże aniony jednowartościowe) strumienie są najniższe, a czasy procesu – najdłuższe (wyższe wartości strumieni zapewnia wykorzystanie membran Selemion DMV i Neosepta AFN).

Właściwości wykorzystanych membran anionowymiennych, w istotny sposób wpływające na wielkość strumieni jonów i czas trwania dializy Donnana, przedstawiono w tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Właściwości membran anionowymiennych [na podstawie badań własnych]

Parametr	Membrana			
	Selecion AMV	Selecion DMV	Neosepta AMX	Neosepta AFN
Pojemność jonowymienna, mmol/g	1,85	4,70	1,30	3,15
Zawartość wody, %	19,9	40,7	26,1	64,8
Współczynniki selektywności				
$K_{Cl^-}^{NO_3^-}$	0,095	0,138	0,109	5,250
$K_{Cl^-}^{SO_4^{2-}}$	0,186	0,104	0,011	1,966
$K_{Cl^-}^{HCO_3^-}$	0,047	0,078	0,018	0,307

Zawartość wody w membranie odzwierciedla stopień usieciowania matrycy polimerowej, który decyduje o łatwości przenoszenia przez membranę większych jonów oraz o szybkości transportu wszystkich jonów w fazie membrany. Pojemność jonowymienna określa natomiast potencjalną zdolność membrany do wymiany jonów pomiędzy roztworami. Z czterech badanych membran najwyższe wartości obu parametrów cechują membrany Neosepta AFN oraz Selecion DMV. Wysoka zawartość wody wskazuje na ich niskie usieciowanie wewnętrzne, co dodatkowo potwierdza podawana przez producentów niska wartość oporności elektrycznej tych membran (tab. 3.1). Luźniejsza struktura wewnętrzna znajduje odbicie w zdecydowanie wyższych strumieniach obserwowanych w przypadku membran Neosepta AFN i Selecion DMV (rys. 4.4).



Rys. 4.4. Średnie strumienie anionów przenoszone przez membranę w czasie dializy Donnana roztworów jednoskładnikowych

W przypadku pracy w układzie z recyrkulacją strumieni (układ porcjowy) wyższe strumienie oznaczają krótsze czasy potrzebne do ustalenia się równowagi donnanowskiej. Natomiast w przypadku układów o przepływie ciągłym – oznaczają mniejszą wymaganą powierzchnię membran w module membranowym. W każdej z tych sytuacji rezultatem są niższe koszty procesu.

W tabelach 4.5 i 4.6 oraz na rys. 4.5 przedstawiono wpływ parametrów procesowych na średnie strumienie jonów w czasie dializy Donnana (w momencie ustalenia się równowagi donnanowskiej układu). Zaobserwowano, że wzrost stężenia roztworu odbierającego wpływa na zwiększenie strumienia chlorków – zarówno z roztworu odbierającego do wnętrza membrany, jak też z membrany do roztworu zasilającego. Równocześnie, obserwowane zmiany wielkości strumienia anionu usuwanego z nadawy są znacznie mniejsze (tab. 4.5). Również w literaturze znaleziono dane potwierdzające tę obserwację [60].

Tabela 4.5. Wpływ stężenia roztworu odbierającego na średnie strumienie jonów w procesie dializy Donnana (membrana Selemion AMV, roztwór zasilający 5 mol/m³ NaHCO₃, stosunek objętości roztworów 1:1)

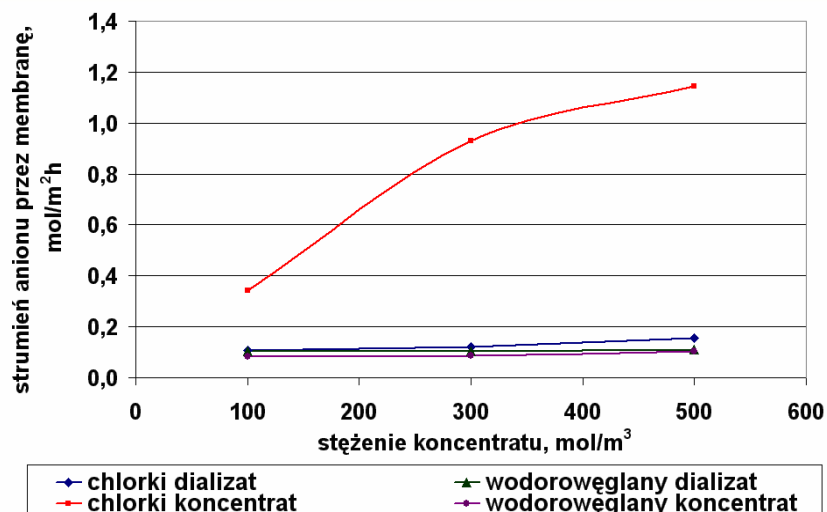
Stężenie roztworu odbierającego (czas do osiągnięcia równowagi)	DIALIZAT		KONCENTRAT	
	$J_{HCO_3^-}$ mol/m ² ·h	J_{Cl^-} mol/m ² ·h	$J_{HCO_3^-}$ mol/m ² ·h	J_{Cl^-} mol/m ² ·h
100 mol/m ³ (1,5 h)	0,058	- 0,049	- 0,054	0,186
300 mol/m ³ (1,5 h)	0,058	- 0,054	- 0,057	0,310
500 mol/m ³ (1,5 h)	0,061	- 0,072	- 0,054	0,449

Tabela 4.6. Wpływ stosunku objętości roztworów na średnie strumienie jonów w procesie dializy Donnana (membrana Neosepta AMX, roztwór zasilający 5 mol/m³ NaHCO₃, stężenie roztworu odbierającego 300 mol/m³ NaCl)

Stosunek objętości roztworu zasilającego i odbierającego (czas do osiągnięcia równowagi)	DIALIZAT		KONCENTRAT	
	$J_{HCO_3^-}$ mol/m ² ·h	J_{Cl^-} mol/m ² ·h	$J_{HCO_3^-}$ mol/m ² ·h	J_{Cl^-} mol/m ² ·h
1 : 1 (1,5 h)	0,058	- 0,064	- 0,058	0,267
2 : 1 (1,5 h)	0,116	- 0,115	- 0,108	0,551
4 : 1 (3 h)	0,117	- 0,110	- 0,094	0,506

Z kolei zwiększenie stosunku objętości roztworów biorących udział w procesie powoduje wzrost średniego strumienia chlorków z roztworu odbierającego do membrany oraz wzrost

średniego strumienia wymienianego anionu z roztworu zasilającego do odbierającego, nie ma natomiast istotnego wpływu na przeciek soli (dane zawarte w tabeli 4.6 pokazują, że strumienie anionów wymienianych pomiędzy roztworami praktycznie równoważą się dla wszystkich stosunków objętości). Przy wyższych stosunkach objętości roztworów obserwuje się również wydłużenie czasu potrzebnego do ustalenia się równowagi donnanowskiej.



Rys. 4.5. Wpływ stężenia koncentratu na strumienie jonów w procesie dializy Donnana (membrana Selemion DMV, roztwór zasilający 5 mol/m³ NaHCO₃, stosunek objętości roztworów 2:1)

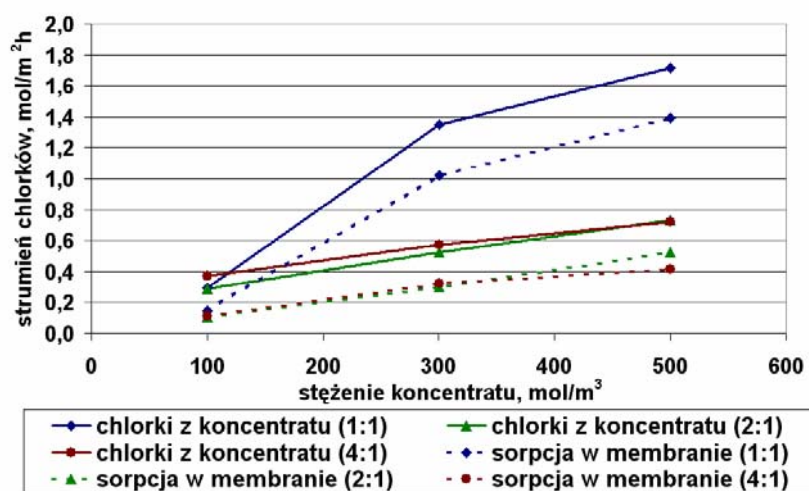
4.1.1.4. Sorpcja wewnątrzmembranowa i przeciek soli

Tylko część strumienia chlorków opuszczających roztwór odbierający i wnikaących do membrany pojawia się w roztworze zasilającym. Oznacza to występowanie zjawiska sorpcji NaCl wewnątrz membrany, które związane jest z wysokim stężeniem elektrolitu w jej otoczeniu. Jego konsekwencją jest załamanie wykluczenia donnanowskiego, co z kolei umożliwia wnikanie z koncentratu do wnętrza membrany całej soli.

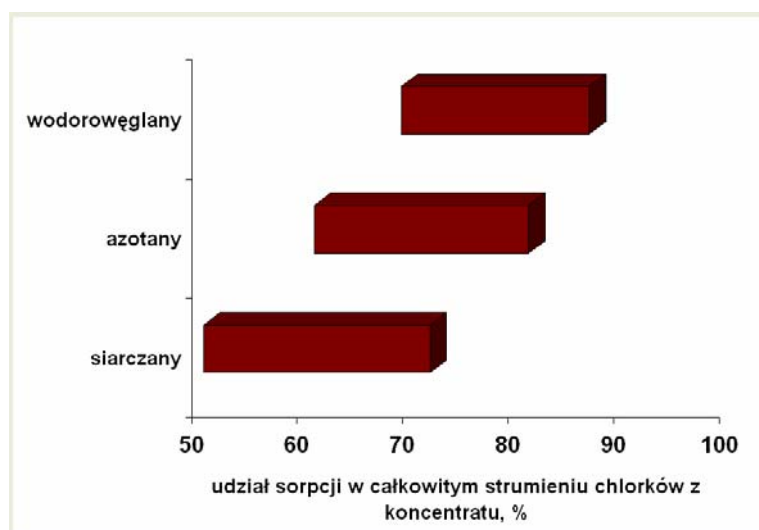
W przypadku roztworów jednoskładnikowych sorpcja w membranie stanowi przeciętnie od 60 do 70% (nawet do 90%) całkowitego strumienia chlorków wychodzących z roztworu odbierającego. Pozostała część chlorków – przechodząca do roztworu zasilającego – wywołuje transport anionów z nadawy do koncentratu. Wraz ze wzrostem strumienia chlorków z koncentratu do wnętrza membrany (obserwowanego przy wzroście stężenia koncentratu) rośnie udział sorpcji wewnątrzmembranowej (rys. 4.6). Zaobserwowano również spadek procentowego udziału sorpcji w całkowitym strumieniu chlorków z koncentratu przy wzroście stosunku objętości roztworów (a przy tym samym stężeniu koncentratu).

Nie zaobserwowano wyraźnego związku między wielkością sorpcji a rodzajem membrany anionowymiennej, natomiast dla wszystkich badanych membran sorpcja stanowiła największą

część strumienia chlorków w przypadku usuwania z roztworu wodorowęglanów, a najmniejszą – podczas usuwania siarczanów (rys. 4.7).

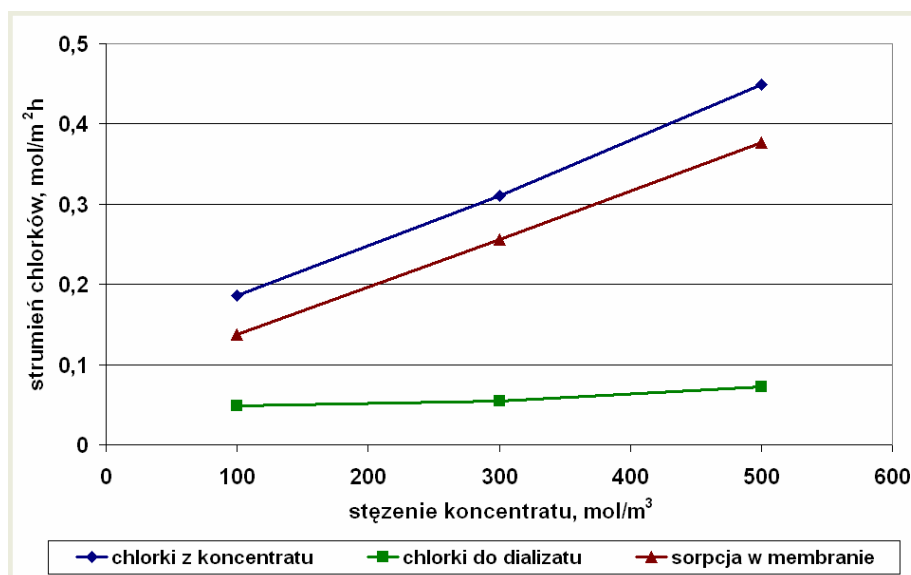


Rys. 4.6. Wpływ stężenia koncentratu na zmianę strumienia chlorków z roztworu odbierającego i na wielkość sorpcji w membranie w dializie Donnana roztworów jednoskładnikowych przy różnych stosunkach objętości roztworów (membrana Selemion DMV, roztwór zasilający 5 mol/m³ Na₂SO₄)



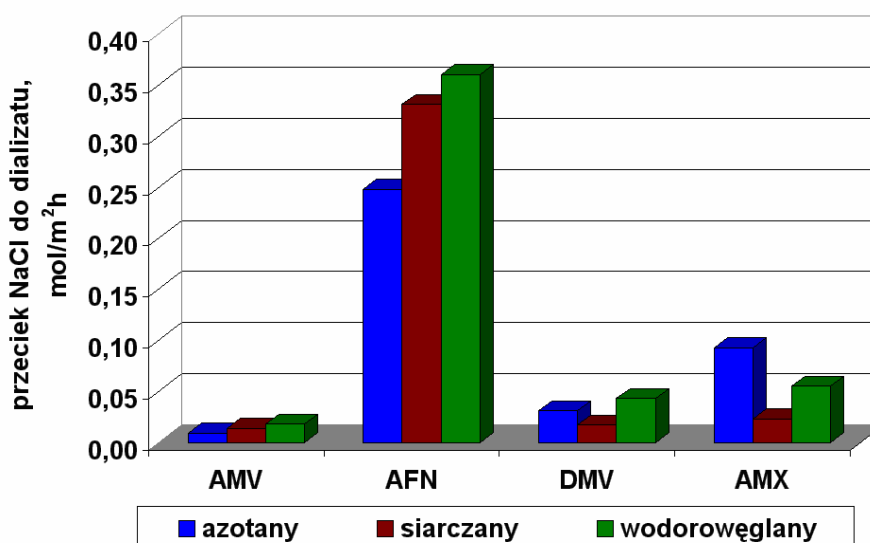
Rys. 4.7. Procentowy udział sorpcji w całkowitym strumieniu chlorków z koncentratu w procesie dializy Donnana roztworów jednoskładnikowych (membrana Selemion DMV, stosunek objętości roztworów 2:1)

Ze wzrostem udziału sorpcji w całkowitym strumieniu chlorków opuszczających koncentrat, maleje udział strumienia przechodzącego do roztworu zasilającego. Ponieważ jednak strumień chlorków z koncentratu rośnie ze wzrostem jego stężenia, to – nawet przy jednoczesnym wzroście intensywności sorpcji – ilość chlorków trafiających do dializatu również zwiększa się, co prowadzi do niższego stężenia równowagowego i wyższej skuteczności wymiany anionów (rys. 4.8).



Rys. 4.8. Wpływ stężenia koncentratu na wielkość strumienia chlorków oraz na wielkość sorpcji w membranie (membrana Selemion AMV, roztwór zasilający 5 mol/m³ NaHCO₃, stosunek objętości roztworów 1:1)

Ze zjawiskiem sorpcji ściśle wiąże się przeciek elektrolitu z koncentratu do roztworu zasilającego. Na rys. 4.9 przedstawiono zakres wielkości przecieku soli (wyrażonego jako różnica wielkości strumieni anionów wymienianych między roztworami) w czasie dializy Donnana. Największa intensywność przecieku obserwowana była w przypadku procesów z membraną Neosepta AFN – intensywność przecieku soli jest tu nawet o rząd wielkości wyższa niż u pozostałych membran. Przeciek NaCl jest najniższy dla membrany Selemion AMV, gdzie nawet przy najwyższym stężeniu koncentratu nie występuje bądź jest na poziomie minimalnym.

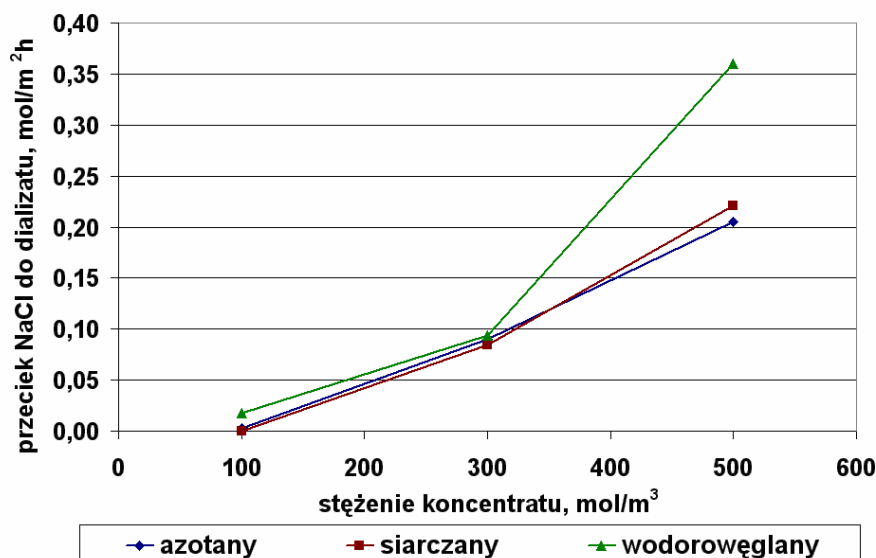


Rys. 4.9. Zakres wielkości przecieku soli obserwowany w czasie dializy Donnana roztworów jednoskładnikowych z różnymi membranami anionowymiennymi

Membranę AFN, dla której obserwowano najwyższy przeciek soli, charakteryzuje najniższy stopień usieciowania matrycy (najwyższa zawartość wody w membranie – 64,8%). Przy wysokich stężeniach roztworu zewnętrznego wnikanie elektrolitu do tej membrany i jego dyfuzja do roztworu zasilającego są znacznie bardziej uproszczone i intensywne, niż w przypadku membran silniej usieciowanych, zwłaszcza membrany AMV (o najniższej zawartości wody – 19,9%).

W przypadku badanych membran najwyższy przeciek obserwowano w procesach, w których wymienianym anionem były wodorowęglany. Może być to związane z najniższym współczynnikiem selektywności badanych membran wobec tego przeciwjonu (tab. 4.4). W porównaniu z chlorkami, jony HCO_3^- wykazują znacznie niższe powinowactwo do grup jonoczynnych membrany anionowymiennej. Oznacza to, iż słabo obsadzone przez wodorowęglany miejsca aktywne w membranie pozostają „wolne” i zostają wykorzystane przez jony chlorkowe (w połączeniu z kationem Na^+).

Wielkość przecieku soli uzależniona jest przede wszystkim od stężenia roztworu odbierającego (rys. 4.10 i tab. 4.7). Przy najniższym z badanych stężeń (100 mol/m^3) przeciek NaCl praktycznie nie występuje, pojawia się dopiero przy stężeniu 300 mol/m^3 . W przypadku tego stężenia intensywność przecieku przez membranę Neosepta AFN nie przekracza $0,116 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$. Membrana AMV przy stężeniu 300 mol/m^3 nie wykazuje przecieku, dla membrany DMV przeciek pojawia się jedynie w przypadku wymiany wodorowęglanów i mieści się w zakresie $0,006\text{-}0,019 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$. Równie niski przeciek obserwowany jest dla membrany AMX – od $0,006 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$ (usuwanie wodorowęglanów) do $0,049 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$ (usuwanie azotanów). Zjawisko przecieku elektrolitu nabiera szczególnego znaczenia przy najwyższym z badanych stężeń roztworu odbierającego – 500 mol/m^3 . Przy tym stężeniu koncentratu praktycznie dla wszystkich membran i w każdych warunkach procesowych obserwowano przechodzenie balastowego NaCl do strumienia zasilającego. Wykorzystanie membrany AFN wiązało się z największą intensywnością przecieku: $0,205\text{-}0,360 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$. Najniższy przeciek obserwowano u membrany AMV i mieścił się on w przedziale $0,007\text{-}0,018 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$, przy czym najwyższa wartość odnosi się do wymiany wodorowęglanów. Dodatkowo, w przypadku membrany AMV przeciek soli przy stężeniu koncentratu 500 mol/m^3 w niektórych przypadkach nie występował w ogóle. Dla membrany DMV wielkość przecieku w przypadku najwyższego stężenia koncentratu mieściła się w przedziale $0,007\text{-}0,043 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$, a dla membrany AMX nie przekraczała wartości $0,093 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$.

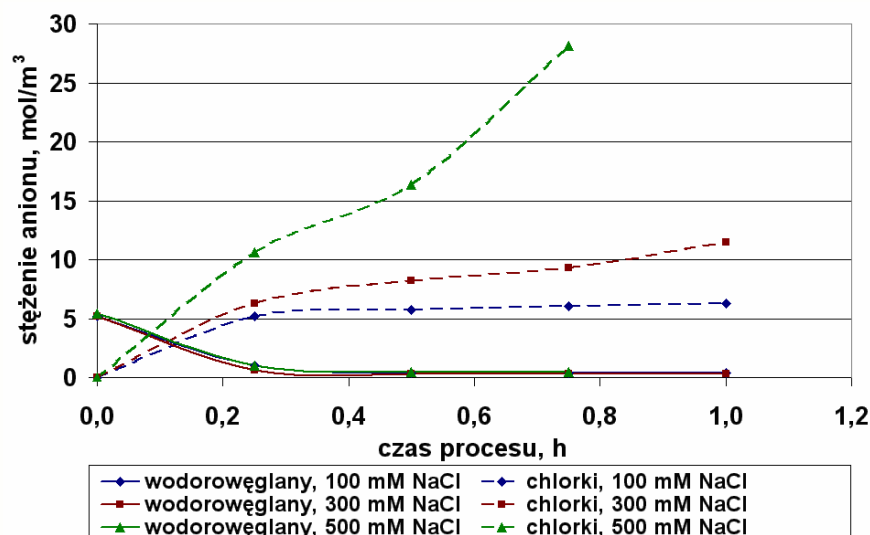


Rys. 4.10. Wpływ stężenia koncentratu na wielkość przecieku NaCl do roztworu zasilającego (membrana Neosepta AFN, stosunek objętości roztworów 1:1)

Tabela 4.7. Wpływ stężenia koncentratu na wielkość przecieku soli przez membranę Neosepta AFN (roztwór zasilający 5 mol/m³ NaHCO₃, stosunek objętości roztworów 1:1)

Stężenie roztworu odbierającego	DIALIZAT		
	$J_{HCO_3^-}$ mol/m²·h	J_{Cl^-} mol/m²·h	L_{NaCl} mol/m²·h
100 mol/m³	0,168	-0,186	0,018
300 mol/m³	0,172	-0,266	0,094
500 mol/m³	0,172	-0,532	0,360

Analizując uzyskane wyniki, nie zaobserwowano wyraźnego wpływu stosunku objętości roztworów biorących udział w procesie na wielkość przecieku soli. Bardzo istotny jest natomiast wpływ czasu procesu na wielkość przecieku (rys. 4.11). O ile w początkowej fazie dializy Donnana wymiana jonów jest stechiometryczna (zwłaszcza przy niższych stężeniach koncentratu), to w miarę upływu czasu pojawia się dyfuzja elektrolitu, której intensywność sukcesywnie rośnie. Przemawia to za tym, aby w praktyce nie prowadzić procesu do momentu ustalenia się równowagi donnanowskiej, ale kończyć go po pierwszej fazie, kiedy wymieniona zostaje już zasadnicza ilość niepożądanego anionu (rys. 4.3), a przeciek soli jest jeszcze nieznaczny.



Rys. 4.11. Zmiana wielkości przecieku w czasie trwania dializy Donnana (membrana Neosepta AFN, roztwór zasilający $5 \text{ mol/m}^3 \text{ NaHCO}_3$, stosunek objętości roztworów 1:1)

4.1.2. Roztwory wieloskładnikowe

4.1.2.1. Przebieg badań

Roztwory wieloskładnikowe zawierały po $3 \text{ mol/m}^3 \text{ NaNO}_3$, Na_2SO_4 , NaHCO_3 oraz NaCl . Objętość roztworu zasilającego wynosiła 10 dm^3 . Roztworem odbierającym był roztwór NaCl o stężeniu 100, 300 lub 500 mol/m^3 i objętości $2,5 \text{ dm}^3$. Proces prowadzono do momentu ustalenia się stężenia najwolniej usuwanego anionu w roztworze zasilającym. Do obliczeń skuteczności wymiany anionów i wielkości strumieni jonowych przyjmowano osobny czas dla każdego ze składników, tj. czas, po którym dany składnik osiągnął swoje stężenie równowagowe. Wspólny czas – odpowiadający ustaleniu się równowagi dla najwolniej usuwanego składnika – brano pod uwagę podczas rozpatrywania zjawiska przecieku soli.

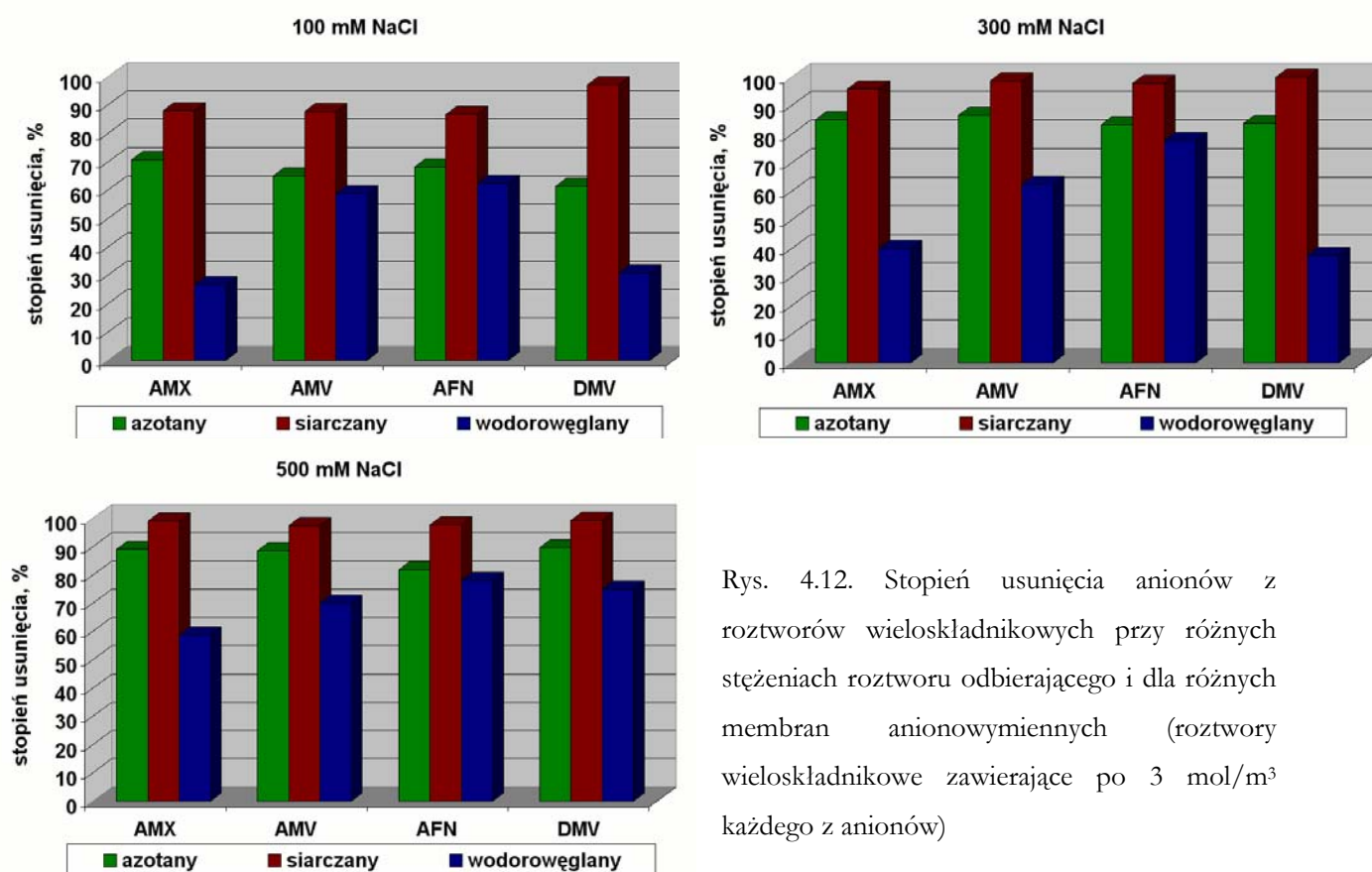
4.1.2.2. Skuteczność wymiany anionów z roztworów wieloskładnikowych

Niezależnie od wykorzystanej membrany, najskuteczniej usuwanym anionem okazały się siarczany – stopień ich wymiany wynosił od 86 do 100% (rys. 4.12). Przy takich samych parametrach procesowych różnica skuteczności usuwania siarczanów dla poszczególnych membran nie przekraczała 9% (najwyższa różnica była obserwowana przy stężeniu koncentratu 100 mol/m^3 i malała ze wzrostem tego stężenia – przy stężeniu 500 mol/m^3 wynosiła tylko od 0,5 do 1,3%).

Obserwowany stopień wymiany azotanów wynosił 61-90%, przy 8-9-procentowej różnicy skuteczności ich wymiany na poszczególnych membranach (najskuteczniejsza wymiana azotanów miała miejsce przy wykorzystaniu membrany AMX).

Z najniższą skutecznością zachodziła wymiana wodorowęglanów – od 27 do 78%, przy czym membrana AFN zapewniała najlepsze efekty i skuteczność wymiany porównywalną ze skutecznością wymiany azotanów (62-78%). Membrana Selemion AMV pozwalała na wymianę wodorowęglanów ze skutecznością 59-70%. Membrany Neosepta AMX i Selemion DMV to skuteczność wymiany HCO_3^- odpowiednio: 27-59% i 31-75%.

W przypadku roztworów wieloskładnikowych zachodzi konkurencja między obecnymi w nadawie anionami i uwidacznia się wpływ ich charakterystyki na przebieg i efekty dializy Donnana. Ponieważ w układzie wieloskładnikowym równowaga ustala się osobno dla każdej pary wymienianych jonów (NO_3^- -Cl, SO_4^{2-} -Cl i HCO_3^- -Cl), stężenia równowagowe poszczególnych anionów są inne, ponadto ustalają się na innym poziomie niż w przypadku roztworów jednoskładnikowych.

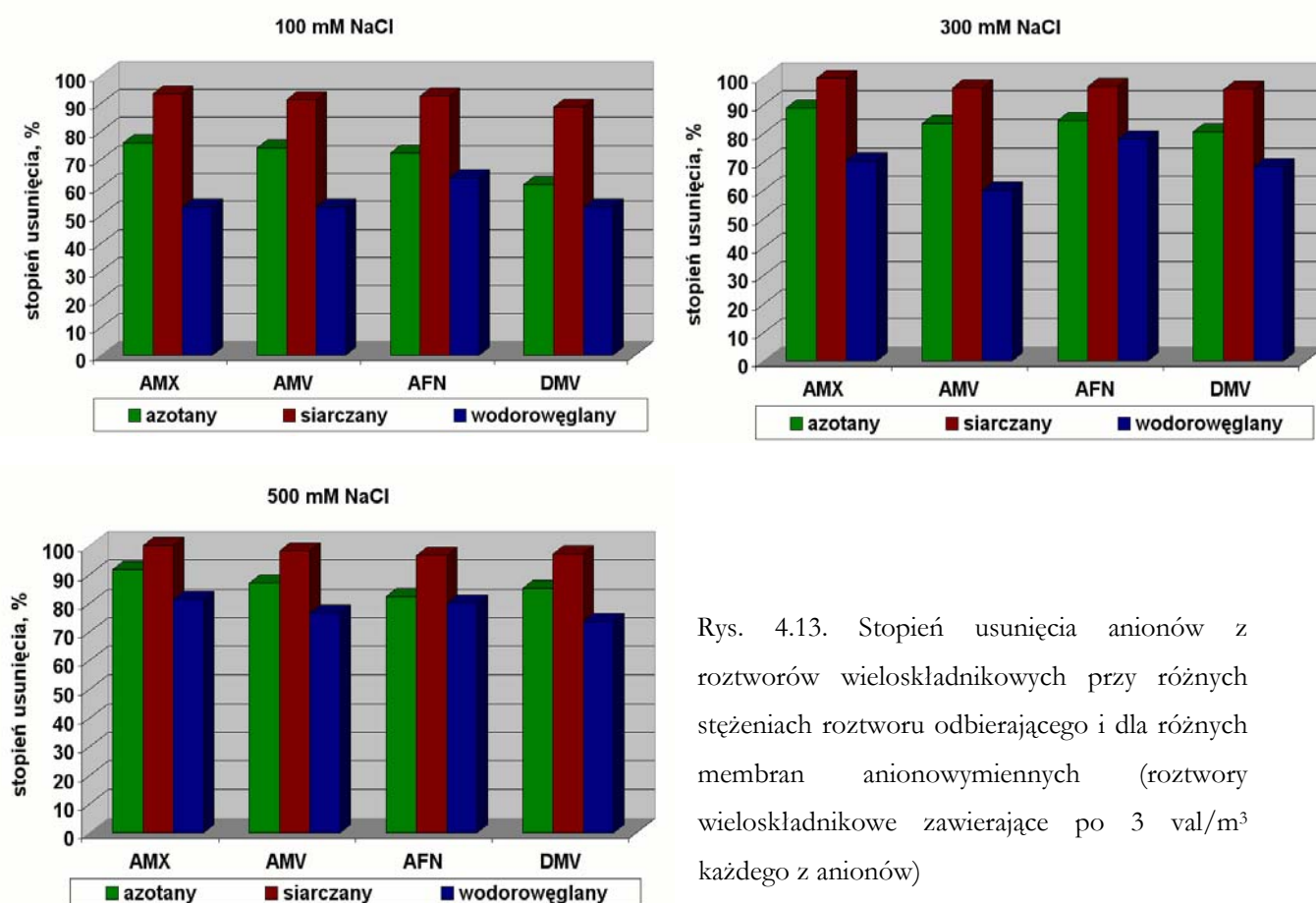


Rys. 4.12. Stopień usunięcia anionów z roztworów wieloskładnikowych przy różnych stężeniach roztworu odbierającego i dla różnych membran anionowymiennych (roztwory wieloskładnikowe zawierające po 3 mol/m³ każdego z anionów)

Obserwowana preferencyjna wymiana siarczanów ma związek z korzystną charakterystyką tego jonu – podwójnym ładunkiem, stosunkowo niewielkim promieniem jonowym i wysoką mobilnością w fazie roztworu i membrany. Równocześnie, w przypadku roztworu wieloskładnikowego zawierającego po 3 mol/m³ każdej z soli, stężenie równoważnikowe jonów SO_4^{2-} jest na początku procesu dwukrotnie wyższe niż stężenie azotanów czy wodorowęglanów,

co mogłoby również przyczyniać się do tego, że ich usuwanie z nadawy jest w pewien sposób faworyzowane.

Aby sprawdzić, w jakim stopniu wyniesione stężenie siarczanów przyczynia się do ich preferencyjnego transportu, przeprowadzono serię badań dla roztworów zawierających po 3 val/m³ soli NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ i NaHCO₃. Wyniki tej serii badawczej przedstawiono na rys. 4.13.



Rys. 4.13. Stopień usunięcia anionów z roztworów wieloskładnikowych przy różnych stężeniach roztworu odbierającego i dla różnych membran anionowymiennych (roztwory wieloskładnikowe zawierające po 3 val/m³ każdego z anionów)

Ponieważ najskuteczniejszą wymianę siarczanów obserwowano również w przypadku takiego samego stężenia równoważnikowego wszystkich anionów, oznacza to, że na ich preferencyjny transport wpływa przede wszystkim korzystna charakterystyka anionu SO₄²⁻. Kiedy zrównane zostały stężenia równoważnikowe anionów konkurujących między sobą w procesie wymiany jonowej, zauważono natomiast wyraźną poprawę skuteczności wymiany wodorowęglanów. Widoczna jest ona przede wszystkim w przypadku membran AMX i DMV, dla których skuteczność usuwania wodorowęglanów z roztworów zawierających po 3 mol/m³ wszystkich anionów była najniższa. W przypadku membran AFN i AMV poprawa skuteczności wymiany wodorowęglanów nie jest tak znacząca. Można stwierdzić, iż w przypadku membran, których silnie usieciowana struktura wewnętrzna utrudnia transport wodorowęglanów, istotny

wpływ na końcowy efekt ich wymiany mają początkowe stężenia anionów konkurujących ze sobą w roztworze. Jeśli stężenia równoważnikowe anionów są takie same, wówczas wodorowęglany są usuwane z wyższą skutecznością niż w sytuacji zwiększonego stężenia innych anionów.

Oprócz charakterystyki anionu i właściwości membrany anionowymiennej, na skuteczność wymiany anionów znacząco wpływa stężenie koncentratu. Ze wzrostem tego stężenia maleje stężenie równowagowe wymienianego jonu, a tym samym rośnie możliwy do osiągnięcia stopień wymiany anionów. Równocześnie maleją różnice w skuteczności wymiany poszczególnych jonów z jednego roztworu (rys. 4.12 i 4.13). Przy niższej sile napędowej procesu, w pierwszej kolejności przenoszone są jony charakteryzujące się wyższą mobilnością, a dopiero później wykorzystywane są większe i mniej ruchliwe aniony – w tym przypadku wodorowęglany. Natomiast przy najwyższym ze stężeń koncentratu właściwości wymienianych anionów zaczynają tracić na znaczeniu. Przykładowo, dla membrany DMV różnica skuteczności wymiany siarczanów i azotanów (przy stężeniu koncentratu 100 mol/m^3) wynosi 36%, a azotanów i wodorowęglanów – 30,5%. Przy najwyższym stężeniu koncentratu różnica w skuteczności usuwania tych anionów spada zdecydowanie i wynosi odpowiednio: 9,7 oraz 14,7%. Podobnie jest w przypadku pozostałych membran. Ze wzrostem stężenia koncentratu rośnie przede wszystkim skuteczność usuwania dużych jonów, tj. wodorowęglanów (nawet o 44%). Z kolei skuteczność wymiany siarczanów zmienia się – przy tej samej zmianie stężenia koncentratu – w znacznie mniejszym stopniu (maksymalnie 10%).

Membrana AFN już przy najniższych stężeniach koncentratu zapewnia efektywną wymianę wszystkich anionów i przy zwiększaniu stężenia koncentratu obserwuje się niewielką poprawę skuteczności ich usuwania w porównaniu z membraną AMX (np. skuteczność usuwania wodorowęglanów poprawia się przy wzroście stężenia ze 100 do 500 mol/m^3 o 15% dla membrany AFN, ale aż o 44% w przypadku membrany AMX). Dodatkowo, w przypadku membrany Neosepta AFN skuteczność usuwania wodorowęglanów obserwowana przy średnim stężeniu koncentratu (78%) jest wyraźnie wyższa niż dla pozostałych membran.

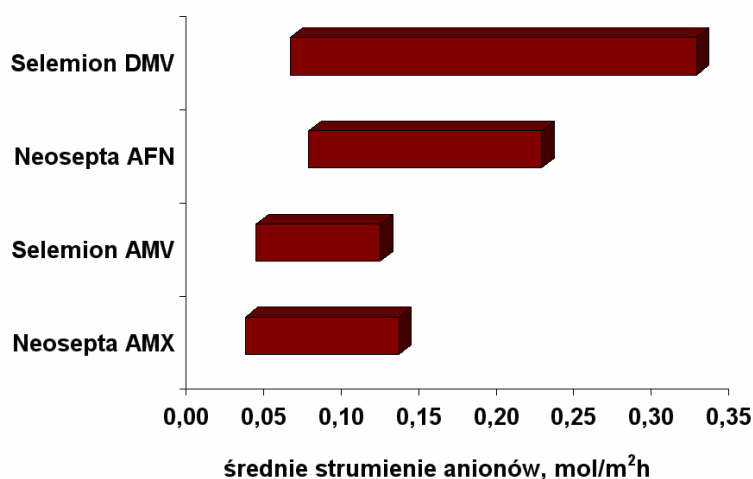
Należy również zauważyć, iż największa poprawa skuteczności wymiany anionów obserwowana jest przy wzroście stężenia koncentratu ze 100 do 300 mol/m^3 , natomiast przy dalszym wzroście stężenia koncentratu (z 300 do 500 mol/m^3) zmiana jest znacznie mniejsza, co oznacza niecelowość stosowania wysokich stężeń soli w odbiorniku.

Dializę Donnana roztworów wieloskładnikowych cechuje mniejsza dynamika zmian stężeń anionów w czasie niż ta obserwowana w przypadku roztworów jednoskładnikowych. Z uwagi na wyższe całkowite stężenie początkowe roztworu zasilającego, a przede wszystkim obecność trzech anionów konkurujących ze sobą w procesie wymiany, nie obserwuje się tak szybkiej

pierwszej fazy procesu, aczkolwiek również można wyróżnić okres, kiedy stężenie anionów spada szybko i fazę, kiedy rozpoczyna się powolne i długotrwałe dochodzenie układu do stanu równowagi. Stężenie równowagowe, jak również czas potrzebny na jego osiągnięcie są przy tym różne dla poszczególnych anionów. Typowa jest sytuacja, kiedy stężenie jednego z „szybszych” anionów ustala się (zwykle są to jony NO_3^- lub SO_4^{2-}), gdy tymczasem pozostałe aniony nie osiągnęły jeszcze stanu równowagi. Z reguły najwolniej wymienianym anionem są jony HCO_3^- i do czasu, aż ich stężenie w roztworze zasilającym ustabilizuje się, obserwowana jest dyfuzja wsteczna tych anionów, które szybciej osiągnęły równowagę, i wahania ich stężenia w roztworze zasilającym.

4.1.2.3. Strumienie jonów w czasie dializy Donnana roztworów wieloskładnikowych

Zakres wielkości średnich strumieni jonów obserwowanych w czasie dializy Donnana roztworów wieloskładnikowych przedstawiono na rys. 4.14.



Rys. 4.14. Zakres wielkości średnich strumieni anionów dla poszczególnych membran anionowymiennych w czasie dializy Donnana roztworów wieloskładnikowych

Na wielkość strumieni ma wpływ rodzaj wykorzystanej membrany anionowymiennej. Zdecydowanie wyższe strumienie obserwowano przy membranach Neosepta AFN oraz Selemion DMV, natomiast najniższe strumienie cechują membranę Selemion AMV.

Dane w tabeli 4.8 przedstawiają wpływ stężenia koncentratu na średni strumień anionów w czasie dializy Donnana z różnymi membranami anionowymiennymi. Niejednoznaczność zmian strumienia wraz ze wzrostem stężenia koncentratu wynika stąd, iż wielkość średniego strumienia uzależniona jest od czasu trwania procesu (proces prowadzony przy wyższym stężeniu koncentratu może trwać dłużej od procesu prowadzonego przy niższym stężeniu roztworu odbierającego).

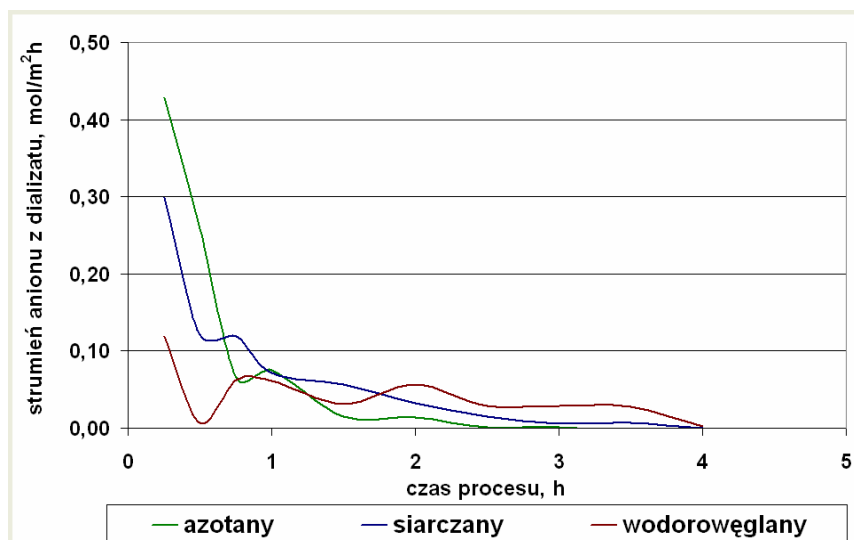
Oprócz zróżnicowania wielkości strumieni w poszczególnych membranach, wyraźna jest również różnica strumieni poszczególnych anionów – wartości obserwowane dla wodorowęglanów są w przypadku wszystkich membran zdecydowanie niższe niż dla azotanów i siarczanów. Przekłada się to na szybsze ustalanie się stężenia równowagowego jonów NO_3^- i SO_4^{2-} , oraz ma wpływ na ich niższe stężenia równowagowe. Praktycznie w każdym przypadku azotany jako pierwsze dochodzą do stanu równowagi, choć skuteczność ich usuwania jest nieco niższa niż skuteczność wymiany „wolniejszych” siarczanów. Wynika to z opisywanych już różnic w powinowactwie obu anionów do grup jonoczynnych membrany.

Tabela 4.8. Średni strumień anionów z roztworu zasilającego w czasie dializy Donnana roztworów wieloskładnikowych przy różnych stężeniach koncentratu i dla różnych membran anionowymiennych

Wymieniany anion	Membrana	Średni strumień anionu ($\text{mol}/\text{m}^2 \text{ h}$) przy stężeniu NaCl w koncentracie:		
		100 mol/m^3	300 mol/m^3	500 mol/m^3
NO_3^-	Neosepta AMX	0,122	0,115	0,067
	Neosepta AFN	0,149	0,210	0,223
	Selemion DMV	0,174	0,155	0,122
	Selemion AMV	0,093	0,074	0,119
SO_4^{2-}	Neosepta AMX	0,118	0,131	0,075
	Neosepta AFN	0,113	0,154	0,123
	Selemion DMV	0,236	0,323	0,121
	Selemion AMV	0,062	0,060	0,060
HCO_3^-	Neosepta AMX	0,032	0,046	0,043
	Neosepta AFN	0,074	0,090	0,073
	Selemion DMV	0,080	0,061	0,087
	Selemion AMV	0,050	0,043	0,039

Na rys. 4.15 przedstawiono nieregularność zmian strumieni jonowych w czasie procesu, charakterystyczną dla dializy Donnana roztworów wieloskładnikowych (rozdział 2.2). Znaczny spadek stężenia jednego z anionów wywołuje równoczesny wzrost strumienia anionu dotąd słabiej przenoszonego – z uwagi na „zwolnienie” miejsca wewnątrz membrany oraz z powodu powstania dodatkowej siły napędowej procesu, wywołanej obecnością wymienionych anionów w koncentracie. W przypadku roztworów wieloskładnikowych skumulowane w koncentracie aniony (wcześniej usunięte z dializatu) wchodzą w skład puli anionów potencjalnie biorących

udział w wymianie, a więc podnoszą stężenie koncentratu. Oprócz wymiany chlorki – anion, mamy do czynienia również z wymianą anion – anion, choć oczywiście udział tego drugiego rodzaju wymiany jonowej jest niewielki (obserwowany w postaci chwilowego ujemnego strumienia danego anionu (czyli jego powrotu do dializatu)).



Rys. 4.15. Zmiany strumieni anionów w czasie dializy Donnana roztworu wieloskładnikowego (membrana Selemion AMV, stężenie koncentratu 300 mol/m³)

4.1.2.4. Sorpcja wewnątrzmembranowa i przeciek soli

W przypadku roztworów wieloskładnikowych udział sorpcji w całkowitym strumieniu chlorków opuszczającym roztwór odbierający mieścił się w przedziale 0-74% i rósł wraz ze wzrostem stężenia koncentratu (tab. 4.9). Najwyższe wartości sorpcji obserwowano w przypadku membrany Neosepta AFN, natomiast najniższe – dla membrany Selemion AMV.

Tabela 4.9. Wielkość sorpcji w membranie dla różnych stężeń roztworu odbierającego i różnych membran anionowymiennych

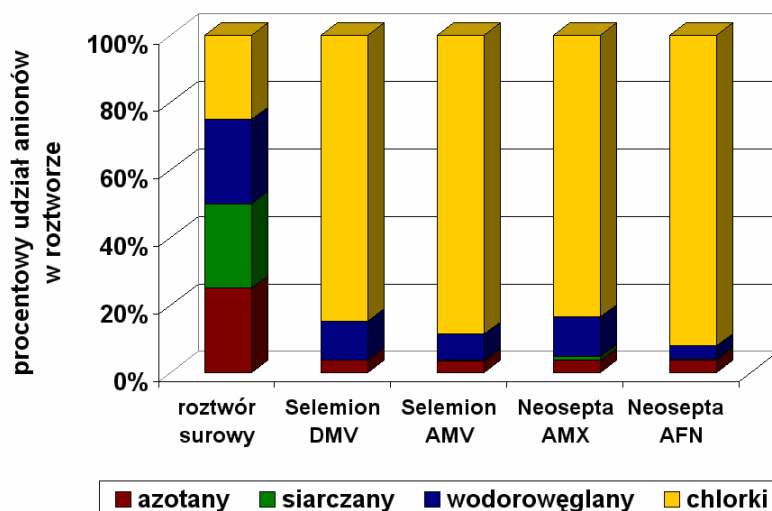
Membrana	Stężenie NaCl w odbiorniku, mol/m ³		
	100	300	500
Neosepta AFN	0,079	0,725	0,658
Neosepta AMX	0,063	0,364	0,723
Selemion DMV	0,000	0,430	0,622
Selemion AMV	0,037	0,021	0,500

Przeciek soli w czasie dializy Donnana roztworów wieloskładnikowych z membranami anionowymiennymi zaobserwowano jedynie w przypadku membrany Neosepta AFN (dla stężenia koncentratu 300 mol/m³ przeciek wynosił 0,018 mol/m²h, natomiast dla stężenia

500 mol/m³ – 0,438 mol/m² h) oraz dla membrany Selemion AMV (0,032 mol/m² h przy stężeniu koncentratu 500 mol/m³).

4.1.2.5. Wybór membrany anionowymiennej o najkorzystniejszych właściwościach transportowych

Na rys. 4.16 przedstawiono zmianę składu jonowego roztworów wieloskładnikowych w wyniku dializy Donnana z wykorzystaniem różnych membran anionowymiennych przy stężeniu koncentratu uznanym za najkorzystniejsze – 300 mol/m³ NaCl.



Rys. 4.16. Zmiana składu jonowego roztworów wieloskładnikowych w procesie dializy Donnana z membranami anionowymiennymi (stężenie koncentratu 300 mol/m³)

Początkowy skład jonowy roztworu ulega w czasie dializy Donnana zasadniczej zmianie. Po procesie ponad 80-90% wszystkich anionów stanowią chlorki, a udział siarczanów i azotanów w całkowitej masie anionów zostaje znacząco zmniejszony, i mieści się w przedziale 0-1,11% i 3,3-3,7%. Wodorowęglany po dializie Donnana stanowią od 3,95-11,71% wszystkich anionów obecnych w roztworze, przy czym z uwagi na ich wymianę najkorzystniejszy efekt procesowy zapewnia membrana Selemion AFN (obniżenie udziału HCO₃⁻ w roztworze z 25 do 3,95%).

Membrana Neosepta AFN zapewnia również najwyższe wartości strumieni jonowych i najkrótsze czasy procesu. Przy średnim z badanych stężeń koncentratu membrana ta daje efekty takie same (lub lepsze), jak pozostałe membrany przy najwyższym stężeniu NaCl (500 mol/m³).

4.2. Wymiana kationów w procesie dializy Donnana

4.2.1. Roztwory jednoskładnikowe

4.2.1.1. Przebieg badań

Roztwory jednoskładnikowe o stężeniu soli 5 mol/m^3 przygotowano na bazie CaCl_2 i MgCl_2 . Roztworem odbierającym w dializie Donnana był roztwór NaCl o czterech stężeniach: 50, 100, 200 i 300 mol/m^3 i objętości $2,5 \text{ dm}^3$. Objętość roztworu zasilającego wynosiła: 2,5, 5 lub 10 dm^3 . Natężenie przepływu nadawy wynosiło $75 \text{ dm}^3/\text{h}$, natomiast koncentratu – $30 \text{ dm}^3/\text{h}$. Moduł membranowy do dializy Donnana składał się z 20 par komór wyposażonych w membrany kationowymienne: Neosepta CMX lub Selemion CMV, o łącznej powierzchni czynnej $0,140 \text{ m}^2$. Każdorazowo proces prowadzony był do momentu ustalenia się stężenia wymienianego kationu w roztworze zasilającym.

4.2.1.2. Skuteczność wymiany kationów z roztworów jednoskładnikowych

W tabelach 4.10 – 4.11 przedstawiono zakres skuteczności wymiany kationów, średnie strumienie oraz czasy trwania procesów do momentu ustalenia się równowagi donnanowskiej, a także średni przeciek soli obserwowany w czasie dializy Donnana z wykorzystaniem obu badanych membran kationowymiennych.

Tabela 4.10. Charakterystyka usuwania jonów Ca^{2+} w procesie dializy Donnana

Ca^{2+}		
	Selemion CMV	Neosepta CMX
R, %	63 – 99	63 – 99
$J_{\text{śr}}$, $\text{mol/m}^2 \text{ h}$	0,061 – 0,156	0,035 – 0,106
$t_{\text{śr}}$, min	40 – 210	50 – 360
L_{NaCl}, $\text{mol/m}^2\text{h}$	0 – 0,14	0 – 0,05

Tabela 4.11. Charakterystyka usuwania jonów Mg^{2+} w procesie dializy Donnana

Mg^{2+}		
	Selemion CMV	Neosepta CMX
R, %	61 – 99	67 – 99
$J_{\text{śr}}$, $\text{mol/m}^2 \text{ h}$	0,066 – 0,143	0,046 – 0,106
$t_{\text{śr}}$, min	50 – 210	60 – 360
L_{NaCl}, $\text{mol/m}^2\text{h}$	0 – 0,09	0,01 – 0,08

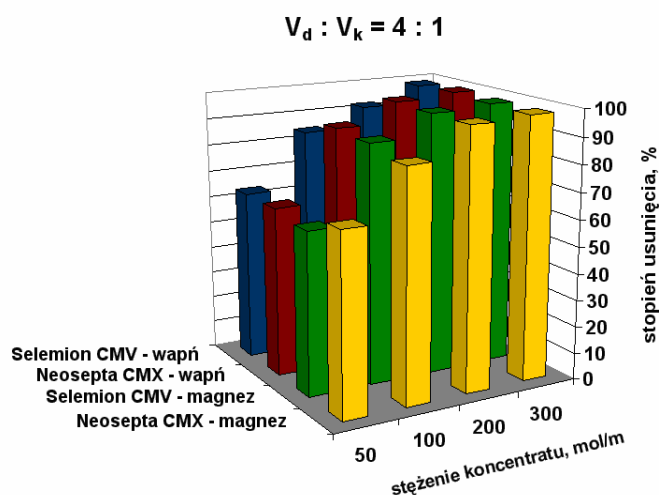
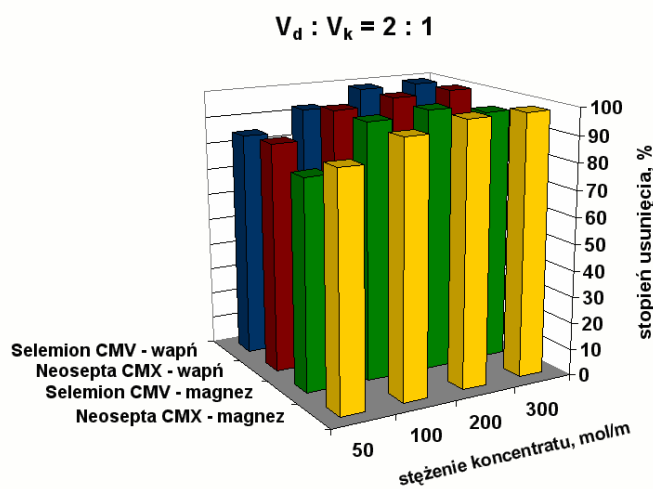
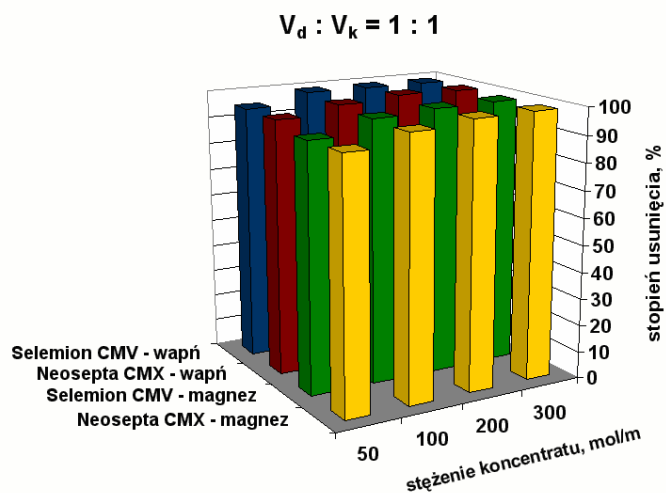
Przy takich samych parametrach procesowych, maksymalny stopień wymiany wapnia i magnezu dla membran Selemion CMV i Neosepta CMX jest zbliżony (różnice nie przekraczają 6-8%). Dla danej membrany obserwuje się zbliżoną wartość maksymalnego stopnia wymiany kationów Ca^{2+} i Mg^{2+} (różnice nie przekraczają 6% w przypadku membrany CMV i 4% dla membrany CMX). Oba wymieniane kationy są kationami dwuwartościowymi i w czasie ich wymiany (przy tych samych parametrach procesowych) na jon Na^+ potencjał elektrochemiczny obu układów ($\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ i $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$) w stanie równowagi jest praktycznie taki sam, co oznacza zbliżone stężenia równowagowe w nadawie.

Na skuteczność wymiany kationów wpływają przede wszystkim warunki procesowe – czyli stężenie koncentratu i stosunek objętości roztworów (rys. 4.17).

Przy stosunku objętości roztworów 1:1 skuteczność wymiany wapnia dla najniższego stężenia koncentratu (50 mol/m^3) wynosi 95%, a magnezu – 92% (dla obu membran kationowymiennych). Zwiększenie stężenia koncentratu do 300 mol/m^3 zwiększa skuteczność usuwania wapnia i magnezu do 99%. Podobnie jak w przypadku wymiany anionów, zwiększenie stosunku objętości roztworów powoduje spadek skuteczności wymiany kationów. Przy niskim stężeniu koncentratu (50 mol/m^3) różnica skuteczności wymiany kationu przy stosunku objętości 1:1 i 4:1 wynosiła od 25-32%. Natomiast przy wysokich stężeniach ($200\text{-}300 \text{ mol/m}^3 \text{ NaCl}$) – różnica nie przekraczała 7%.

Wraz ze wzrostem stosunku objętości roztworów rośnie różnica skuteczności usuwania kationów przy różnych stężeniach koncentratu. Dla najwyższego badanego stosunku objętości ($V_d:V_k = 4:1$) i najniższego stężenia koncentratu skuteczność usuwania wapnia i magnezu wynosiła 63% i 61% (membrana CMV) oraz 63 i 67% (membrana CMX). Przy stężeniu koncentratu 300 mol/m^3 skuteczność wymiany wzrastała do 99% dla wapnia i 98% dla magnezu. Jest to wzrost znaczący, toteż przy wyższym stosunku objętości roztworów (co jest korzystniejsze z ekonomicznego punktu widzenia) warto rozważyć zastosowanie wyższego stężenia koncentratu.

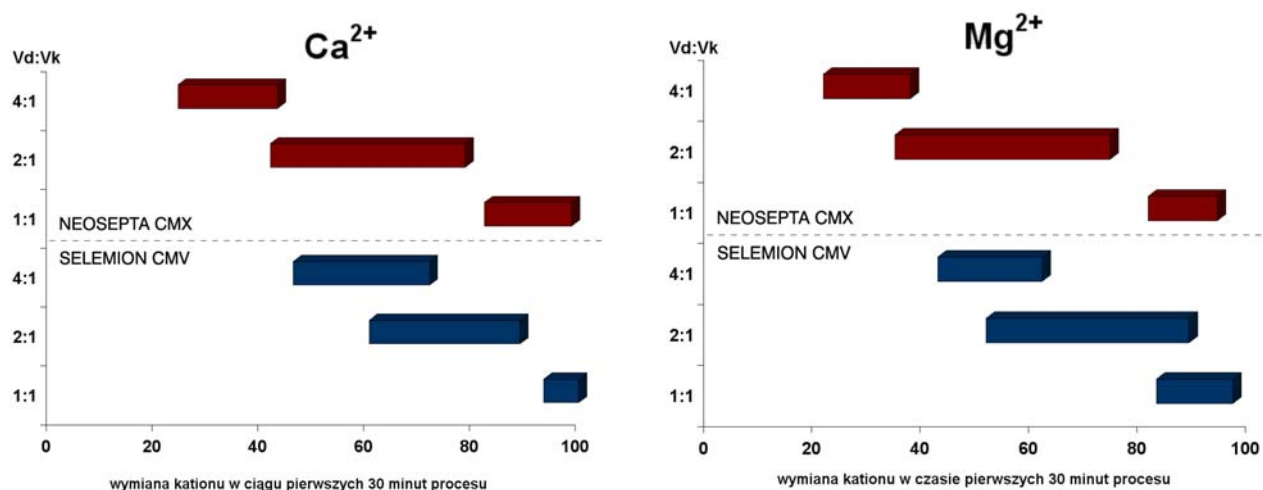
Przy wyższych stosunkach objętości roztworów największe różnice w stopniu wymiany kationów obserwowane są przy zmianie stężenia koncentratu w zakresie $50\text{-}200 \text{ mol/m}^3$. Dla membrany CMV różnica ta wynosi 28% w przypadku Ca^{2+} i 36% w przypadku Mg^{2+} ; dla membrany CMX – odpowiednio 34 i 30%. Z kolei przy zmianie stężenia od 200 do 300 mol/m^3 , obserwowana poprawa skuteczności wymiany to zaledwie 1% (a w przypadku membrany CMV i jonów Ca^{2+} – 6%).



Rys. 4.17. Wpływ stężenia koncentratu na stopień usunięcia kationów z roztworów jednoskładnikowych przy różnych stosunkach objętości roztworów

W pierwszej fazie procesu (w ciągu początkowych 30 minut) z roztworu zasilającego zostaje usunięte od 42 do 99% kationów w przypadku membrany Selemion CMV oraz od 21 do 98% kationów w przypadku membrany Neosepta CMX (rys. 4.18).

Przedział skuteczności wymiany kationów przedstawiony na wykresach obejmuje cztery badane stężenia koncentratu. Ze wzrostem tego stężenia rośnie szybkość przenoszenia kationów – również w pierwszej fazie procesu. Na przykład, przy membranie CMV w ciągu pierwszych 30 minut usunięte zostaje od 82% ($50 \text{ mol/m}^3 \text{ NaCl}$) do 96% (300 mol/m^3) całkowitej ilości jonów Mg^{2+} wymienianej w procesie. Istotny wpływ na dynamikę procesu ma również stosunek objętości roztworów nadawy i koncentratu. Ze wzrostem stosunku objętości roztworów wyraźnie spada szybkość pierwszej fazy procesu. Przykładowo, przy membranie CMX (stężenie NaCl 200 mol/m^3) usunięcie wapnia w pierwszych 30 minutach procesu zmniejsza się z 93% (dla $V_d:V_k = 1:1$) do 30% ($V_d:V_k = 4:1$). Należy również zwrócić uwagę na występujące różnice w dynamice procesu prowadzonego przy wykorzystaniu obu membran kationowymiennej.

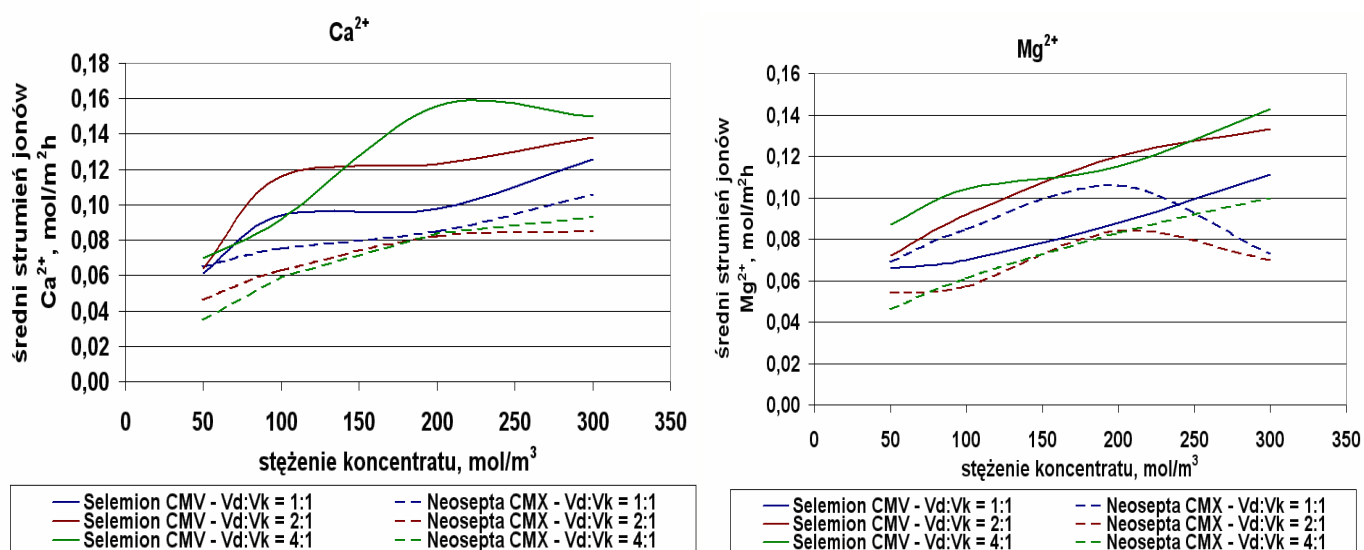


Rys. 4.18. Procent usunięcia kationu z roztworu jednoskładnikowego w ciągu pierwszych 30 minut procesu w odniesieniu do całkowitej ilości kationu usuwanej w dializie Donnana

W drugiej fazie procesu wymiana kationów przebiega znacznie wolniej. W zależności od warunków procesowych i wykorzystanej membrany kationowymiennej, do ostatecznego ustalenia się równowagi upływa jeszcze od 30 minut (membrana CMV) do 5,5 godziny (membrana CMX). Zakończenie procesu po pierwszej fazie (jeśli odpowiedni dobór parametrów procesowych zapewni zadowalający stopień wymiany kationu) pozwala na znaczne obniżenie kosztów dializy Donnana oraz uniknięcie, bądź ograniczenie, przecieku soli, który rozpoczyna się zwykle w drugiej fazie procesu.

4.2.1.3. Strumienie jonów w czasie dializy Donnana roztworów jednoskładnikowych

Mimo porównywalnej skuteczności wymiany obu kationów przy użyciu określonej membrany, obserwowano różnice w wielkości średnich strumieni jonów wapnia i magnezu. Również wielkość średnich strumieni kationów przenoszonych w czasie procesu z wykorzystaniem obu membran różni się znacznie, co wynika z odmiennej struktury wewnętrznej membran CMV i CMX (rys. 4.19 i tab. 4.12). W przypadku membrany Selemion CMV – typowej membrany dialitycznej, cechującej się wyższą zawartością wody, a więc i niższym wewnętrznym usieciowaniem – średnie strumienie są znacznie wyższe niż dla membrany Neosepta CMX.



Rys. 4.19. Średnie strumienie kationów przenoszone w czasie dializy Donnana roztworów jednoskładnikowych

Tabela 4.12. Właściwości membran kationowymiennych wykorzystanych w dializie Donnana [na podstawie badań własnych]

Parametr	Selemion CMV	Neosepta CMX
Pojemność jonowymienna, mmol/g	4,31	2,46
Zawartość wody, %	39,86	26,54

Efektom wyższego strumienia jonów jest krótszy czas wymagany do ustalenia się równowagi donnanowskiej w przypadku membrany CMV. Biorąc pod uwagę porównywalne skuteczności usuwania poszczególnych kationów przez membranę CMX i membranę CMV (tabela 4.13), to właśnie wielkość strumienia i czas procesu będą czynnikami decydującym o wyborze membrany o korzystniejszych właściwościach transportowych. W tym miejscu warto również podkreślić istotne różnice w wielkości strumieni jonów usuwanych z nadawy w czasie dializy Donnana

z membranami kationowymiennymi (rys. 4.19) i z membranami anionowymiennymi (rys. 4.4). W tym drugim przypadku wielkość strumieni jonów jest nawet dwukrotnie wyższa.

Tab. 4.13. Efekty dializy Donnana roztworu zawierającego 5 mol/m³ MgCl₂
(stężenie koncentratu 50 mol/m³, stosunek objętości roztworów 4:1)

	Selemion CMV	Neosepta CMX
Czas do osiągnięcia równowagi, h	2,5	6
Średni strumień kationu przeniesiony w procesie, mol/m ² ·h	0,087	0,046
Stopień usunięcia kationu, %	61	67

Przy obu badanych membranach obserwowano wzrost średniego strumienia kationów wraz ze wzrostem stężenia koncentratu. W przypadku membrany Selemion CMV przy najniższym stężeniu koncentratu (50 mol/m³) średni strumień jonów Ca²⁺ zmienia się w zakresie 0,061-0,070 mol/m²·h, a magnezu 0,066-0,087 mol/m²·h. Przy najwyższym stężeniu (300 mol/m³) wartości te wynoszą odpowiednio: 0,126-0,150 (wapń) i 0,111-0,143 mol/m²·h (magnez). Podobna tendencja obserwowana jest dla membrany Neosepta CMX (średni strumień wapnia przy przejściu od najniższego do najwyższego stężenia koncentratu zmienia się z 0,035-0,065 do 0,085-0,106 mol/m²·h, natomiast dla magnezu z 0,046-0,069 do 0,070-0,100 mol/m²·h).

Tabela 4.14. Wpływ stosunku objętości roztworów na średnie strumienie jonów przenoszone w procesie dializy Donnana (membrana Neosepta CMX, roztwór zasilający 5 mol/m³ MgCl₂; stężenie koncentratu 100 mol/m³)

Stosunek objętości roztworu zasilającego i odbierającego (czas do osiągnięcia równowagi)	DIALIZAT		KONCENTRAT	
	$J_{Mg^{2+}}$ mol/m ² ·h	J_{Na^+} mol/m ² ·h	$J_{Mg^{2+}}$ mol/m ² ·h	J_{Na^+} mol/m ² ·h
1 : 1 (1 h)	0,085	- 0,192	- 0,103	0,435
2 : 1 (3 h)	0,057	- 0,134	- 0,061	0,228
4 : 1 (5 h)	0,061	- 0,151	- 0,058	0,179

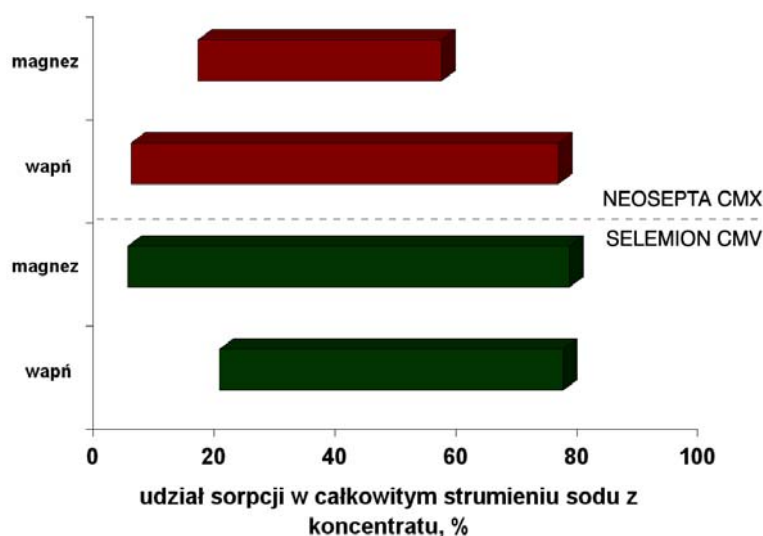
Na średni strumień kationów przenoszony w procesie wpływa również stosunek objętości roztworów. Dla membrany Selemion CMV obserwowano wzrost średniego strumienia kationów wraz ze wzrostem stosunku objętości roztworów, natomiast dla membrany Neosepta CMX zależność była odwrotna – ze wzrostem stosunku objętości roztworów malal średni strumień kationu przenoszony w procesie (tab. 4.14 – 4.15). Obserwowano również wydłużenie czasu potrzebnego do osiągnięcia równowagi donnanowskiej w przypadku wyższych stosunków objętości roztworów.

Tabela 4.15. Wpływ stosunku objętości roztworów na średnie strumienie jonów przenoszone w procesie dializy Donnana (membrana Selemion CMV, roztwór zasilający 5 mol/m³ MgCl₂; stężenie koncentratu 100 mol/m³)

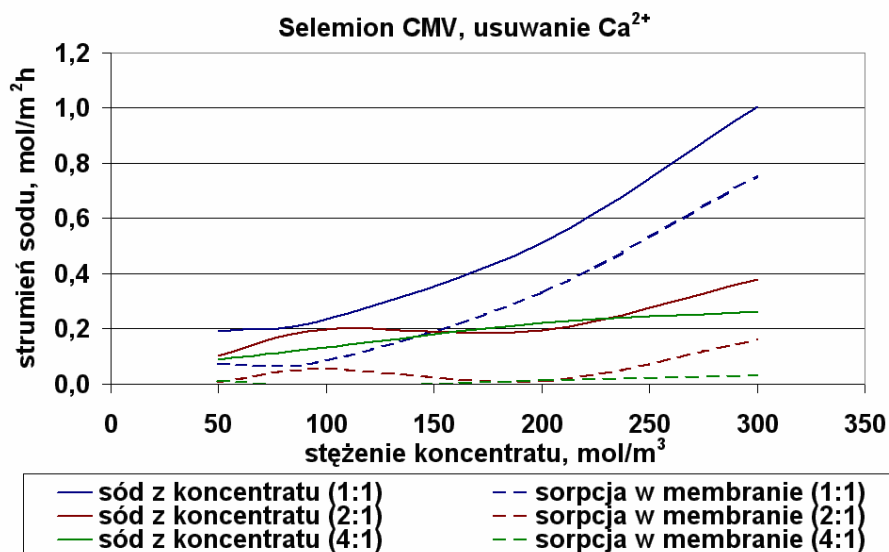
Stosunek objętości roztworu zasilającego i odbierającego (czas do osiągnięcia równowagi)	DIALIZAT		KONCENTRAT	
	$J_{Mg^{2+}}$ mol/m ² ·h	J_{Na^+} mol/m ² ·h	$J_{Mg^{2+}}$ mol/m ² ·h	J_{Na^+} mol/m ² ·h
1 : 1 (1,25 h)	0,070	- 0,138	- 0,087	0,603
2 : 1 (2,25 h)	0,092	- 0,199	- 0,078	0,336
4 : 1 (3,5 h)	0,104	- 0,232	- 0,077	0,242

4.2.1.4. Sorpcja wewnątrzmembranowa i przeciek soli

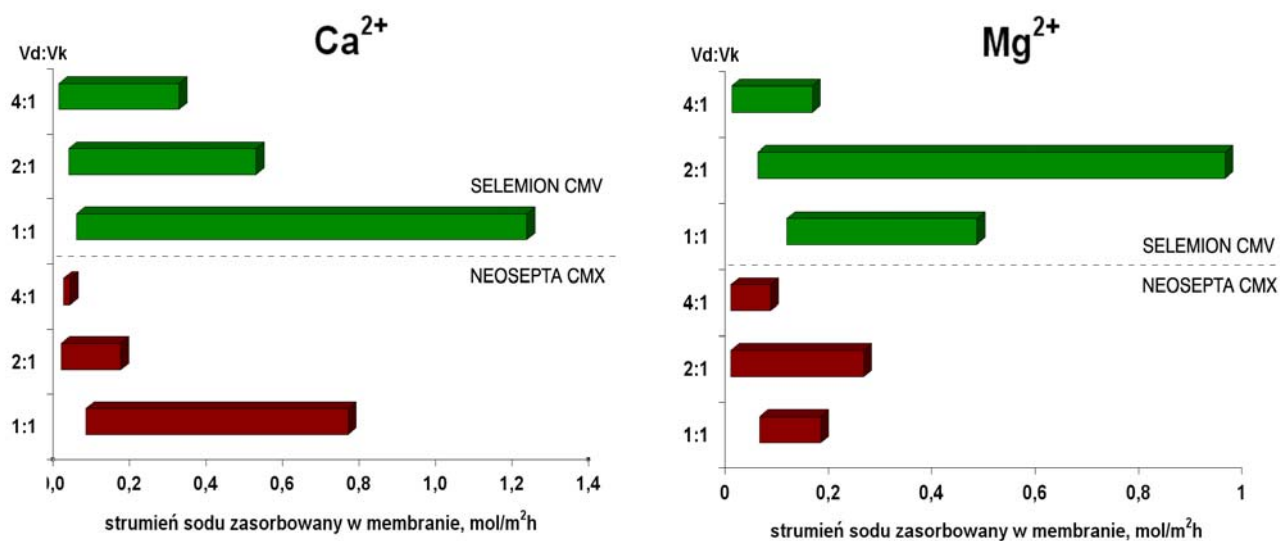
Średni udział sorpcji w całkowitym strumieniu jonów sodu wychodzącym z koncentratu zmienia się w bardzo szerokim zakresie – od 4 do 77% (rys. 4.20). Na wielkość strumienia zasorbowanego wewnątrz membrany wpływa stężenie koncentratu. Wraz ze wzrostem tego stężenia rośnie zarówno strumień jonów sodu opuszczający koncentrat, jak i sorpcja NaCl w membranie (rys. 4.21). Przy zmianie stężenia koncentratu z 50 do 300 mol/m³ obserwowano wzrost wielkości sorpcji w membranie CMX o 57-99%. Strumień elektrolitu sorbowany w membranie zmienia się również wraz ze zmianą stosunku objętości roztworów (rys. 4.22) – ze wzrostem tego stosunku wielkość sorpcji maleje. Widoczna jest również znaczna różnica wielkości sorpcji w przypadku membran CMV (0-1,223 mol/m²·h) i CMX (0-0,756 mol/m²·h), co jest związane z różnicami w strukturze wewnętrznej obu membran (rys. 4.23).



Rys. 4.20. Procentowy udział sorpcji w całkowitym strumieniu jonów Na⁺ z koncentratu w czasie dializy Donnana roztworów jednoskładnikowych

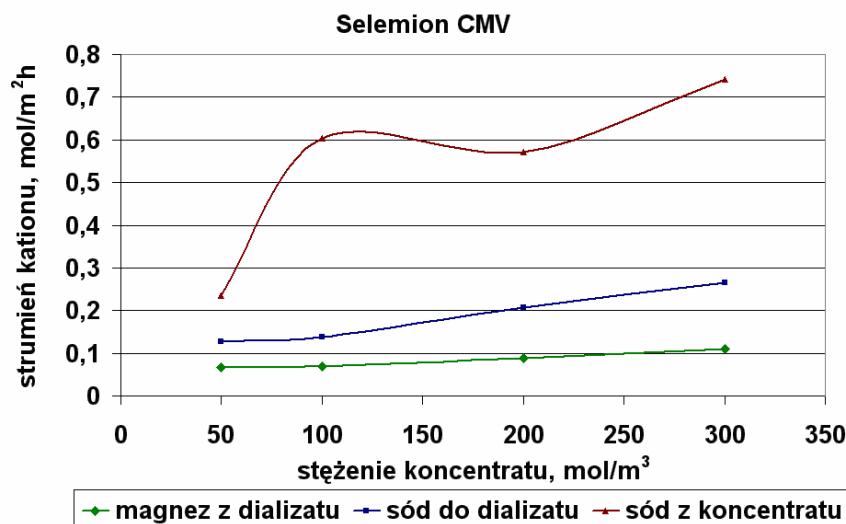


Rys. 4.21. Wpływ stężenia koncentratu i stosunku objętości roztworów na wielkość strumienia sodu sorbowanego wewnątrz membrany w czasie dializy Donnana (membrana Selemion CMV, roztwór zasilający 5 mol/m³ CaCl₂)



Rys. 4.22. Zmiana wielkości sorpcji w membranie w zależności od stosunku objętości roztworów, rodzaju membrany i rodzaju usuwanego kationu

Należy również zauważyć, że wraz ze wzrostem stężenia koncentratu rośnie przede wszystkim strumień sodu z koncentratu sorbowany w membranie. W porównaniu z nim zmiana strumienia sodu trafiającego do dializatu jest mniejsza (rys. 4.23). Znacznie mniejsza jest również obserwowana zmiana wielkości strumienia magnezu lub wapnia opuszczającego roztwór zasilający.



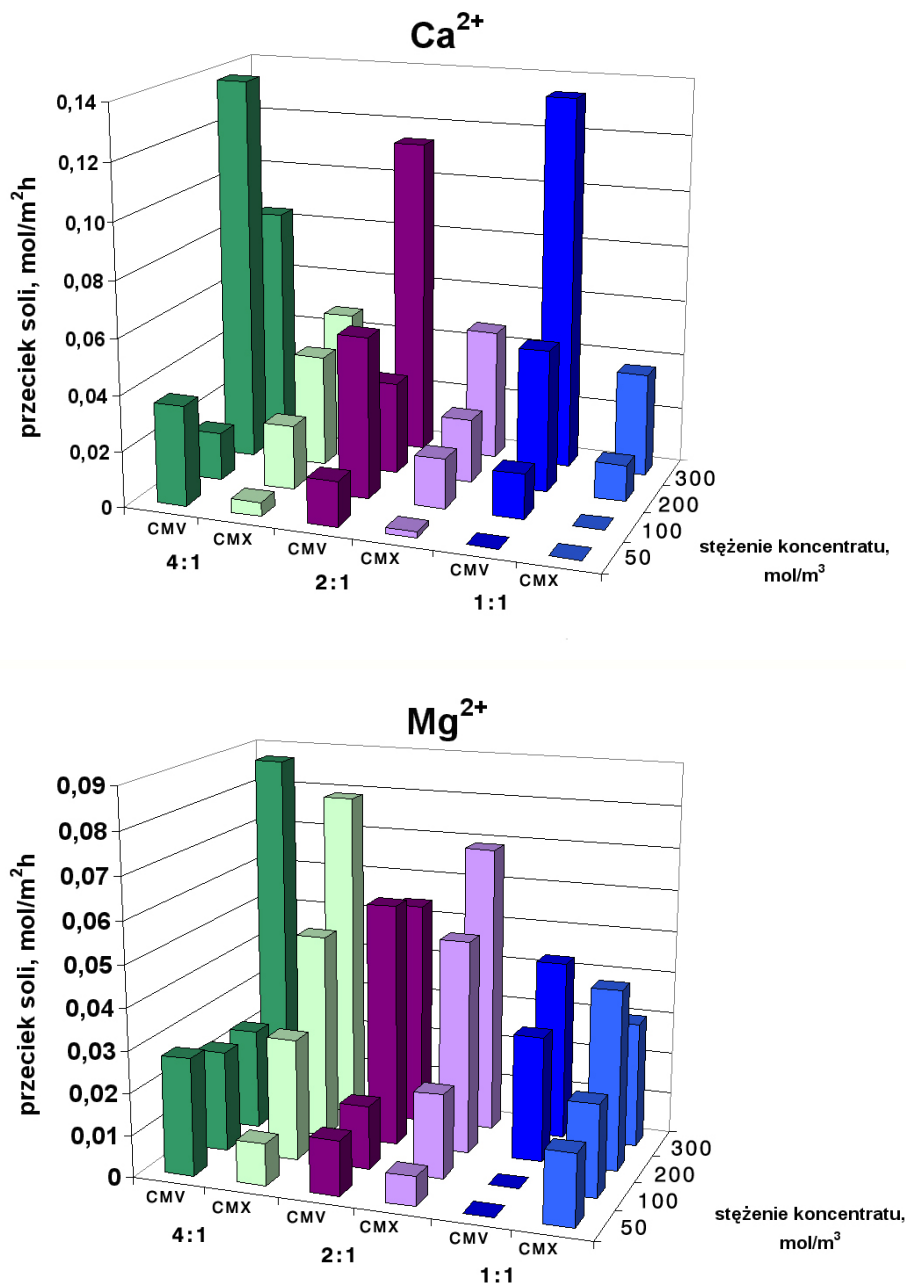
Rys. 4.23. Wpływ stężenia koncentratu na strumienie jonów przenoszone w procesie dializy Donnana (membrana Selemion CMV, roztwór zasilający 5 mol/m³ MgCl₂; stosunek objętości roztworów 1:1)

Wpływ parametrów procesowych oraz rodzaju membrany kationowymiennej na występowanie i wielkość przecieku soli przedstawiono na rys. 4.24.

Niekontrolowany przeciek soli obserwowany podczas wymiany kationów zależy przede wszystkim od stężenia koncentratu. Przy najniższym ze stężeń soli w koncentracie przeciek soli – jeśli występuje – jest niewielki, i przy membranie CMX mieści się w przedziale 0-0,017 mol/m² h, a przy membranie CMV wynosi od 0 do 0,036 mol/m² h. Przy najwyższym ze stężeń (300 mol/m³) przeciek jest znacznie większy: w przypadku membrany CMX wynosi od 0,030 do 0,079 mol/m² h, w przypadku membrany CMV od 0,043 do 0,134 mol/m² h. Wyższą podatność na przeciek elektrolitu wykazuje membrana Selemion CMV, co wynika z jej wewnętrznej struktury, cechującej się niższym sieciowaniem i wyższą pojemnością jonowymienną. Wielkość przecieku rośnie również ze wzrostem stosunku objętości roztworów – dla obu badanych membran i dla obu rodzajów roztworów jednoskładnikowych.

Bezpośrednim skutkiem przecieku soli jest wzrost zasolenia roztworu odbierającego, odzwierciedlany przez zmianę przewodności właściwej roztworu, która rośnie wraz ze wzrostem stężenia koncentratu (rys. 4.25). Przy stężeniu 50 mol/m³ zmiana przewodności właściwej roztworu jest niewielka (zmiana o 18-43% w stosunku do początkowej przewodności dializatu). Zmiana ta wynika przy tym głównie ze zmiany składu jonowego roztworu, w którym po procesie dializy Donnana dominują kationy Na⁺ (jony soli sodowej cechuje większa ruchliwość i wykazują one wyższą przewodność niż jony soli wapniowej lub magnezowej [105]). Przy stężeniu koncentratu 300 mol/m³ wzrost przewodności właściwej roztworu zasilającego jest znacznie wyższy: dla membrany CMX wynosi on od 41 do 65% (dla jonów Ca²⁺) i od 80 do 111% (Mg²⁺),

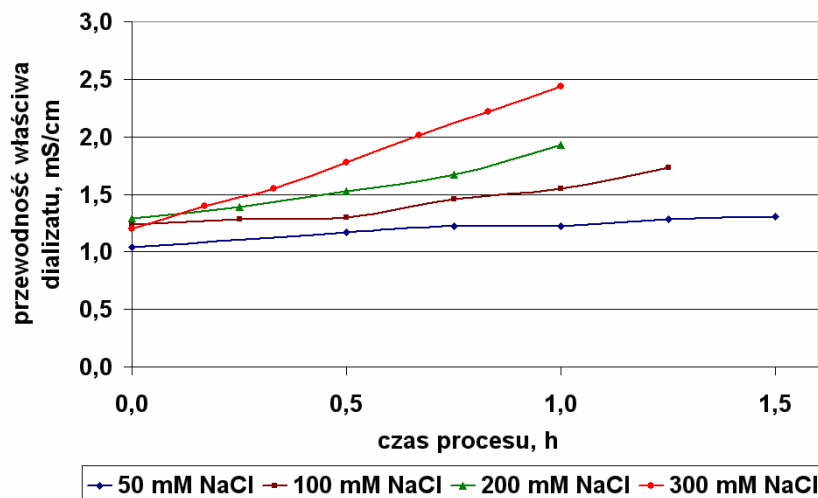
natomiast dla membrany CMV – odpowiednio 43-68% i 47-74%. W tym przypadku zmiany te związane są nie tylko z poprawą efektywności wymiany kationów, ale również z występującym przeciekiem soli.



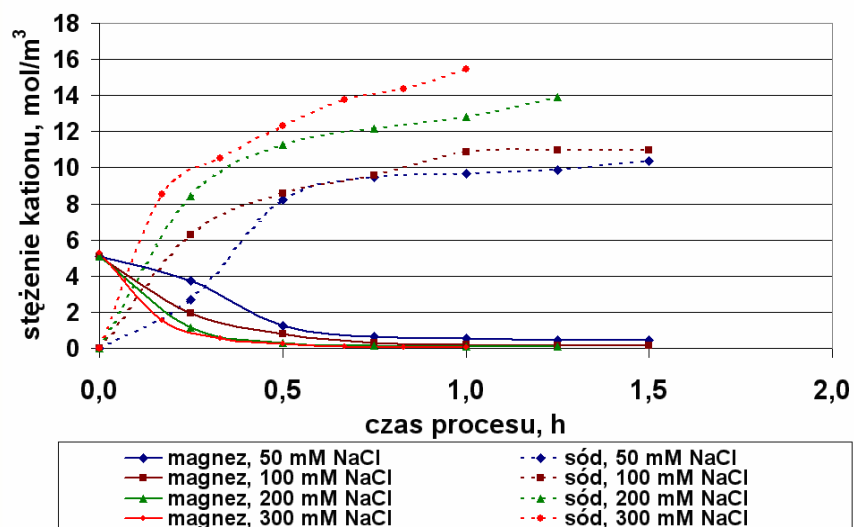
Rys. 4.24. Wielkość przecieku soli w zależności od rodzaju membrany kationowymiennej, stosunku objętości roztworów i stężenia koncentratu

W każdym przypadku przeciek soli jest zjawiskiem typowym dla końcowej fazy procesu. Początkowo, w czasie dializy Donnana zachodzi stechiometryczna wymiana kationów i dopiero

w późniejszej fazie, kiedy rozpoczyna się powolne dochodzenie układu do stanu równowagi, następuje intensyfikacja przecieku elektrolitu (rys. 4.26).



Rys. 4.25. Zmiana przewodności właściwej dializatu w czasie dializy Donnana w zależności od stężenia roztworu odbierającego (membrana Selemion CMV; roztwór zasilający 5 mol/m³ CaCl₂)



Rys. 4.26. Zmiana wielkości przecieku soli w czasie trwania procesu (membrana Selemion CMV, roztwór zasilający 5 mol/m³ MgCl₂)

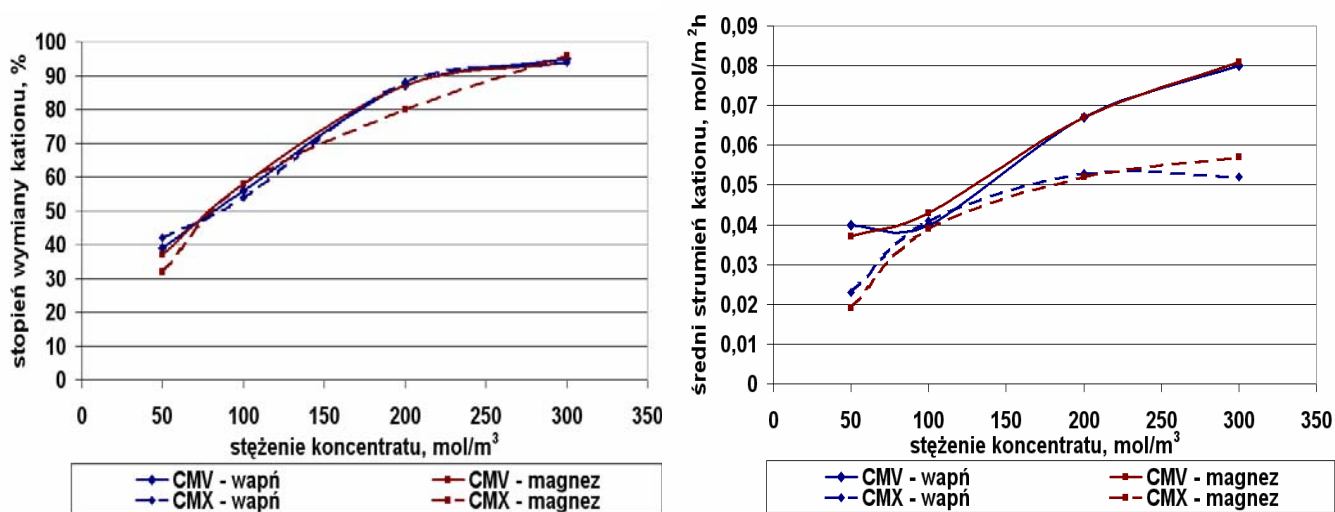
4.2.2. Roztwory wieloskładnikowe

4.2.2.1. Przebieg badań

Badania dializy Donnana roztworów wieloskładnikowych prowadzono z wykorzystaniem roztworów zawierających po 5 mol/m³ soli CaCl₂ i MgCl₂. Objętość dializatu była stała i wynosiła 10 dm³. Koncentratem był roztwór NaCl o stężeniach od 50 do 200 mol/m³ i objętości 2,5 dm³. Proces prowadzono do momentu ustalenia się równowagi donnanowskiej obu wymienianych składników.

4.2.2.2. Skuteczność wymiany kationów z roztworów wieloskładnikowych

Na rys. 4.27 podsumowano wyniki dializy Donnana roztworów wieloskładnikowych z zastosowaniem obu membran kationowymiennych. Wykorzystany w badaniach stosunek objętości roztworów równy 4:1 (najkorzystniejszy z ekonomicznego punktu widzenia) wymaga stosowania wyższych stężeń koncentratu, aby osiągnąć zadowalającą efektywność procesu. W przypadku najniższych stężeń koncentratu (tj. 50 i 100 mol/m³) skuteczność wymiany wapnia i magnezu wynosiła 37-58% dla membrany Selemion CMV i 32-58% w przypadku membrany Neosepta CMX. Efektywność procesu nie jest więc wysoka. Ponadto, długi jest czas dochodzenia do stanu równowagi, zwłaszcza w przypadku membrany CMX, gdzie przy najniższym ze stężeń koncentratu potrzeba aż 6 godzin, aby uzyskać stopień wymiany porównywalny z membraną CMV (gdzie ustalenie równowagi nastąpiło po 3,5 godzinach). Wyższe stężenie koncentratu (200 mol/m³) oznacza wzrost stopnia wymiany kationów Ca²⁺ i Mg²⁺ do 87% w przypadku membrany CMV i 80 – 88 % (odpowiednio: magnez i wapń) dla membrany CMX. Przejście do najwyższego ze stężeń koncentratu pozwoliło podnieść skuteczność wymiany kationów o dodatkowe 7% w przypadku membrany Selemion CMV i 6–16% w przypadku membrany CMX (pierwsza wartość dotyczy usuwania wapnia, druga – magnezu).



Rys. 4.27. Dializa Donnana roztworów wieloskładnikowych z różnymi membranami kationowymiennymi

Obserwowana skuteczność wymiany wapnia i magnezu z roztworów wieloskładnikowych jest bardzo zbliżona. W przypadku membrany Selemion CMV różnice w stopniu usunięcia obu kationów wynoszą nie więcej niż 2%. W przypadku membrany Neosepta CMX większe różnice zaobserwowano przy wykorzystaniu koncentratu o stężeniu 50 i 200 mol/m³ – w tych przypadkach wapń usuwany był ze skutecznością wyższą o 8-10% niż magnez. Dla pozostałych stężeń koncentratu różnica wynosiła 2-4% na korzyść magnezu. Należy również zwrócić uwagę

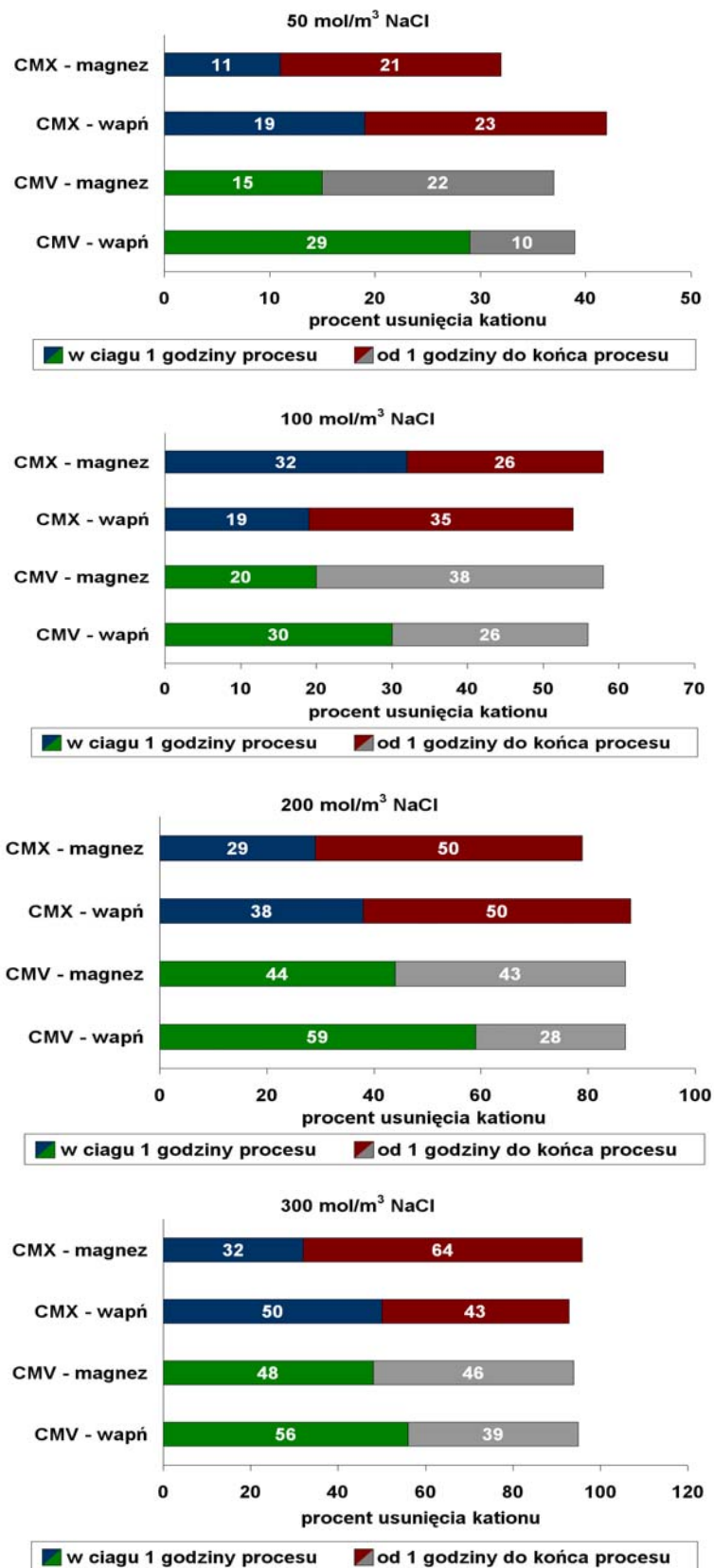
na zbliżoną skuteczność wymiany kationów dla obu badanych membran – różnica między membraną CMV a CMX wynosi nie więcej niż 7%.

W przypadku roztworów wieloskładnikowych proces wymiany jest mniej dynamiczny niż w przypadku roztworów jednoskładnikowych. Proces trwa dłużej, a wynika to z dwukrotnie wyższego stężenia roztworu zasilającego oraz z faktu, że układ jest trójskładnikowy i kationy obecne w roztworze zasilającym konkurują ze sobą. W przypadku jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} stężenie obu kationów zmienia się w podobnym tempie i w podobnym stopniu. Wynika to z faktu, że charakterystyka obu kationów jest zbliżona (tabela 4.16), co sprawia, że są praktycznie równocenne w analizowanym układzie wieloskładnikowym. Pewną preferencyjność transportu jonów Ca^{2+} , związaną z ich nieco wyższą mobilnością i mniejszym promieniem jonowym (tab. 4.16) można zauważyć podczas analizy dynamiki procesu.

Tabela 4.16. Charakterystyka kationów biorących udział w procesie dializy Donnana

Parametr		Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Promień jonowy hydratacji, r_H [22]	nm	0,358	0,412	0,428
Ruchliwość jonów w roztworze wodnym o nieskończonym rozcieńczeniu przy temperaturze 298 K, m_i [103]	$10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$	5,19	6,17	-
Graniczna równoważnikowa przewodność jonowa, λ^0 [104]	$\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	50,11	59,50	53,06
Względna ruchliwość kationów (względem K^+) [106]	-	0,682	0,405	0,361

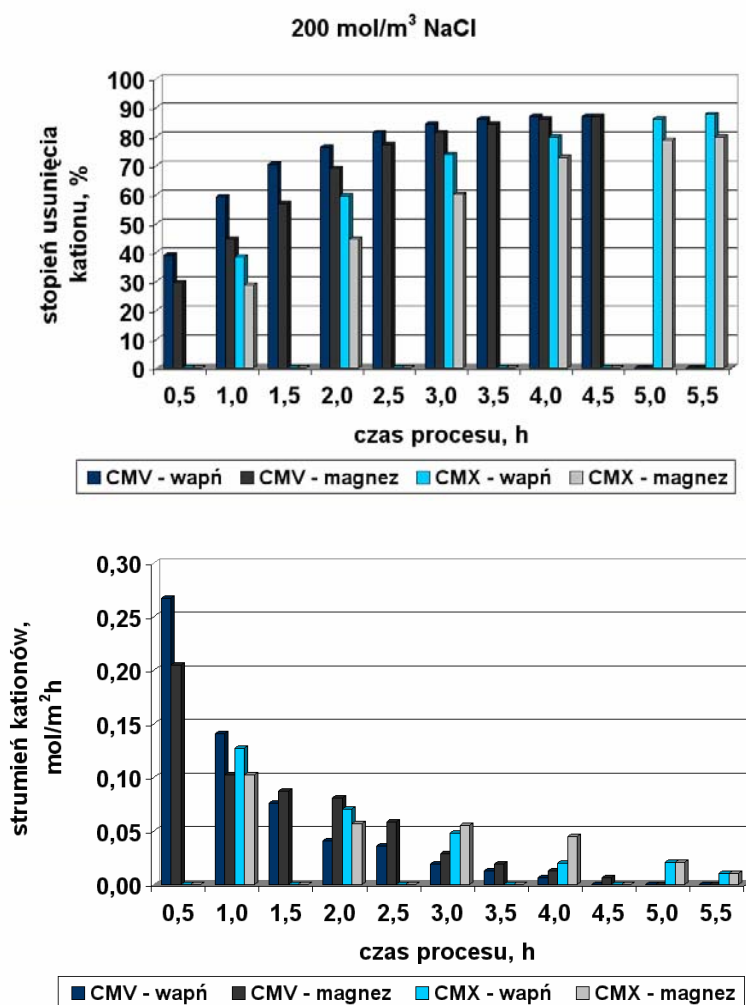
Na rys. 4.28 przedstawiono procentowe zmiany stężenia obu kationów w poszczególnych przedziałach czasowych. W przypadku membrany CMX w ciągu pierwszej godziny procesu wymienione zostaje 19-50% jonów Ca^{2+} i 11-32% kationów Mg^{2+} . Dla membrany CMV stopień usunięcia wapnia i magnezu w tym samym czasie wynosi, odpowiednio, 29-59% i 15-48%. W pierwszym okresie procesu szybciej usuwany jest więc wapń, co wynika z korzystniejszej dla transportu w fazie roztworu i membrany charakterystyki tego kationu. W większości przypadków po zakończeniu procesu stopień wymiany obu kationów z roztworu jest jednak porównywalny, co oznacza, że w drugiej fazie procesu przeważa wymiana magnezu. W okresie od 1 godziny do momentu ustalenia się równowagi usunięte zostaje dodatkowo od 23 do 50% Ca^{2+} i od 21 do 64% Mg^{2+} dla membrany CMX oraz 10-39% Ca^{2+} i 22-46% Mg^{2+} dla membrany CMV.



Rys. 4.28. Stopień usunięcia kationów w ciągu pierwszej godziny procesu oraz całkowity stopień usunięcia w czasie dializy Donnana z membranami kationowymiennymi

4.2.2.3. Strumienie jonów w czasie dializy Donnana roztworów wieloskładnikowych

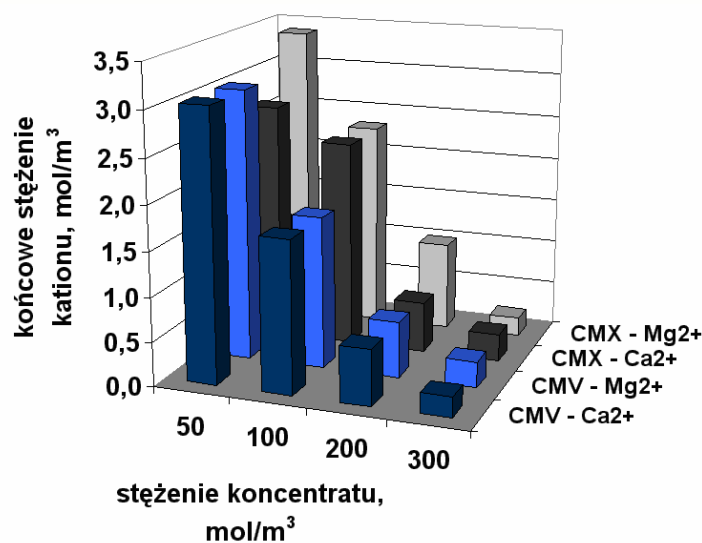
Zdecydowanie wyższe wartości średniego strumienia kationów i znacznie krótsze czasy trwania procesów cechują membranę CMV (rys. 4.27). W zależności od stężenia koncentratu, średni strumień jonów wapnia i magnezu wynosi dla tej membrany od 0,037 do 0,081 mol/m² h, podczas gdy w przypadku membrany CMX wielkości strumieni zawierają się w przedziale 0,019-0,057 mol/m² h. Są to więc strumienie blisko dwukrotnie wyższe niż te charakteryzujące membranę CMX.



Rys. 4.29. Charakterystyka dializy Donnana roztworu wieloskładnikowego z wykorzystaniem membran kationowymiennych

Rys. 4.29 przedstawia zmiany stopnia wymiany kationów i zmiany wielkości strumieni kationów w czasie procesu prowadzonego przy stężeniu koncentratu 200 mol/m³ przy wykorzystaniu obu badanych membran. Choć końcowy efekt wymiany wapnia i magnezu jest na zbliżonym poziomie (86-87% dla Ca²⁺ i 79% dla Mg²⁺), to jednak w trakcie procesu wymiana obu kationów w poszczególnych przedziałach czasowych nie jest równomierna. Wapń jest

w początkowej fazie procesu usuwany z wyższą skutecznością niż magnez. Dopiero w miarę upływu czasu, gdy wapń zbliża się do stanu równowagi donnanowskiej, skuteczność usuwania magnezu zaczyna rosnąć, aby na koniec procesu praktycznie zrównać się ze skutecznością wymiany wapnia. Obserwowane zbliżone końcowe stężenia równowagowe wapnia i magnezu są zgodne z teorią równowagi Donnana w układzie wieloskładnikowym zawierającym konkurujące ze sobą kationy o jednakowym ładunku i stężeniu początkowym. Równocześnie jednak dynamika wymiany wapnia i magnezu (zmiana wielkości strumieni w czasie) jest różna, gdyż kationy te różnią się właściwościami decydującymi o szybkości transportu w fazie roztworu i fazie membrany. Ponadto, wykorzystanie membrany CMV oznacza krótsze czasy procesu z uwagi na wyższe wartości strumieni. W przypadku obu badanych membran widać także wyraźnie, że początkowo strumień Ca^{2+} jest wyższy niż strumień Mg^{2+} (w tym czasie wapń usuwany jest skuteczniej niż magnez), natomiast później, kiedy strumienie wapnia spadają, strumienie magnezu ulegają zwiększeniu, co odzwierciedla wzrost stopnia wymiany magnezu w dalszej fazie procesu. Jak już wspomniano, średnie strumienie, podobnie jak końcowe skuteczności usuwania wapnia i magnezu są praktycznie takie same.



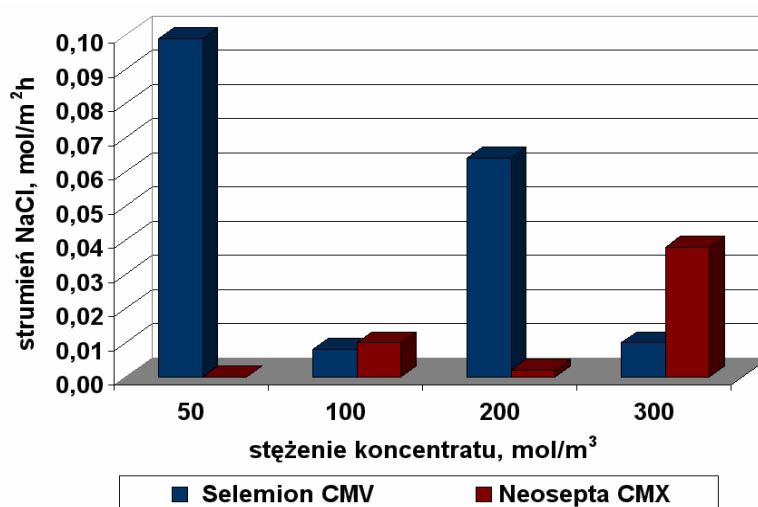
Rys. 4.30. Końcowe stężenie kationów w wieloskładnikowym roztworze zasilającym w dializie Donnana z membranami kationowymiennymi

Końcowe stężenia wapnia i magnezu obserwowane w czasie dializy Donnana przedstawiono na rys. 4.30. W przypadku membrany Selemion CMV były one takie same, podczas gdy w przypadku membrany CMX zaobserwowane różnice wskazują na to, że układy te nie osiągnęły jeszcze ostatecznego stanu równowagi. Przy takim samym stężeniu koncentratu stężenie

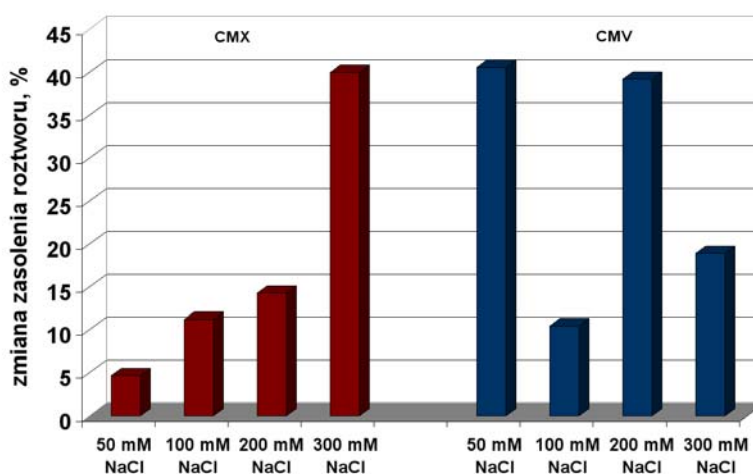
równowagowe kationów dla obu membran jest bardzo zbliżone – rodzaj membrany separującej roztwory wpływa więc nie tyle na stopień wymiany, co na jej szybkość. O końcowym stężeniu kationów w roztworze decyduje natomiast stężenie wyjściowe koncentratu – im stężenie to jest wyższe, tym niższe jest stężenie równowagowe wymienianego kationu.

4.2.2.4. Przeciek soli

Obserwowane wielkości przecieku soli przedstawiono na rys. 4.31. W przypadku membrany CMX przeciek pojawia się praktycznie dopiero przy stężeniu koncentratu 300 mol/m³. W przypadku membrany CMV przeciek występuje przy wszystkich badanych stężeniach koncentratu, ale jego wielkość nie przekracza 0,100 mol/m²·h.



Rys. 4.31. Przeciek soli w czasie dializy Donnana z membranami kationowymiennymi przy różnych stężeniach koncentratu



Rys. 4.32. Zmiana zasolenia roztworu w czasie dializy Donnana z membranami kationowymiennymi przy różnych stężeniach koncentratu

Na rys. 4.32 przedstawiono zmianę zasolenia roztworu wyjściowego w procesie dializy Donnana z membranami kationowymiennymi. W przypadku membrany Neosepta CMX obserwowano zmiany zasolenia nadawy o 5-40% w stosunku do zasolenia początkowego, natomiast dla membrany CMV – o 10-41%. Zmiana zasolenia jest uzależniona od stężenia roztworu odbierającego, co ma szczególne znaczenie w przypadku silniej usieciowanej membrany CMX. Membrana Selemion CMV jest generalnie bardziej podatna na przeciek elektrolitu i w mniejszym stopniu jego wielkość uzależniona jest od stężenia roztworu otaczającego membranę.

W wyniku dializy Donnana zmianie ulega również przewodnictwo właściwe roztworów. Po części spowodowane jest to wymianą jonową i różnicami w wartościach przewodnictwa soli sodu oraz soli wapnia i magnezu. Drugim czynnikiem przyczyniającym się do wzrostu przewodnictwa właściwego roztworu zasilającego jest przeciek soli. Równocześnie, obserwowany jest spadek przewodnictwa właściwego koncentratu w czasie, który jest kolejnym wynikiem znacznego ubytku NaCl oraz wymiany kationów sodu na kationy wapnia i magnezu o niższym przewodnictwie.

Przeciek soli występuje przede wszystkim w końcowej fazie procesu, kiedy układ zbliża się do stanu równowagi. To przemawia za tym, aby w praktyce nie prowadzić procesu aż do momentu osiągnięcia równowagi, ale aby kończyć go w chwili uzyskania zadowalających skuteczności wymiany kationów – zwłaszcza, jeśli wykorzystywane jest wyższe stężenie koncentratu i membrana podatna na przeciek elektrolitu.

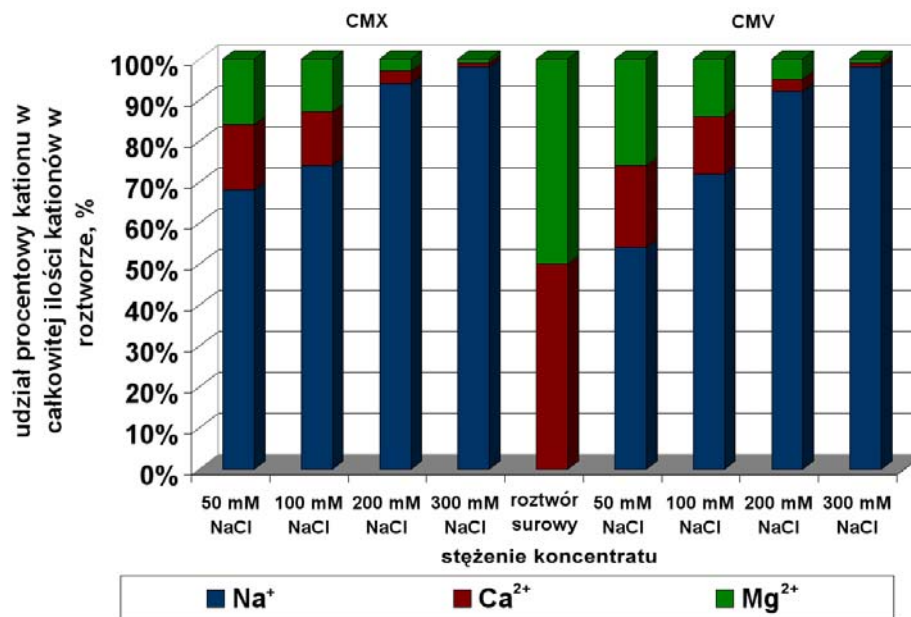
4.2.2.5. Wybór membrany kationowymiennej o korzystniejszych właściwościach transportowych

Na rys. 4.33 przedstawiono zmianę składu jonowego roztworów w wyniku dializy Donnana z membranami kationowymiennymi. Zadowalające efekty zapewniło wykorzystanie koncentratu o stężeniu 200 mol/m^3 (79-86% wymiany wapnia i magnezu w przypadku membrany Neosepta CMX oraz 87% w przypadku membrany Selemion CMV).

Choć obie badane membrany kationowymienne zapewniają porównywalne skuteczności wymiany kationów wapnia i magnezu, różnią się przenoszonymi strumieniami jonowymi oraz czasem procesu. Membrana Selemion CMV ze względu na luźniejszą wewnętrzną strukturę pozwala niemal dwukrotnie skrócić czas potrzebny na dojście układu do stanu równowagi, co jest istotnym czynnikiem wpływającym na koszty procesu dializy Donnana.

W przypadku wykorzystania membrany Selemion CMV przeciek soli występujący przy uznanym za korzystne stężeniu NaCl w odbiorniku (200 mol/m^3) wynosi $0,060 \text{ mol/m}^2 \text{ h}$. Jest to wartość trzykrotnie wyższa niż wielkość przecieku soli obserwowana w czasie wymiany anionów

(0,018 mol/m²·h) przy wykorzystaniu membrany Selemion AFN i wybranego stężenia koncentratu (300 mol/m³).



Rys. 4.33. Zmiana składu kationowego roztworów wieloskładnikowych w wyniku dializy Donnana

4.3. Dializa Donnana roztworów wieloskładnikowych przeznaczonych do odsalania metodą elektrodializy

4.3.1. Przebieg badań

Przeprowadzone i zaprezentowane w poprzednich rozdziałach badania w zakresie dializy Donnana roztworów jedno- i wieloskładnikowych pozwoliły poznać właściwości transportowe różnych membran jonowymiennych, wpływ parametrów procesowych na przebieg dializy Donnana oraz zrozumieć mechanizmy nią rządzące. Na podstawie analizy uzyskanych wyników do dalszych badań wybrano anionowymienną membranę Neosepta AFN oraz kationowymienną membranę Selemion CMV.

W obecnej serii badawczej wybrane membrany wykorzystano w dializie Donnana roztworów wieloskładnikowych o stężeniu 12 val/m³ soli zawierających niepożądane aniony lub kationy. Skład wykorzystanych roztworów przedstawiono w tabeli 4.17.

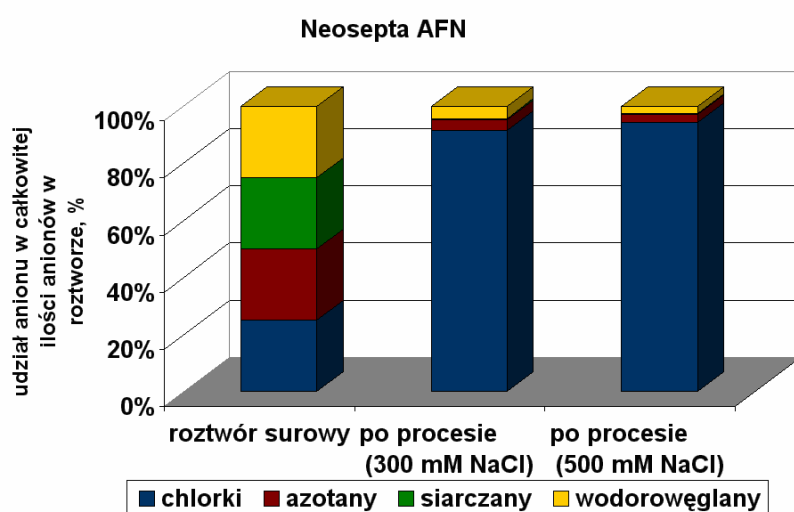
Tabela 4.17. Skład wyjściowy roztworów poddawanych dializie Donnana

Skład roztworu	Wymieniany jon	Stężenie początkowe jonu val/m ³
Dializa Donnana z membranami anionowymiennymi		
NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , NaHCO ₃ , NaCl	NO ₃ ⁻	3
	SO ₄ ²⁻	3
	HCO ₃ ⁻	3
	Cl ⁻	3
Stężenie roztworu	12 val/m³	
Dializa Donnana z membranami kationowymiennymi		
CaCl ₂ , MgCl ₂ , NaCl	Ca ²⁺	6
	Mg ²⁺	3
	Na ⁺	3
Stężenie roztworu	12 val/m³	

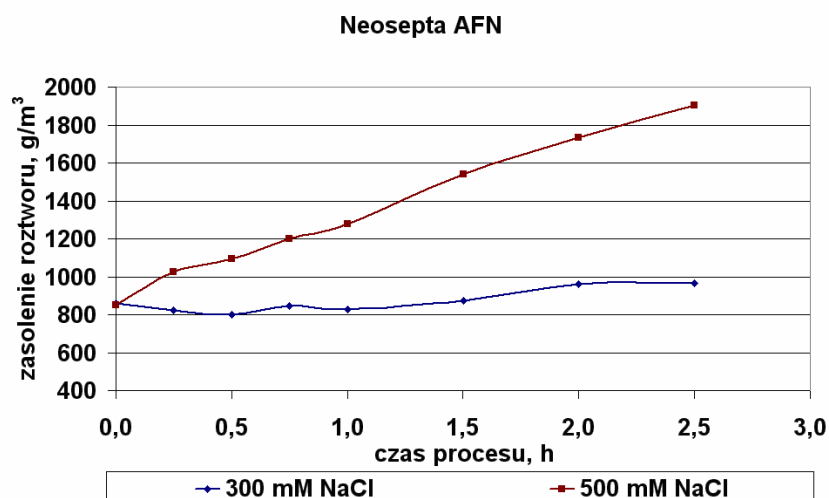
Badania przeprowadzono przy stosunku objętości roztworów 4:1 i dla tych stężeń koncentratu, których wykorzystanie dało do tej pory najlepsze efekty – 300 i 500 mol/m³ NaCl w przypadku membrany anionowymiennej oraz 200 i 300 mol/m³ NaCl w przypadku membrany kationowymiennej. Natężenie przepływu strumieni było takie samo jak w poprzednich procesach: 75 dm³/h (roztwór uzdatniany) i 30 dm³/h (koncentrat). Moduł membranowy do dializy Donnana składał się z 20 par komór wyposażonych w membrany jonowymienne o łącznej powierzchni czynnej 0,140 m².

4.3.2. Dializa Donnana z membraną Neosepta AFN

Przy stężeniu koncentratu 300 mol/m^3 dializa Donnana zapewniła wymianę anionów z następującą skutecznością: siarczany – 97%, azotany – 84%, wodorowęglany – 78%. Zwiększenie stężenia koncentratu do 500 mol/m^3 praktycznie nie wpłynęło na skuteczność wymiany poszczególnych anionów, znacznie zwiększyło natomiast przeciek soli do roztworu zasilającego. Na rys. 4.34 przedstawiono skład anionowy roztworu surowego oraz roztworu po dializie Donnana z membraną AFN dla dwóch wybranych stężeń roztworu odbierającego. Po procesie 91-94% wszystkich anionów stanowią chlorki (początkowo 25%), natomiast udział wodorowęglanów i siarczanów w całkowitej ilości anionów w roztworze wynosi odpowiednio 2,7-4,3% oraz 0,3-0,4%.



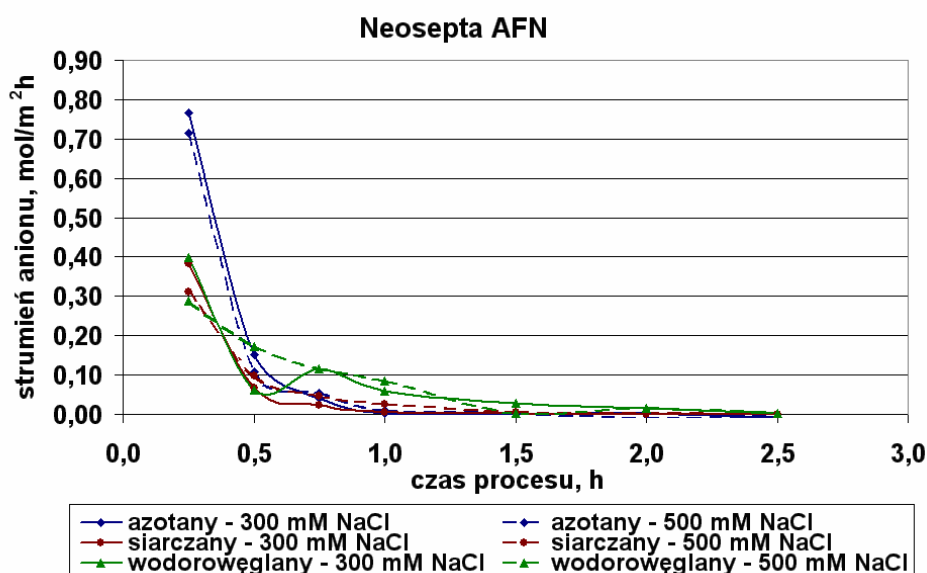
Rys. 4.34. Skład anionowy roztworu wieloskładnikowego surowego oraz roztworu po dializie Donnana z membraną Neosepta AFN



Rys. 4.35. Zmiana zasolenia roztworu wieloskładnikowego w czasie dializy Donnana z membraną Neosepta AFN

Na rys. 4.35 przedstawiono zmiany zasolenia roztworu zasilającego w trakcie dializy Donnana. Przy wykorzystaniu stężenia koncentratu 300 mol/m^3 wzrost zasolenia nadawy po 2 godzinach procesu nie przekracza 12% (z $0,86$ do $0,97 \text{ g/m}^3$), natomiast dla stężenia NaCl 500 mol/m^3 obserwowana była zmiana zasolenia roztworu surowego o 76,5% (z początkowego stężenia soli $0,85 \text{ g/m}^3$ do $1,5 \text{ g/m}^3$ po 1,5 godziny procesu).

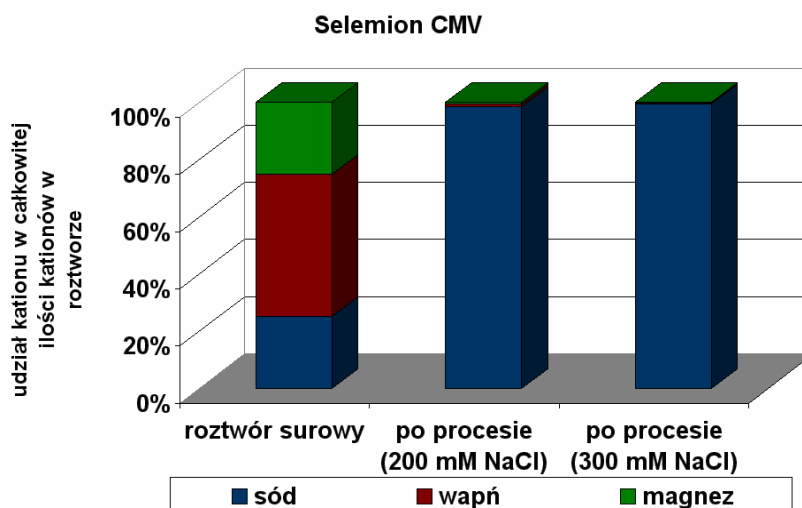
Zmiany wielkości strumienia anionów w czasie dializy przedstawia rys. 4.36. Przy stężeniu koncentratu 300 mol/m^3 strumienie średnie mieściły się w przedziale $0,081$ - $0,241 \text{ mol/m}^2 \text{ h}$, natomiast przy stężeniu 500 mol/m^3 : $0,062$ - $0,149 \text{ mol/m}^2 \text{ h}$. Wraz ze wzrostem stężenia koncentratu średni strumień anionów ulegał zmniejszeniu a czas potrzebny na osiągnięcie równowagi wydłużał się. Z uwagi na wielkość średniego strumienia wymieniane aniony można uszeregować następująco: azotany – wodorowęglany – siarczany.



Rys. 4.36. Zmiana strumienia anionów w czasie dializy Donnana roztworu wieloskładnikowego z membraną Neosepta AFN

4.3.3. Dializa Donnana z membraną Selemion CMV

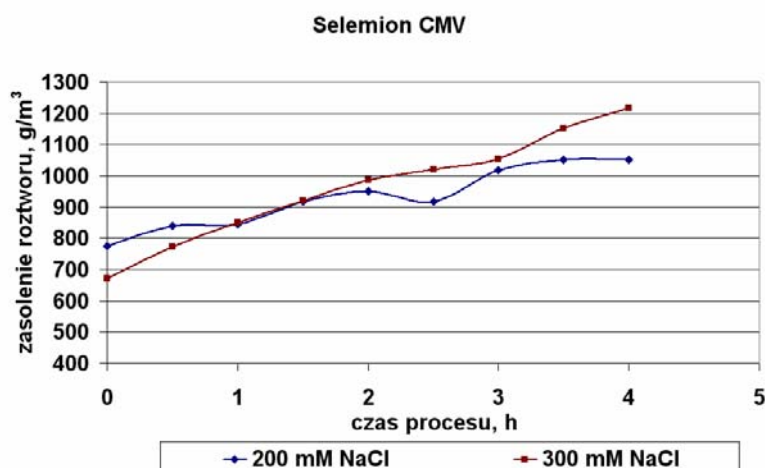
Przy stężeniu koncentratu 200 mol/m^3 skuteczność wymiany kationów Ca^{2+} wyniosła 95%, a Mg^{2+} – 92%. Zwiększenie stężenia roztworu odbierającego do 300 mol/m^3 spowodowało wzrost skuteczności wymiany wapnia o 3%, natomiast magnezu – o 6%. Skład kationowy roztworu surowego i roztworu po dializie Donnana z membraną Neosepta CMV dla obu stężeń przedstawiono na rys. 4.37.



Rys. 4.37. Skład kationowy roztworu wieloskładnikowego surowego i roztworu po dializie Donnana z membraną Selemion CMV

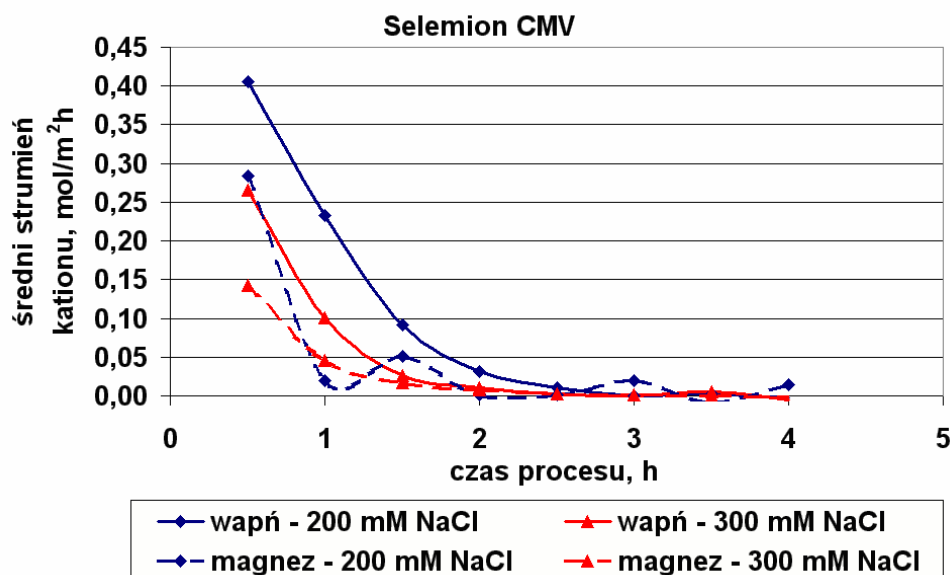
W wyniku procesu udział jonów Ca^{2+} w całkowitej ilości kationów spadł z 50% do 0,3-0,8%, natomiast jony Mg^{2+} po procesie stanowią 0,2-0,6% wszystkich kationów (początkowo – 25%). Po dializie Donnana sól stanowi 98,5-99,5% wszystkich kationów w roztworze. Podobnie jak w przypadku membrany anionowymiennej, nie można mówić o wyraźnej poprawie efektywności procesu przy podniesieniu stężenia koncentratu z 200 do 300 mol/m^3 , natomiast obserwuje się negatywny wpływ wzrostu stężenia NaCl na zasolenie roztworu uzdatnianego (rys. 4.38).

Po 3 godzinach procesu prowadzonego przy stężeniu koncentratu 200 mol/m^3 zasolenie roztworu zasilającego wzrosło o 32,5% (z początkowego stężenia soli 0,77 do 1,02 g/m^3), natomiast przy wykorzystaniu koncentratu o stężeniu 300 mol/m^3 po 3,5 godzinach procesu zmiana ta wynosiła aż 71,6% (z 0,67 do 1,15 g/m^3 soli).



Rys. 4.38. Zmiana zasolenia roztworu wieloskładnikowego w czasie dializy Donnana z membraną Selemion CMV

W przypadku wymiany kationów wyższe wartości strumieni obserwowane były przy niższym ze stężeń koncentratu – 200 mol/m³ – rys. 4.39. Średni strumień kationów mieścił się dla tego stężenia w przedziale 0,031-0,064 mol/m² h, natomiast dla stężenia koncentratu 300 mol/m³ – w przedziale 0,031-0,058 mol/m² h. Niższa wartość z każdego przedziału odnosi się do kationów Mg²⁺, wyższa – kationów Ca²⁺.



Rys.4.39. Zmiana strumienia kationów w czasie dializy Donnana roztworu wieloskładnikowego z membraną Selemion CMV

4.3.4. Podsumowanie

Analizując uzyskaną skuteczność wymiany anionów/kationów, czasy procesu oraz wielkości przecieku soli zdecydowano, że proces wymiany anionów z roztworów o niskim zasoleniu należy prowadzić przy stężeniu koncentratu nie wyższym niż 300 mol/m³, natomiast podczas wymiany kationów stężenie roztworu NaCl nie powinno przekraczać 200 mol/m³. Zastosowanie podanych stężeń koncentratu pozwala wymienić na aniony Cl: 97% siarczanów, 84% azotanów i 78% wodorowęglanów; a w wariacie z membraną kationowymienną skuteczność wymiany na kationy Na⁺ wynosi 92% dla kationów Ca²⁺ i 95% dla Mg²⁺.

Dla wybranych stężeń koncentratu zasolenie roztworów po dializie Donnana jest wyższe od zasolenia roztworu surowego o 12% po wymianie anionów i o 32,5% po wymianie kationów, co wynika głównie z obserwowanego przecieku NaCl. Wzrost zasolenia roztworów po dializie nie jest oczywiście zjawiskiem korzystnym, jednak w czasie późniejszego odsalania roztworów w procesie elektrodializy powinien on zostać zrekomensowany nowym, korzystniejszym składem jonowym odsalanych roztworów.

Porównując dwa warianty dializy Donnana można stwierdzić przewagę procesu prowadzonego przy zastosowaniu membran anionowymiennych, wynikającą ze znacznie wyższych wartości średnich strumieni jonów usuwanych z nadawy. Przy wykorzystaniu jednakowego stężenia koncentratu (300 mol/m^3) średni strumień wszystkich anionów po 2 godzinach dializy Donnana z membraną AFN jest blisko dwukrotnie wyższy niż średni strumień kationów usuwanych przy wykorzystaniu membrany CMV (tab. 4.18). Oznacza to niższe koszty pierwszego procesu w układzie odsalania wody.

Tabela 4.18. Średnie strumienie jonów w dializie Donnana roztworów wieloskładnikowych ($t = 2\text{h}$) z membraną anionowymienną Neosepta AFN i membraną kationowymienną Selemion CMV

Membrana	Jon	Średni strumień jonu ($\text{mol/m}^2 \text{ h}$) przy stężeniu NaCl w odbiorniku:	
		200 mol/m^3	300 mol/m^3
Neosepta AFN	NO_3^-	-	0,121
	SO_4^{2-}	-	0,061
	HCO_3^-	-	0,090
	ΣAn	-	0,272
Selemion CMV	Ca^{2+}	0,095	0,100
	Mg^{2+}	0,044	0,053
	ΣKt	0,139	0,153

4.4. Elektrodialityczne odsalanie roztworów o niskim zasoleniu

4.4.1. Graniczne gęstości prądu

Pierwszym etapem badań nad elektrodialitycznym odsalaniem roztworów było wyznaczenie granicznych gęstości prądu dla surowego roztworu wieloskładnikowego oraz tego samego roztworu po uprzedniej dializie Donnana z membraną Neosepta AFN oraz z membraną Selemion CMV (rozdział 4.3). Skład roztworów wykorzystanych w badaniach przedstawiono w tabeli 4.19.

Wyznaczenie granicznej gęstości prądu zostało przeprowadzone zgodnie z metodą Cowana i Browna (opisaną w rozdziale 3.2) dla pięciu stopni odsolenia roztworów (z przedziału 80-96%). Dla każdego z przyjętych stopni odsolenia dokonywano odczytów napięcia przy zmiennej wartości natężenia prądu. Zgromadzone dane posłużyły do sporządzenia wykresów obrazujących zależność $R=f(1/I)$. Punkt przelamania krzywych na tych wykresach pozwolił wyznaczyć graniczną gęstość prądu dla danego stopnia odsolenia roztworu, zgodnie z równaniem:

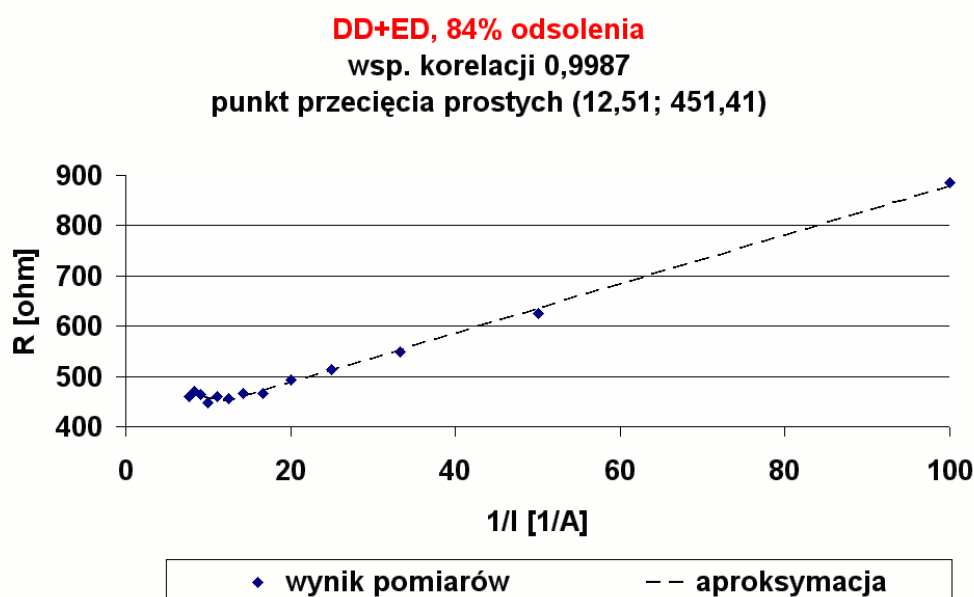
$$i_{\text{lim}} = \frac{I_{\text{lim}}}{A}$$

gdzie:

I_{lim} – natężenie prądu granicznego, A

A – jednostkowa powierzchnia membrany; 0,0036 m²

Przykładowy wykres – dla roztworu po wymianie kationów i stopnia odsolenia 84% – przedstawiono na rys. 4.40. Gęstość graniczna wyznaczona dla tego roztworu wynosi 22,2 A/m².

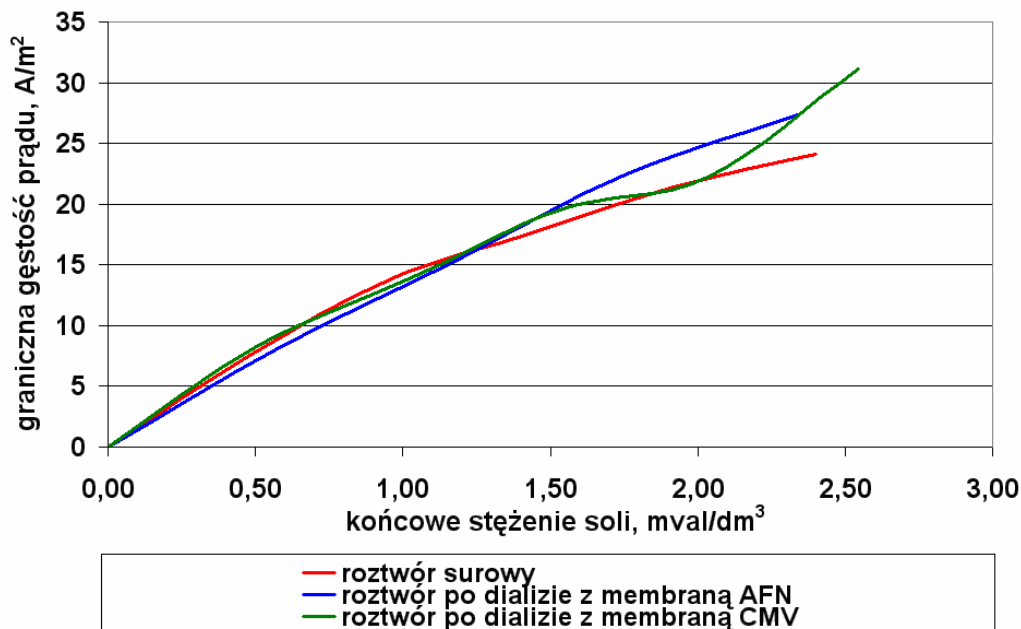


Rys. 4.40. Wykres pomocniczy do wyznaczania granicznej gęstości prądu roztworu wieloskładnikowego

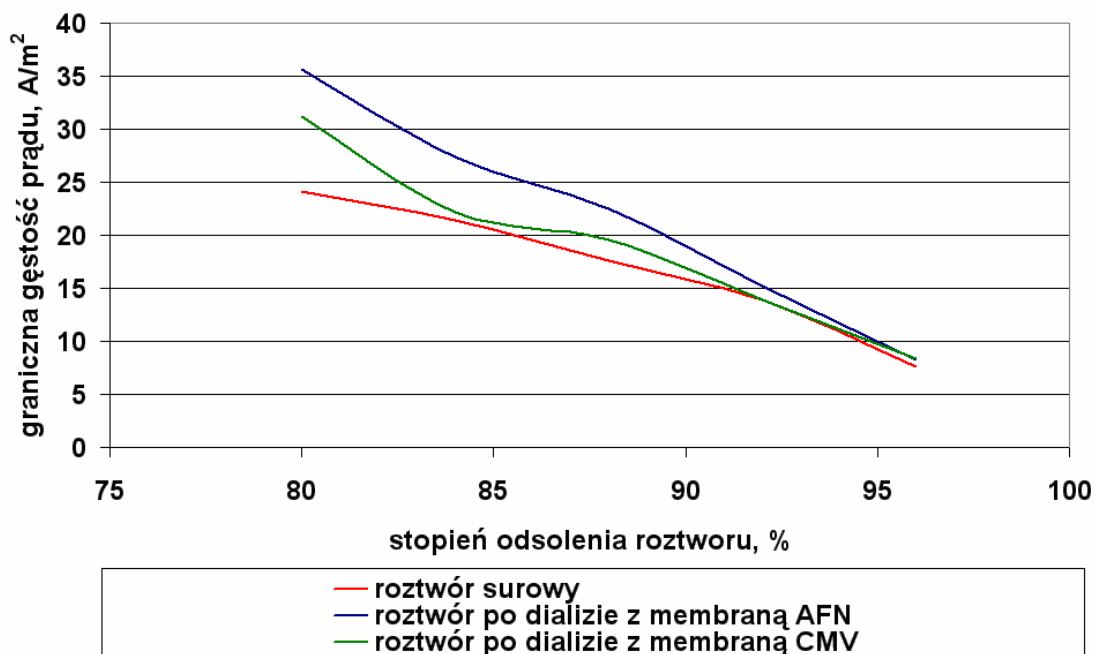
Tabela 4.19. Skład roztworów przeznaczonych do elektrodialitycznego odsalania

Skład surowego roztworu wieloskładnikowego		Roztwór wieloskładnikowy po dializie Donnana z membraną Neosepta AFN		Roztwór wieloskładnikowy po dializie Donnana z membraną Selemion CMV	
N-NO ₃ ⁻	3 val/m ³	N-NO ₃ ⁻	0,475 val/m ³	N-NO ₃ ⁻	3 val/m ³
SO ₄ ²⁻	3 val/m ³	SO ₄ ²⁻	0,103 val/m ³	SO ₄ ²⁻	3 val/m ³
HCO ₃ ⁻	3 val/m ³	HCO ₃ ⁻	0,658 val/m ³	HCO ₃ ⁻	3 val/m ³
Cl ⁻	3 val/m ³	Cl ⁻	13,43 val/m ³	Cl ⁻	3,72 val/m ³
Suma anionów	12 val/m³	Suma anionów	14,67 val/m³	Suma anionów	12,72 val/m³
Ca ²⁺	6 val/m ³	Ca ²⁺	7,59 val/m ³	Ca ²⁺	0,31 val/m ³
Mg ²⁺	3 val/m ³	Mg ²⁺	3,791 val/m ³	Mg ²⁺	0,22 val/m ³
Na ⁺	3 val/m ³	Na ⁺	3,289 val/m ³	Na ⁺	12,19 val/m ³
Suma kationów	12 val/m³	Suma kationów	14,67 val/m³	Suma kationów	12,72 val/m³
Ca(NO ₃) ₂	2 val/m ³	Ca(NO ₃) ₂	0,317 val/m ³	NaNO ₃	3 val/m ³
Mg(NO ₃) ₂	1 val/m ³	Mg(NO ₃) ₂	0,158 val/m ³	Na ₂ SO ₄	3 val/m ³
MgSO ₄	1 val/m ³	CaSO ₄	0,07 val/m ³	NaHCO ₃	3 val/m ³
NaHCO ₃	3 val/m ³	MgSO ₄	0,033 val/m ³	CaCl ₂	0,31 val/m ³
CaCl ₂	2 val/m ³	NaHCO ₃	0,658 val/m ³	MgCl ₂	0,22 val/m ³
MgCl ₂	1 val/m ³	CaCl ₂	7,20 val/m ³	NaCl	3,19 val/m ³
CaSO ₄	2 val/m ³	MgCl ₂	3,60 val/m ³		
		NaCl	2,625 val/m ³		
Stężenie soli	844,50 g/m³		823,86 g/m³		934,27 g/m³

Po wyznaczeniu na podstawie wykresów pomocniczych wartości i_{lim} dla różnych stopni odsolenia roztworów, sporządzono zbiorczy wykres przedstawiający zależność granicznej gęstości prądu od końcowego stężenia soli w roztworze po elektrodializie (rys. 4.41) lub od wymaganego stopnia odsolenia roztworu o danym składzie (rys. 4.42). Wykresy te wykorzystano przy wyborze gęstości prądowych, przy których prowadzono proces elektrodializy.



Rys. 4.41. Zależność granicznej gęstości prądu od końcowego stężenia soli w roztworze po elektrodializie



Rys.4.42. Zależność granicznej gęstości prądu od wymaganego stopnia odsolenia roztworu wieloskładnikowego

Najniższe wartości gęstości granicznych obserwowano w przypadku wieloskładnikowego roztworu surowego, natomiast najwyższe – w przypadku roztworu po dializie Donnana z anionowymienną membraną AFN. Przykładowo, dla 80% odsolenia gęstość graniczna roztworu surowego wynosi 24 A/m^2 , roztworu po dializie Donnana z membranami AFN – 36 A/m^2 , natomiast dla roztworu po dializie z membranami CMV – 31 A/m^2 . Różnica w wartościach gęstości granicznych dla poszczególnych roztworów maleje wraz ze wzrostem stopnia odsolenia roztworu, i przy odsoleniu powyżej 94% różnice są praktycznie pomijalne – dla tego stopnia odsolenia gęstość graniczna roztworu surowego wynosi $7,6 \text{ A/m}^2$, a roztworów o zmodyfikowanym składzie jonowym - $8,3 \text{ A/m}^2$.

Graniczna gęstość prądu determinuje natężenie prądu, przy którym może być prowadzona elektrodializa. Wyższe natężenie prądu – możliwe do wykorzystania przy wyższych wartościach gęstości granicznej – oznacza skrócenie czasu pracy elektrodializera (jeśli elektrodializa prowadzona jest w układzie z recyrkulacją) lub zmniejszenie wymaganej powierzchni membran w stosie membranowym (jeśli jest to układ o przepływie ciągłym), gdyż transport jonów w silniejszym polu elektrycznym jest szybszy. Stąd też obserwowany efekt wzrostu granicznej gęstości prądu dla roztworów o zmodyfikowanym składzie jonowym jest zjawiskiem korzystnym.

W czasie dializy Donnana z membraną AFN obecne w roztworze surowym aniony SO_4^{2-} , HCO_3^- i NO_3^- zostały wymienione na aniony Cl^- , natomiast w wariantcie dializy Donnana z membraną kationowymienną zaszła wymiana kationów Ca^{2+} i Mg^{2+} na kationy Na^+ . Te zmiany okazują się mieć decydujące znaczenie, co wynika z odmiennej mobilności soli obecnych w poszczególnych roztworach.

Jeśli przy porównywalnym stężeniu roztworów o odmiennym składzie obserwuje się różne wartości gęstości granicznej, oznacza to, że dla roztworu o wyższej gęstości granicznej przy powierzchni membrany dłużej są dostępne jony będące nośnikami elektronów. Czyli są to jony, które są szybciej transportowane z objętości roztworu do powierzchni membrany, i które szybko uzupełniają ubytek jonów w warstwie przymembranowej, tak że przy powierzchni membrany zawsze jest do dyspozycji odpowiednia ilość nośników niezbędnych do ciągłego transportu prądu.

Skład soli (czyli tworzące ją aniony i kationy) decyduje o jej ruchliwości, a tym samym o szybkości transportu danej soli w roztworze i wewnątrz membrany. W czasie elektrodializy jako nośniki ładunków elektrycznych preferowane będą sole o wyższej mobilności – NaCl , CaCl_2 czy MgCl_2 , gdy tymczasem sole mniej ruchliwe – np. CaSO_4 czy NaHCO_3 będą transportowane zwykle dopiero wtedy, kiedy zasoby faworyzowanych soli zostaną wyczerpane. Równocześnie, transport mniej mobilnych soli wiąże się z większym zużyciem energii, a ponieważ transport ten

jest też wolniejszy, toteż ubytek jonów przy powierzchni membrany jest uzupełniany zbyt wolno. Wynikiem tego jest niedobór nośników w warstwie przymembranowej, który rekompensowany zaczyna być na drodze dysocjacji cząsteczek wody. To z kolei oznacza szybsze osiągnięcie gęstości granicznej dla roztworów o mniej korzystnym składzie jonowym.

Ma to znaczenie szczególnie przy niższych stopniach odsolenia (czyli wyższych końcowych stężeniach soli w roztworze), ponieważ w tym przypadku w roztworze odsolonym do dyspozycji nadal jest sporo różnych nośników ładunków elektrycznych, co umożliwia preferencyjny transport wybranych z nich – np. raczej CaCl_2 niż CaSO_4 . Problem niedoboru jonów w warstwie przymembranowej (z powodu zbyt wolnego transportu z roztworu) pojawia się wcześniej w przypadku roztworu surowego, gdyż z uwagi na jego skład jonowy nie ma tu możliwości „wyboru” lepszych nośników prądu – stąd niższe gęstości graniczne obserwowane dla tego roztworu. W przypadku roztworów o zmodyfikowanym składzie jonowym w pierwszej kolejności jako nośniki elektronów wykorzystywane są bardziej mobilne sole, a dopiero po ich wyczerpaniu wykorzystywane zaczynają być pozostałe sole obecne w roztworze. I dopiero wtedy pojawia się problem zbyt wolnego transportu jonów z objętości roztworu do warstwy przymembranowej. Stąd też później dochodzi do osiągnięcia gęstości granicznej, i stąd wyższe jej wartości dla roztworów o zmodyfikowanym składzie.

Przy bardzo wysokich stopniach odsolenia – ponad 94% (czyli przy końcowych stężeniach soli poniżej $1,3 \text{ val/m}^3$) w roztworze pozostaje tak mała ilość potencjalnych nośników ładunków elektrycznych, że ich rodzaj przestaje mieć znaczenie – ważna jest obecność jakichkolwiek jonów, które mogą wziąć udział w przenoszeniu prądu. Właściwie we wszystkich roztworach (i surowym, i tych o zmodyfikowanym składzie jonowym) pozostają sole o najmniejszej mobilności – stąd dla wysokich stopni odsolenia wartość gęstości granicznych dla wszystkich roztworów jest tak zbliżona.

4.4.2. Elektrodializa

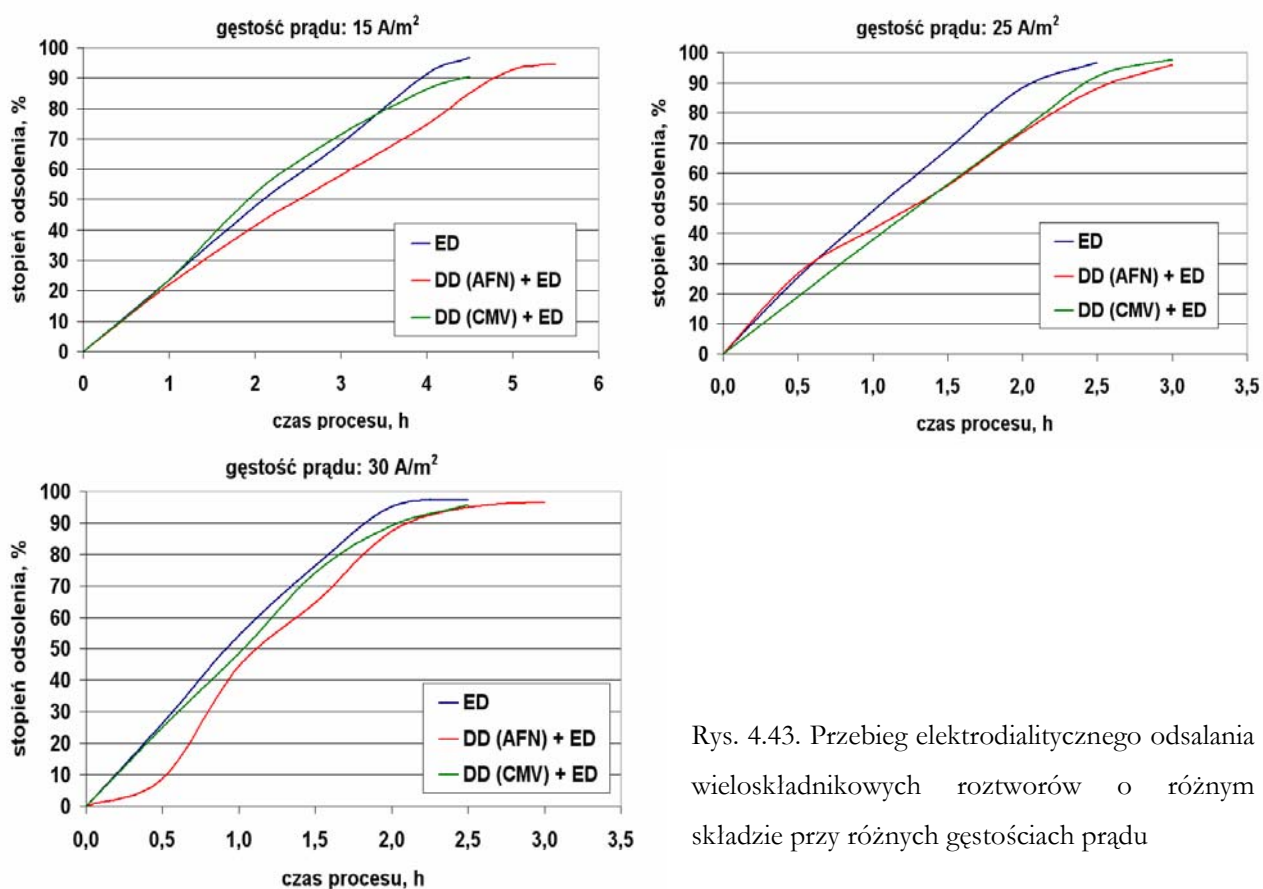
4.4.2.1. Przebieg badań

Elektrodializę prowadzono w instalacji typu Goemasep 136 złożonej z 15 par komór wyposażonych w standardowe aniono- i kationowymienne membrany elektrodialityczne Neosepta AMX/CMX firmy Tokuyama Corporation. Objętość dializatu (10 dm^3) i koncentratu (2 dm^3) zapewniała stopień odzysku wody na poziomie 83,3%. Jako roztwór elektrodowy wykorzystano 2 dm^3 roztworu NaCl o stężeniu 10 mol/m^3 . Proces prowadzono w trybie z recyrkulacją strumieni, do momentu uzyskania założonego stopnia odsolenia roztworów (około 90%), przy natężeniu przepływu dializatu i koncentratu $110 \text{ dm}^3/\text{h}$, a roztworu elektrodowego – $60 \text{ dm}^3/\text{h}$. Dla każdego z badanych roztworów (surowego, po wymianie anionów i po wymianie

kationów) proces prowadzono przy trzech gęstościach prądu – 15, 25 i 30 A/m². W czasie elektrodializy w regularnych odstępach czasu dokonywano odczytu zmian wartości napięcia prądu, a także oznaczano stężenie wszystkich anionów oraz kationów wapnia i magnezu obecnych w dializacie. Dokonywano również pomiaru pH i przewodnictwa właściwego roztworów.

4.4.2.2. Skuteczność odsalania w czasie elektrodializy

Elektrodializa zapewniła odsolenie roztworów na poziomie 86-98% (rys. 4.43). Wraz ze wzrostem gęstości prądu obserwowany jest wzrost stopnia odsolenia roztworu. W przypadku roztworu wieloskładnikowego po dializie Donnana z membraną CMV zwiększenie gęstości prądu z 15 do 25 A/m² powoduje wzrost stopnia odsolenia roztworu o 10%. Dla każdej z gęstości prądu nieznacznie wyższy stopień odsolenia uzyskiwano w przypadku roztworu surowego, natomiast najniższy – dla roztworu po dializie z membranami kationowymiennymi (różnice są na poziomie 1-2%). Wynika to w pewnym stopniu z niższego zasolenia początkowego roztworu surowego od zasolenia roztworów o zmodyfikowanym składzie jonowym, i w efekcie – z różnej ilości soli usuniętej z każdego z roztworów.



Rys. 4.43. Przebieg elektrodialitycznego odsalania wieloskładnikowych roztworów o różnym składzie przy różnych gęstościach prądu

Gęstość prądu wpływa wyraźnie na wartość średniego strumienia soli przenoszonego w czasie elektrodializy, co przedstawiono w tab. 4.20. Największe różnice strumieni obserwowano dla gęstości 15 i 25 A/m² (wartości te dla badanych roztworów wieloskładnikowych odpowiadają w przybliżeniu 50 i 75% gęstości granicznej). Przy dalszym zwiększaniu gęstości prądu (z 25 do 30 A/m²) zmiana średniego strumienia soli przenoszonego w czasie elektrodializy jest nieznaczna. Zaobserwowano również różnicę pomiędzy wielkością średniego strumienia soli dla poszczególnych roztworów wieloskładnikowych – strumienie są wyższe dla roztworów poddanych wcześniejszej zmianie składu jonowego metodą dializy Donnana, a różnica ta pogłębia się dodatkowo ze wzrostem gęstości prądu. W przypadku roztworów po dializie z membraną AFN średnie strumienie soli w czasie elektrodializy są od 6 do 19% wyższe niż dla roztworu surowego. Modyfikacja składu kationowego roztworu prowadzi do wzrostu strumieni soli przenoszonych w czasie elektrodializy o 16-22% w porównaniu z roztworem surowym. Wyższe strumienie soli dla roztworów o zmodyfikowanym składzie jonowym to kolejne korzystne następstwo dializy Donnana – efektem są niższe koszty procesu elektrodializy w związku z szybszym uzyskaniem założonego stopnia odsolenia.

Tab. 4.20. Wpływ gęstości prądu oraz składu roztworu na średni strumień soli usunięty w czasie elektrodializy (stopień odsolenia na poziomie 90%)

Roztwór poddawany elektrodializie	Średni strumień soli (val/m ² h) usunięty w czasie elektrodializy przy gęstości prądu:		
	15 A/m ²	25 A/m ²	30 A/m ²
Roztwór surowy	0,233	0,433	0,421
Roztwór po dializie z membranami AFN	0,249	0,493	0,503
Roztwór po dializie z membranami CMV	0,279	0,507	0,512

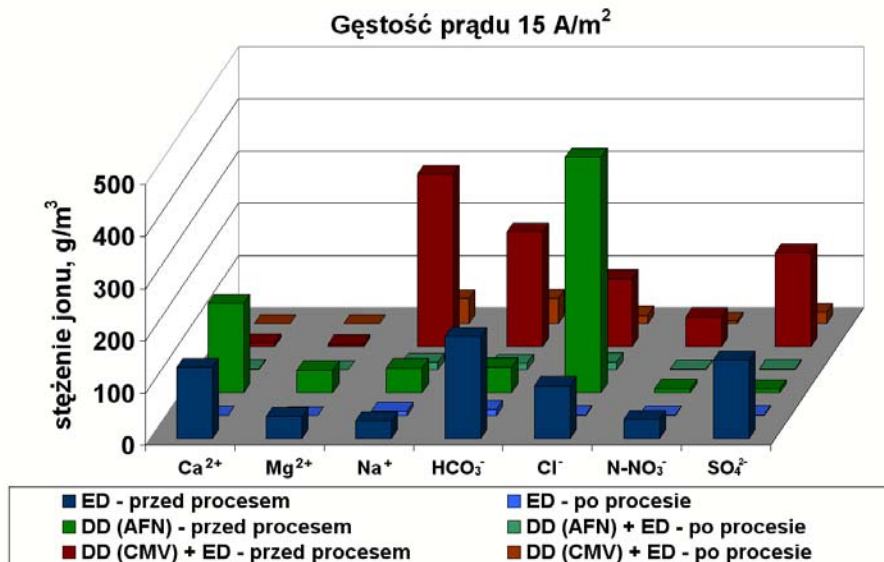
Masę soli usuniętą z poszczególnych roztworów w czasie elektrodializy przedstawiono w tab. 4.21. W tym przypadku wpływ gęstości prądu na masę soli usuniętą z danego roztworu jest nieznaczny (podobnie, jak wpływ tego parametru na końcowy stopień odsolenia), natomiast widoczna jest różnica w ilości soli usuniętej z poszczególnych roztworów. Przy wyższym początkowym zasoleniu roztworu po modyfikacji składu jonowego, usunięta masa soli była wyższa niż dla roztworu surowego, a największa ilość soli usuwana była z roztworu

o zmodyfikowanym składzie kationowym. Wynika to z szybszego i bardziej efektywnego transportu soli o wyższej mobilności.

Tabela 4.21. Wpływ gęstości prądu i składu roztworu na masę soli usuniętą w czasie elektrodializy

Roztwór poddawany elektrodializie	Masa soli (mval) usunięta w czasie elektrodializy przy gęstości prądu:		
	15 A/m ²	25 A/m ²	30 A/m ²
Roztwór surowy	100,44	103,01	97,94
Roztwór po dializie z membranami AFN	110,22	123,77	118,94
Roztwór po dializie z membranami CMV	117,29	130,19	123,83

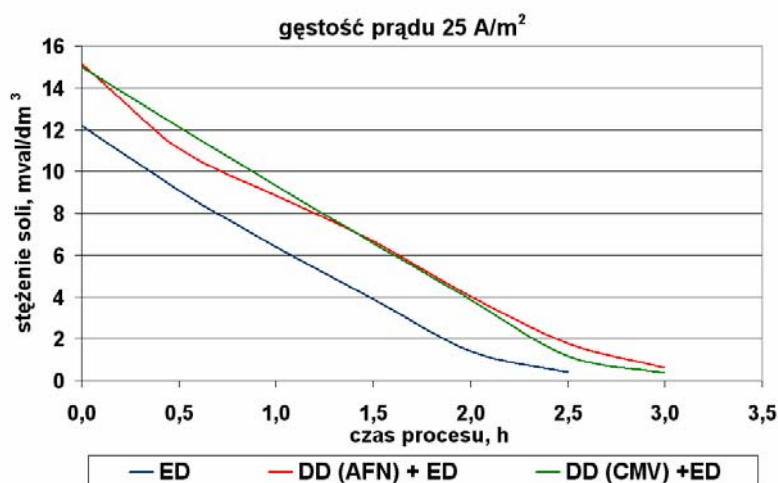
Odmienny skład jonowy roztworów sprawia, że mimo iż uzyskany w czasie elektrodializy stopień odsolenia wszystkich roztworów jest bardzo zbliżony, to jednak ich skład po procesie różni się (rys. 4.44).



Rys. 4.44. Skład jonowy badanych roztworów wieloskładnikowych przed i po elektrodialitycznym odsalaniu

Rys. 4.45 przedstawia zmianę stężenia soli w czasie procesu elektrodializy dla trzech badanych roztworów przy gęstości prądu 25 A/m². Z roztworów o zmodyfikowanym składzie jonowym w tym samym czasie usuwana jest większa ilość soli niż z roztworu surowego – co

potwierdza, że roztwory te zawierają składniki o wyższej mobilności, dzięki czemu elektrodialityczne odsalanie jest znacznie szybsze.



Rys. 4.45. Zmiana stężenia soli w czasie elektrodialitycznego odsalania roztworów wieloskładnikowych o różnym składzie jonowym

4.4.2.3. Zużycie energii w czasie elektrodialitycznego odsalania

Wskaźnik zużycia energii w czasie elektrodializy można odnieść bądź do jednostkowej objętości uzdatnianego roztworu (kWh/m^3), bądź do jednostkowej ilości soli usuniętej w procesie (kWh/val). Wzrost wskaźnika zużycia energii obserwowany wraz ze wzrostem gęstości prądu w czasie elektrodializy przedstawiono w tab. 4.22.

Tabela. 4.22. Wpływ gęstości prądu oraz składu roztworu na wartość wskaźnika zużycia energii (kWh/val)

	15 A/m ²	25 A/m ²	30 A/m ²
ED	0,087	0,079	0,110
DD (AFN) + ED	0,064	0,076	0,099
DD (CMV) + ED	0,020	0,076	0,083

Wzrost zużycia energii oznacza, oczywiście, wzrost kosztów elektrodialitycznego odsalania, stąd też wartość tego wskaźnika jest niezmiernie istotna przy szacowaniu ekonomiki procesu. Ponieważ różnica w stopniu odsolenia oraz masie soli usuniętej z roztworów przy gęstościach 25 i 30 A/m² jest niewielka, to właśnie różnica wartości wskaźnika zużycia energii w tych procesach będzie decydowała o wyborze gęstości prądu, przy której proces powinien być prowadzony w praktyce. Dla obu badanych gęstości prądu różnica ta wynosi 39% w przypadku roztworu surowego, 30% dla roztworu po dializie Donnana z membraną AFN i 9% dla roztworu po dializie z membraną CMV.

Dla wszystkich gęstości prądu usunięcie jednakowej ilości soli wymaga największych nakładów energetycznych w przypadku roztworu surowego, natomiast najmniejszych w przypadku roztworu o zmodyfikowanym składzie kationowym. Zmiana składu jonowego roztworów w czasie dializy Donnana przekłada się więc również na redukcję zużycia energii w czasie elektrodialitycznego odsalania. Ma to związek z łatwością transportu jonów różniących się wielkością, ładunkiem i mobilnością w fazie roztworu i w fazie membrany. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że najszybciej przenoszone są przez membranę sole sodowe z anionami SO_4^{2-} i HCO_3^- (roztwór po procesie dializy Donnana z membraną CMV), w drugiej kolejności – sole chlorkowe zawierające wapń i magnez (roztwór po dializie Donnana z membraną AFN), a najwolniej – sole zawierające zarówno kationy wapnia i magnezu, jak i aniony siarczanowe i wodorowęglanowe (roztwór surowy). Równocześnie, mimo wyższego początkowego stężenia soli roztworu po modyfikacji składu jonowego, wskaźnik zużycia energii ma niższą wartość niż w przypadku roztworu surowego.

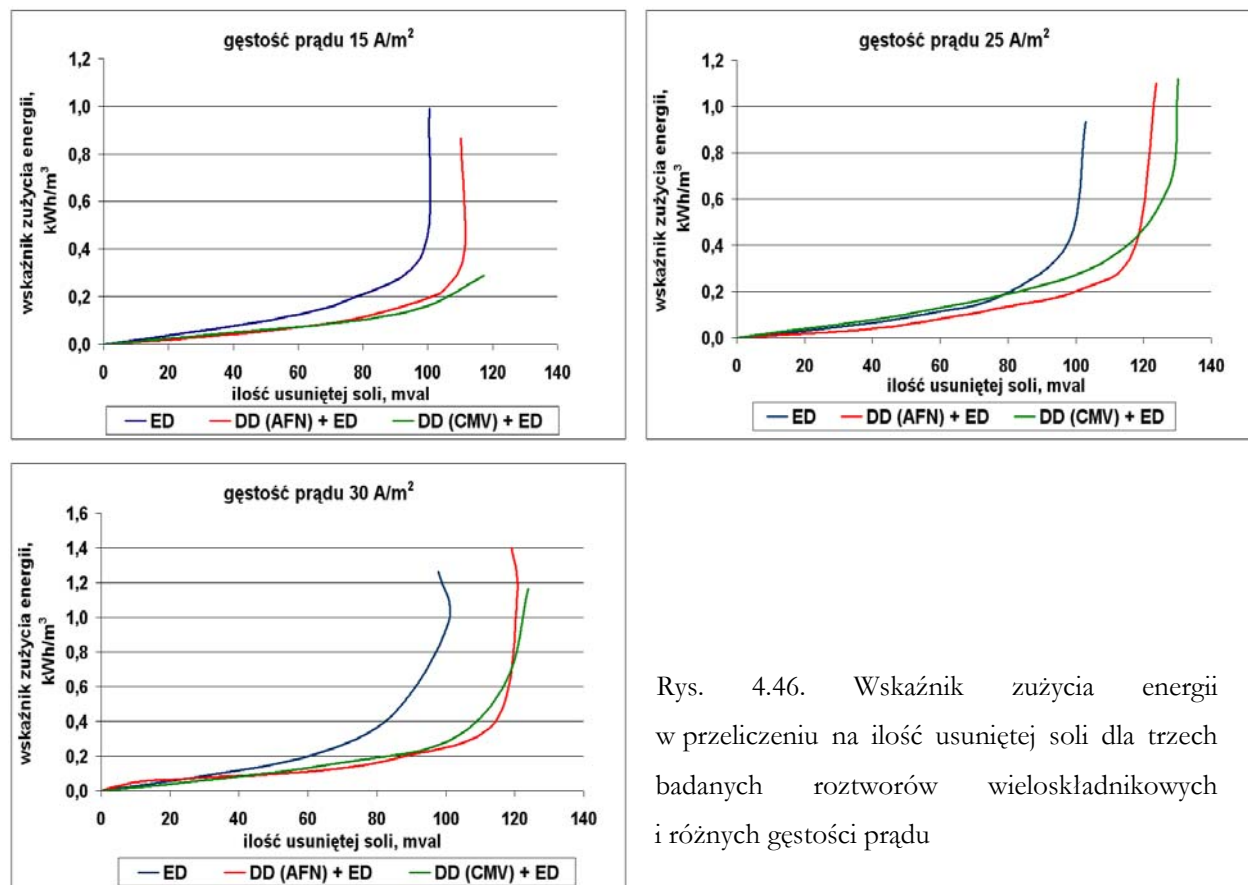
W tab. 4.23 przedstawiono wpływ gęstości prądu na wartość wskaźnika zużycia energii wyrażonego w kWh/m^3 odsalanego roztworu. Również w tym przypadku – mimo różnic początkowego zasolenia roztworów i różnic w ilości usuniętej soli – można stwierdzić, iż modyfikacja składu jonowego ma korzystny wpływ na zużycie energii i koszty elektrodializy.

Tabela 4.23. Wpływ gęstości prądu na wskaźnik zużycia energii w procesie elektrodializy

Roztwór poddawany elektrodializie	Wskaźnik zużycia energii (kWh/m^3) w czasie elektrodializy prowadzonej przy gęstości prądu:		
	15 A/m ²	25 A/m ²	30 A/m ²
Roztwór surowy	0,991	0,930	1,260
Roztwór po dializie z membranami AFN	0,965	1,100	1,399
Roztwór po dializie z membranami CMV	0,290	1,120	1,160

Zużycie energii w przeliczeniu na ilość usuniętej soli przy trzech gęstościach prądu dla badanych roztworów wieloskładnikowych przedstawiono na rys. 4.46. Widać, iż w przypadku roztworów po modyfikacji składu jonowego do usunięcia tej samej ilości soli potrzebna jest mniejsza ilość energii niż w przypadku roztworu surowego. Nie ma przy tym znaczącej różnicy w wartościach wskaźnika zużycia energii dla roztworu po wymianie anionów i po wymianie

kationów. Wskaźnik zużycia energii w procesie rośnie wraz ze wzrostem gęstości prądowej zastosowanej w czasie elektrodializy (tabela 4.22), równocześnie jednak rośnie wtedy strumień soli przenoszony przez membrany i skróceniu ulega czas procesu.



Rys. 4.46. Wskaźnik zużycia energii w przeliczeniu na ilość usuniętej soli dla trzech badanych roztworów wieloskładnikowych i różnych gęstości prądu

4.4.3. Podsumowanie

W analizowanych układach odsalania wody o podwyższonej zawartości związków wapnia i magnezu dializa Donnana pełni rolę procesu wstępnego przed właściwym odsalaniem w czasie elektrodializy. Celem procesu jest zmiana składu jonowego roztworu uzdatnianego, tak aby pozbawić go uciążliwych z punktu widzenia elektrodializy anionów bądź kationów.

Pierwszym wymiernym skutkiem zmiany składu jonowego roztworów okazały się wyższe wartości granicznej gęstości prądu roztworów po dializie Donnana (przy stopniu ich odsolenia poniżej 94%). Możliwość prowadzenia procesu przy wyższych gęstościach prądu oznacza skrócenie czasu odsalania bądź zmniejszenie wymaganej powierzchni membran w module membranowym.

W czasie elektrodializy roztworu surowego i roztworów po dializie Donnana zaobserwowano znaczną różnicę w wielkości średnich strumieni soli przenoszonych przez membrany. W przypadku roztworów o zmodyfikowanym składzie jonowym strumienie soli są zdecydowanie wyższe, podobnie jak ilość usuniętej z roztworu soli.

Modyfikacja składu jonowego prowadzi ponadto do niższego zużycia energii w czasie elektrodializy, co wynika z łatwiejszego i szybszego transportu soli chlorkowych lub sodowych w porównaniu z solami zawierającymi równocześnie kationy $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ i aniony $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$.

Roztwór po dializie Donnana z membraną kationowymienną odznacza się najwyższym strumieniem soli i najniższym zużyciem energii w czasie elektrodializy, przy efektach odsalania takich jak w przypadku pozostałych roztworów. Dodatkową potencjalną zaletą tego wariantu jest możliwość odzyskiwania NaCl w procesie monoselektywnej elektrodializy z koncentratu po dializie Donnana i jego ponowne wykorzystanie. Jednakże należy w tym miejscu przypomnieć wyniki zaprezentowane w rozdziale 4.3 – sam proces dializy Donnana korzystniej jest prowadzić w wariacie z membraną anionowymienną, gdyż zapewnia to niemal dwukrotnie wyższe strumienie jonowe niż przy prowadzonej w takich samych warunkach wymianie kationów (tab. 4.18). Dodatkowo, w czasie dializy Donnana z membraną AFN obserwowane są niższe wartości przecieku soli do nadawy, a więc i niższe jest zasolenie początkowe roztworu poddawanego elektrodializie niż w przypadku wymiany kationów (tab. 4.19).

Sam proces elektrodializy należy prowadzić przy starannie dobranej gęstości prądowej – na tyle wysokiej, aby strumienie soli były odpowiednio duże, oraz wystarczająco niskiej, aby zużycie energii nie było nadmierne. W przypadku roztworów o niskim zasoleniu początkowym ($0,8-0,9 \text{ g/dm}^3$) taką korzystną gęstością prądową jest gęstość 25 A/m^2 , która zapewnia 96-97% odsolenia, przy zużyciu energii na poziomie $0,93-1,1 \text{ kWh/m}^3$, i średnim strumieniu soli $0,433-0,507 \text{ val/m}^2 \text{ h}$ (zależnie od składu odsalanego roztworu).

4.5. Elektrodializa monoselektywna do odzyskiwania NaCl z koncentratu po dializie**Donnana z membraną kationowymienną****4.5.1. Cel i przebieg badań**

Koncentrat po procesie dializy Donnana z membraną kationowymienną Selemion CMV zawierał:

136 val/m ³ NaCl	(81%)
20 val/m ³ CaCl ₂	(12%)
12 val/m ³ MgCl ₂	(7%)

Zastosowanie elektrodializy z monoselektywnymi membranami kationowymiennymi stwarza możliwość odzyskiwania NaCl, który można ponownie wykorzystać do przygotowania roztworu koncentratu do dializy Donnana, obniżając w ten sposób koszty układu odsalania i umożliwiając zagospodarowanie koncentratu. Badania przeprowadzone w niniejszej części pracy miały na celu zbadanie możliwości odzysku NaCl o zadowalającym stopniu czystości oraz ewentualny dobór odpowiednich warunków procesowych.

Tabela 4.24. Właściwości membran Neosepta CMS wykorzystanych w czasie elektrodializy monoselektywnej [96]

Pojemność jonowymienna, mmol/g	2,0-2,5
Zawartość wody, %	35-45%
Grubość membrany, mm	0,14-17
Oporność elektryczna, Ω ·cm ²	1,5-2,5
Liczby przenoszenia	
Całkowita ilość kationów lub anionów	0,98 <
Na ⁺ + K ⁺	0,90 <
Ca ²⁺ + Mg ²⁺	0,10 >
Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻	0,02 >

Proces elektrodializy monoselektywnej (ED-MS) prowadzono w instalacji typu Goemasep 136 wyposażonej w 15 par komór z membranami anionowymiennymi Neosepta AMX (standardowe membrany elektrodialityczne) oraz kationowymiennymi membranami monoselektywnymi Neosepta CMS (ich charakterystykę podaną przez producenta przedstawiono w tabeli 4.24). Powierzchnia czynna membran jednego znaku wynosiła 0,054 m². Dializatem był koncentrat po procesie dializy Donnana o składzie podanym powyżej, natomiast rolę koncentratu pełniła woda odzyskana w procesie elektrodialitycznego odsalania, o bardzo niskim zasoleniu

(przewodnictwo właściwe na poziomie 20-200 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Zastosowany stosunek objętości dializatu i koncentratu wyniósł 1:1.

Graniczną gęstość prądu dla roztworu o powyższym składzie obliczono na podstawie równania [41]:

$$i_{\text{lim}} = \frac{k \cdot C_k^+ \cdot F}{T_M^+ - T^+}, \quad \text{A}/\text{m}^2$$

w którym:

k – współczynnik wnikania masy; przyjęto $k = 0,1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}$ [41]

C_k^+ - końcowe stężenie w diluacie kationu transportowanego przez membranę monokationoselektywną; przyjęto $C_k^+ = 0,08 \cdot 155 = 12,4 \text{ val}/\text{m}^3 = 0,0124 \text{ val}/\text{dm}^3$

F – stała Faradaya; $F = 96490 \text{ A} \cdot \text{s}/\text{val}$

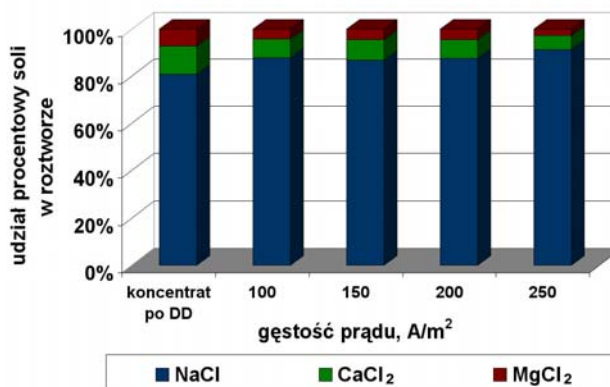
T_M^+ - liczba przenoszenia kationu (Na^+) w membranie; przyjęto $T_M^+ = 0,9$ [96]

T^+ - liczba przenoszenia kationu (Na^+) w roztworze; przyjęto $T^+ = 0,4$ [41]

Obliczona wartość i_{lim} wynosi 239 A/m^2 . W związku z powyższym, proces elektrodializy prowadzono przy czterech gęstościach prądu z przedziału od 100 do 250 A/m^2 .

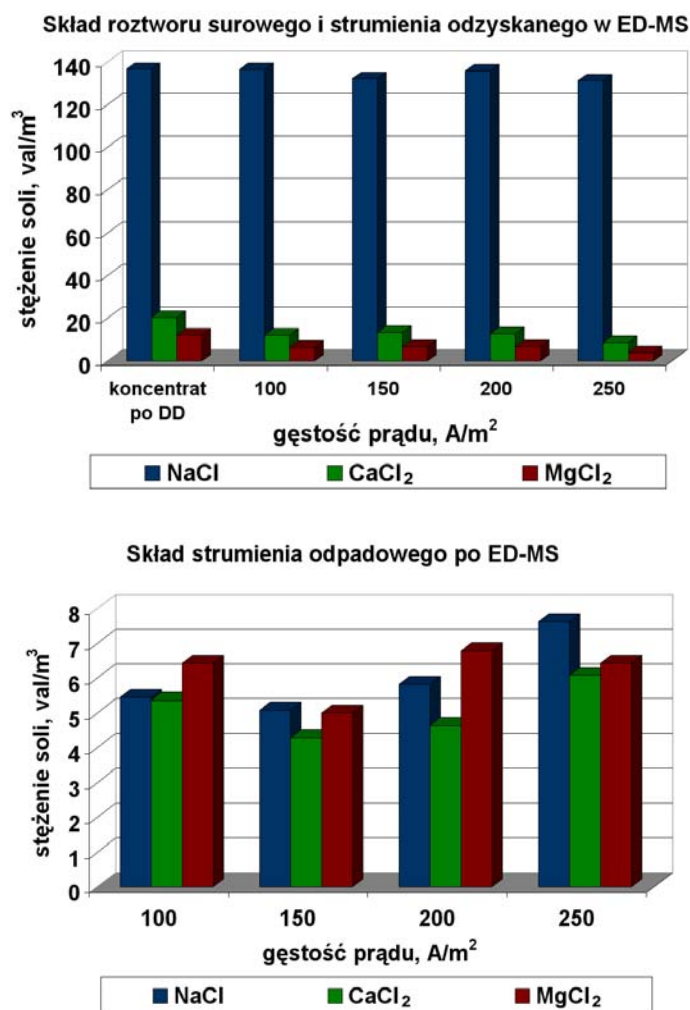
4.5.2. Efekty elektrodializy monokationoselektywnej do odzyskiwania NaCl z koncentratu po dializie Donnana

Na rys. 4.47 przedstawiono procentowy udział NaCl, CaCl_2 i MgCl_2 w roztworze poddawanych elektrodializie monoselektywnej oraz w roztworach po procesie przeprowadzonym przy różnych gęstościach prądu. W wyniku procesu zawartość CaCl_2 w strumieniu odzyskanym zmniejszyła się z 12 do 6-9%, a MgCl_2 – z 7 do 3-4%, co jednak nie jest wynikiem zadowalającym.



Rys. 4.47. Skład procentowy roztworu przed i po elektrodializie monoselektywnej do odzyskiwania NaCl z koncentratu po dializie Donnana z membranami kationowymiennymi

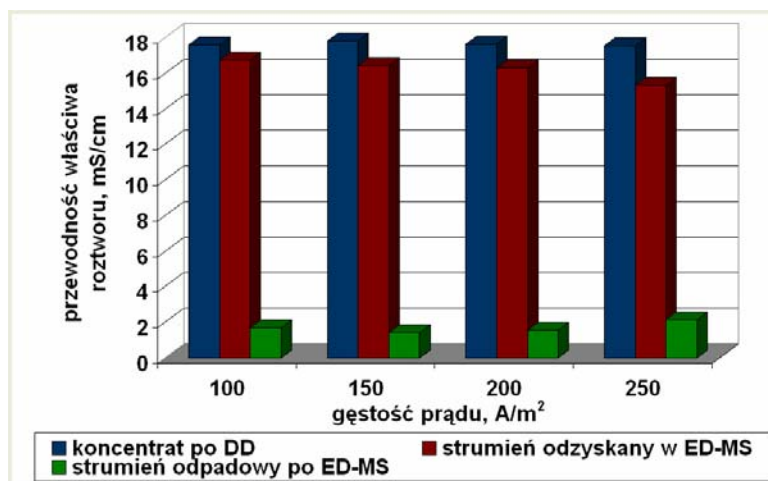
Okazało się, że wykorzystane membrany monokationoselektywne są w znacznym stopniu przepuszczalne również dla dwuwartościowych kationów wapnia i magnezu. Wysoka zawartość dwuwartościowych kationów „zanieczyszczających” odzyskiwany roztwór po procesie elektrodializy monoselektywnej wpłynęłaby negatywnie na skuteczność wymiany jonów w procesie dializy Donnana.



Rys. 4.48. Skład strumieni wylotowych po procesie elektrodializy monoselektywnej – strumienia odzyskanego (A) i strumienia odpadowego (B)

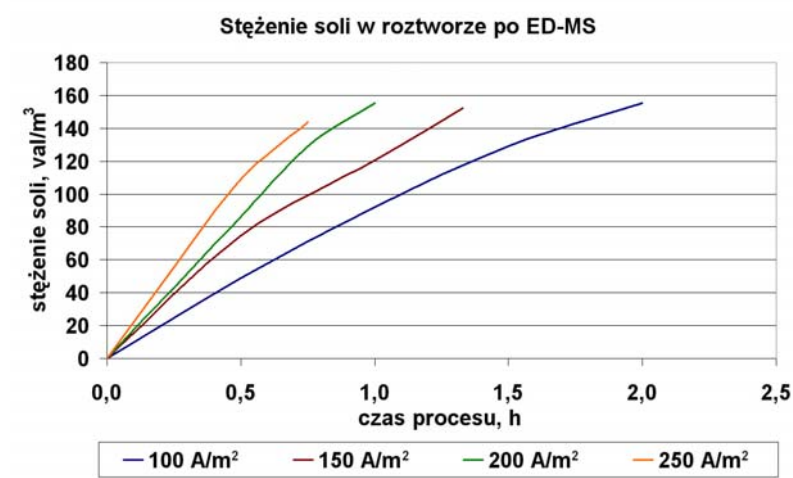
Wykresy zebrane na rys. 4.48 przedstawiają skład dwóch roztworów będących wynikiem elektrodializy monoselektywnej: roztworu odzyskanego oraz roztworu odpadowego. Stężenie poszczególnych soli w koncentracie po dializie Donnana (traktowanym jako roztwór dopływający do elektrodializera) i skład roztworów po procesie elektrodializy monoselektywnej jest zmieniony w niewielkim stopniu – mimo wykorzystania monoselektywnych membran kationowymiennych przechodzenie dwuwartościowych kationów wapnia i magnezu do odzyskiwanego strumienia było nadspodziewanie wysokie.

Na rys. 4.49 przedstawiono przewodność właściwą roztworu dopływającego do elektrodializy monoselektywnej oraz obu roztworów wylotowych. Przewodność koncentratu po dializie Donnana i roztworu odzyskanego w czasie elektrodializy monoselektywnej są na zbliżonym poziomie, co wiąże się z niewielką zmianą składu roztworu po dializie Donnana i wykorzystaniem stosunku objętości roztworów 1:1 (brakiem zateżnienia).



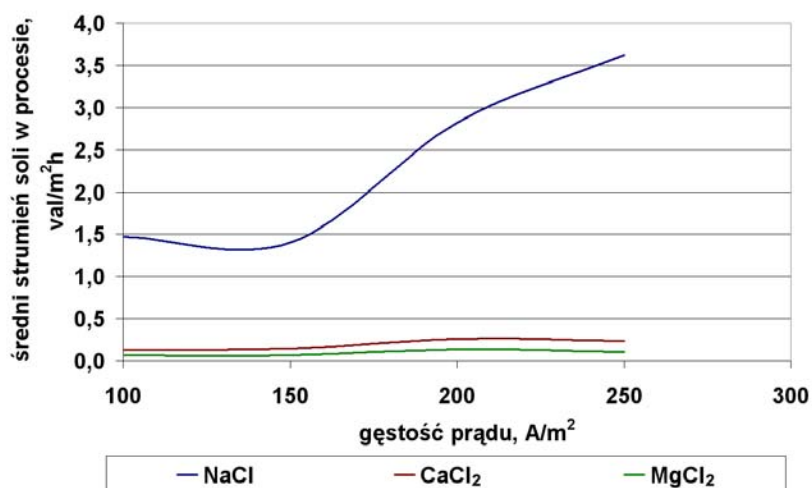
Rys. 4.49. Przewodnictwo właściwe roztworów biorących udział w procesie elektrodializy monoselektywnej

Zaobserwowano, że zmiany gęstości prądu w przedziale 100-250 A/m² nie mają istotnego wpływu na skład roztworu po elektrodializie monoselektywnej. Wzrost gęstości prądu nie wpłynął znacząco na stopień odzyskania NaCl, ani też na stopień jego czystości (rys. 4.48). Choć przy niższych gęstościach prądu czas procesu ulega wydłużeniu, końcowy efekt procesu jest podobny: końcowe stężenie soli w każdym przypadku jest praktycznie jednakowe i wynosi 144-155 val/m³ (rys. 4.50).

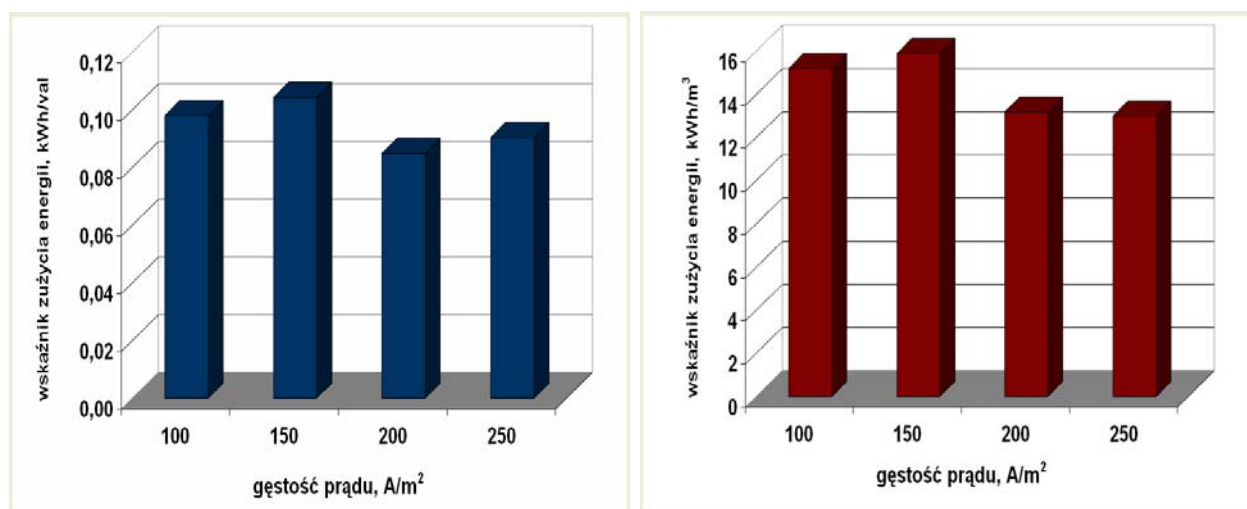


Rys. 4.50. Wpływ gęstości prądu na wzrost stężenia soli w roztworze odzyskiwanym w procesie elektrodializy monoselektywnej

Wzrost gęstości prądu wpływał na wielkość średnich strumieni soli przenoszonych w procesie (rys. 4.51). Największy wpływ gęstości prądu obserwowano w przypadku strumienia NaCl: przy zmianie gęstości od 100 do 250 A/m² średni strumień odzyskanego NaCl wzrósł z 1,47 do 3,62 val/m²·h. Równocześnie, strumień CaCl₂ wzrósł z 0,13 do 0,24 val/m²·h, natomiast strumień MgCl₂ z 0,07 do 0,11 val/m²·h.



Rys. 4.51. Wpływ gęstości prądu na średni strumień soli przenoszony w czasie elektrodializy monoselektywnej



Rys. 4.52. Zużycie energii w procesie elektrodializy monoselektywnej w odniesieniu do jednostkowej ilości odzyskanej soli oraz do jednostki objętości uzdatnianego roztworu

Zwiększenie gęstości prądu, przy której prowadzony jest proces oznacza zwykle wzrost zużycia energii na transport soli przez membrany jonowymienne (rys. 4.52). W badanym procesie, dla gęstości prądu z zakresu 100-250 A/m², zaobserwowano stosunkowo niewielkie zmiany wartości wskaźnika zużycia energii. Najwyższa wartość wskaźnika zużycia energii cechowała proces prowadzony przy dwóch najniższych gęstościach prądu i wynosiła 0,098-0,104 kWh/val

(15,20-15,88 kWh/m³). Dla dwóch najwyższych gęstości zużycie energii mieściło się w zakresie: 0,085-0,090 kWh/val (12,99-13,17 kWh/m³).

4.5.3. Podsumowanie

Wykorzystując membrany monokationoselektywne Neosepta CMS, udało się zmniejszyć zawartość CaCl₂ w roztworze odzyskiwanym z 12% do 6-9%, a zawartość MgCl₂ z 7% do 3-4%, co nie jest, niestety, wynikiem zadowalającym. Niewystarczający stopień czystości roztworu odzyskanego w czasie elektrodializy monokationoselektywnej stawia pod znakiem zapytania zasadność jego wykorzystania do przygotowania koncentratu do dializy Donnana.

Wysokie zużycie energii cechujące proces elektrodializy monoselektywnej (13-16 kWh/m³) sprawia ponadto, że koszt procesu byłby niewspółmiernie wysoki w stosunku do możliwych do uzyskania efektów.

4.6. Dializa Donnana roztworów o wysokim zasoleniu

4.6.1. Cel i zakres badań

Ponieważ w praktyce elektrodializa jest wykorzystywana przede wszystkim do odsalania wód słonawych, stąd też w niniejszej części pracy badaniom poddano roztwór o zasoleniu typowym dla takich wód. Na podstawie wyników wcześniejszych badań (dializa Donnana roztworów o niskim stężeniu soli) stwierdzono, że korzystniejsze efekty zapewnia wykorzystanie membran anionowymiennych (niemal dwukrotnie wyższe wartości strumieni jonów przez membranę oraz niższa intensywność przecieku soli). Stąd też w przypadku wody słonawej badania dializy Donnana przeprowadzono tylko w tym wariancie.

Na podstawie analizy danych literaturowych [21, 107-110] opracowano skład roztworu symulującego skład wody morskiej o stężeniu soli około 8 g/dm^3 (co odpowiada zasoleniu Bałtyku). Roztwór zasilający (stanowiący nadawę w dializie Donnana z membranami anionowymiennymi) zawierał:

$72 \text{ mol/m}^3 \text{ NaCl}$

$10 \text{ mol/m}^3 \text{ MgCl}_2$

$5 \text{ mol/m}^3 \text{ MgSO}_4$

$6,5 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$

$6,5 \text{ mol/m}^3 \text{ CaCl}_2$

$5 \text{ mol/m}^3 \text{ NaHCO}_3$

W badaniach wykorzystano trzy objętości roztworu zasilającego: 2,5, 5 oraz 10 dm^3 . Jako koncentrat w każdym procesie stosowano $2,5 \text{ dm}^3$ roztworu NaCl o stężeniu 250, 400 lub 600 mol/m^3 przygotowanego na bazie wody zdejonizowanej lub na bazie wieloskładnikowego roztworu zasilającego (o wysokim stężeniu jonów sodu i chlorków), do którego dodawano chlorek sodowy w ilości zapewniającej osiągnięcie odpowiedniego stężenia końcowego. Natężenie przepływu roztworów w module do dializy Donnana wynosiło w przypadku roztworu zasilającego $80 \text{ dm}^3/\text{h}$ (co odpowiada liniowej prędkości przepływu w stosie $5,3 \text{ cm/s}$), a w przypadku koncentratu – $40 \text{ dm}^3/\text{h}$ (liniowa prędkość przepływu $2,7 \text{ cm/s}$). Stos membranowy składał się z 20 par komór wyposażonych w membrany anionowymienne Neosepta AFN. Łączna powierzchnia czynna membran w module wynosiła $0,140 \text{ m}^2$.

4.6.2. Wyniki badań dializy Donnana z membraną anionowymienną Neosepta AFN

Roztwór surowy zawierał 45,7% chlorków, 4% wodorowęglanów i 16% siarczanów, występujących w połączeniu z kationami sodu, wapnia i magnezu. Celem wykorzystania membran Neosepta AFN była zmiana składu anionowego roztworu – zastąpienie wodorowęglanów i siarczanów anionami chlorkowymi. Ponieważ chlorki wapnia i magnezu

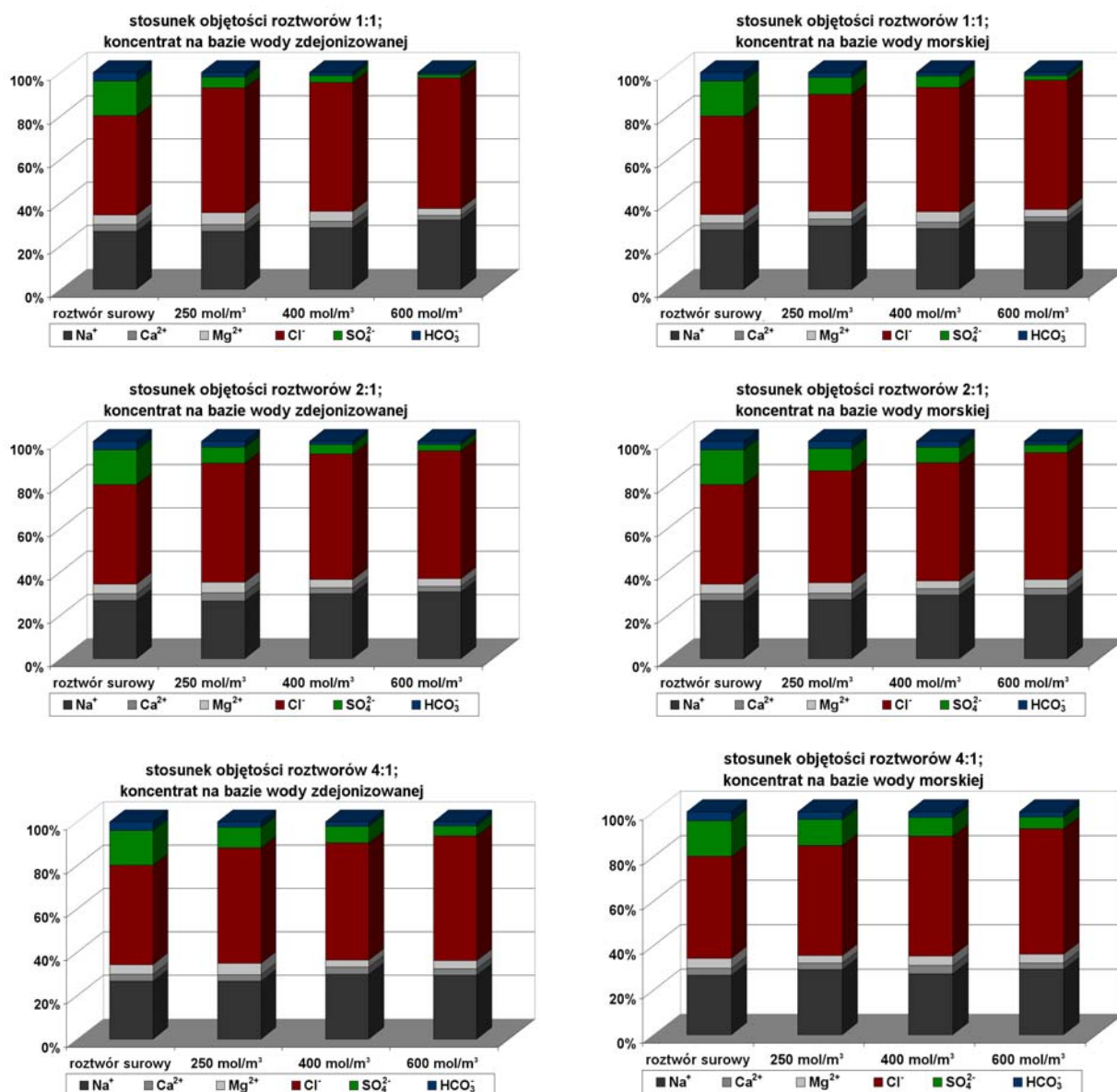
cehuje dobra rozpuszczalność i wysoka mobilność, zmiana udziału poszczególnych anionów w roztworze pociąga za sobą szereg korzyści w czasie elektrodialitycznego odsalania, co wykazały badania roztworów o niskim zasoleniu. Średni skład jonowy roztworu surowego i roztworu po dializie Donnana z wykorzystaniem dwóch rodzajów koncentratu przedstawiono w tab. 4.25 (jest to skład uśredniony dla procesów prowadzonych przy trzech stosunkach objętości roztworów i trzech stężeniach koncentratu, i ma na celu jedynie ukazanie ogólnego obrazu zmian obserwowanych w wyniku dializy Donnana).

Tabela 4.25. Średni skład jonowy wody słonawej przed i po procesie dializy Donnana z membraną Neosepta AFN

Procentowy udział jonu w całkowitej ilości jonów w roztworze	Roztwór surowy	Roztwór po dializie Donnana – koncentrat na bazie wody zdejonizowanej	Roztwór po dializie Donnana – koncentrat na bazie wody morskiej
Cl ⁻	45,74	57,03	54,98
HCO ₃ ⁻	4,02	1,95	2,51
SO ₄ ²⁻	15,99	5,13	6,80
Na ⁺	26,50	28,80	28,77
Ca ²⁺	3,32	2,95	2,99
Mg ²⁺	4,43	4,14	3,95

W wyniku dializy Donnana średnia zawartość siarczanów w roztworze ulega obniżeniu o 9-11%, natomiast wodorowęglanów o 1,5-2%. Lepszy efekt zapewnia przy tym wykorzystanie koncentratu przygotowanego na bazie wody zdejonizowanej, co wynika stąd, że w koncentracie tym brak jest balastowych anionów przyczyniających się do obniżenia siły napędowej procesu. Zaobserwowano równocześnie ubytek kationów wapnia i magnezu w roztworze po dializie oraz przyrost jonów sodu w tym roztworze, co jest wynikiem przecieku soli wywołanego wysokim stężeniem roztworu odbierającego. Zmiana zawartości jonów Ca²⁺ jest niewielka (o 0,33-0,37%), podobnie jak jonów Mg²⁺ (o 0,29-0,48%). Przyrost ilości jonów sodu w nadawie wyniósł około 2,3%. Szczegółowe zmiany składu jonowego roztworów w czasie dializy Donnana przedstawiono na rys. 4.53.

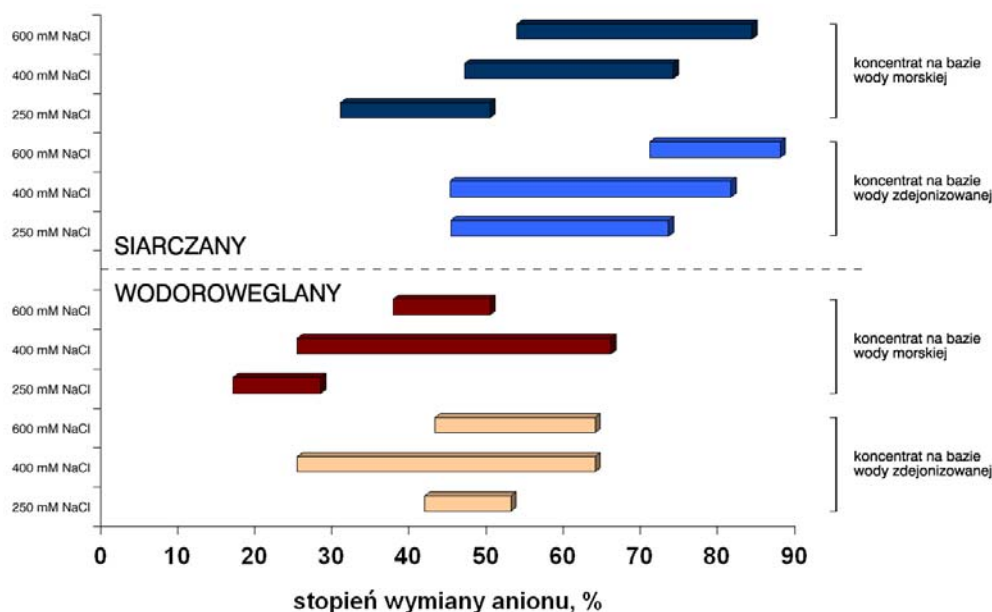
Skuteczność wymiany anionów w czasie dializy Donnana jest uzależniona od stężenia roztworu odbierającego oraz stosunku objętości roztworów biorących udział w procesie. Na rys. 4.54 przedstawiono zakres skuteczności wymiany anionów SO₄²⁻ i HCO₃⁻ obserwowany w przypadku prowadzenia procesu przy różnych wartościach parametrów procesowych.



Rys. 4.53. Zmiana składu jonowego wody słonawej w wyniku dializy Donnana z membraną Neosepta AFN

Niezależnie od warunków prowadzenia dializy Donnana, siarczany wymieniane były z wyższą skutecznością niż wodorowęglany. Równocześnie, w przypadku wykorzystania koncentratu przygotowanego na bazie wody zdejonizowanej wymiana siarczanów jest skuteczniejsza o 3-23%, natomiast wymiana wodorowęglanów – od 5 do 27% w porównaniu z dializą Donnana wykorzystującą koncentrat na bazie roztworu surowego. Najwyższa różnica efektywności wymiany anionów w obu badanych układach (dla koncentratu na bazie wody zdejonizowanej i koncentratu na bazie wody morskiej) wystąpiła w przypadku najniższego stężenia koncentratu (250 mol/m^3) – od 13 do 23% dla siarczanów i od 16 do 27% dla wodorowęglanów. Dla najwyższego stężenia koncentratu ($600 \text{ mol/m}^3 \text{ NaCl}$) różnica w skuteczności wymiany siarczanów i wodorowęglanów w obu układach jest mniejsza i mieści się

w przedziale, odpowiednio, od 3 do 17% i od 5 do 14% (druga wartość z przedziału dotyczy najwyższego stosunku objętości roztworów).



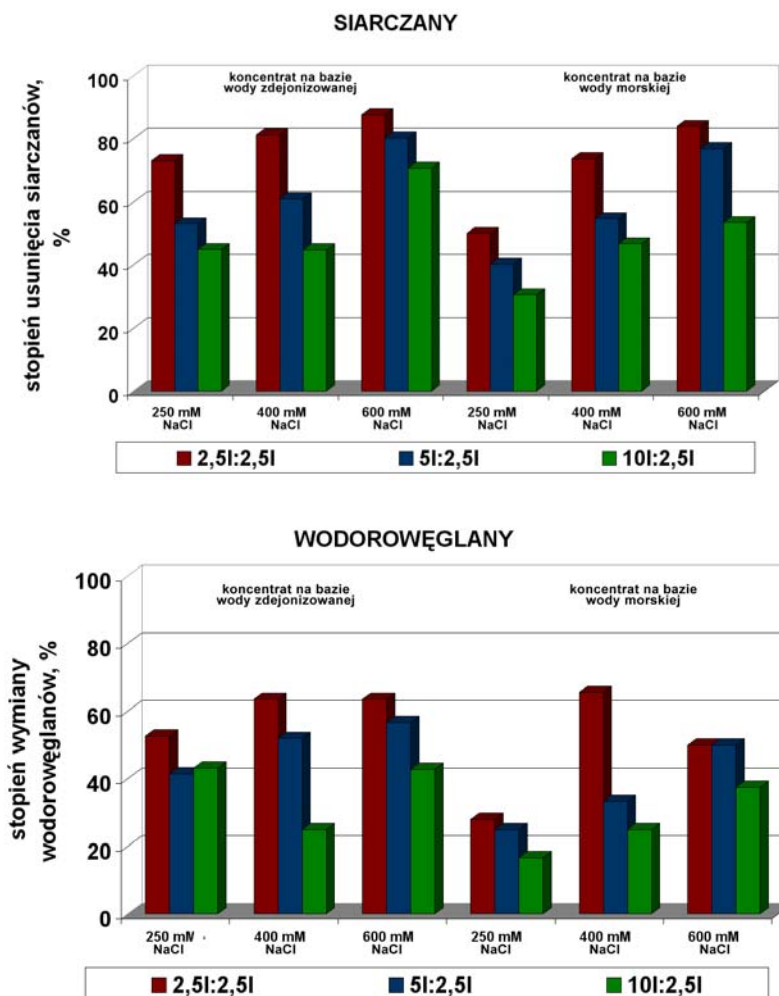
Rys. 4.54. Zakres skuteczności wymiany anionów w czasie dializy Donnana z membraną Neosepta AFN przy różnych stężeniach koncentratu

Wpływ stężenia koncentratu i stosunku objętości roztworów na skuteczność wymiany anionów przedstawiono na rys. 4.55.

Obserwowana skuteczność wymiany obu anionów rośnie ze wzrostem stężenia koncentratu i spada wraz ze zwiększaniem stosunku objętości roztworów rozdzielonych membraną. W przypadku wykorzystania koncentratu na bazie wody zdejonizowanej stężenie 250 mol/m³ NaCl zapewnia wymianę od 45 do 73% siarczanów i od 41 do 53% wodorowęglanów (zależnie od wartości Vd:Vk), natomiast jeśli koncentrat przygotowano na bazie roztworu surowego, skuteczność wymiany spada do 31-50% w przypadku siarczanów i 17-28% dla wodorowęglanów. Wykorzystanie najwyższego z badanych stężeń NaCl w koncentracie (600 mol/m³) zapewnia wymianę od 71 do 88% siarczanów i od 43 do 64% wodorowęglanów (koncentrat na bazie wody zdejonizowanej) bądź od 53 do 84% siarczanów i od 37 do 50% wodorowęglanów (koncentrat na bazie roztworu surowego).

Przy danym stężeniu koncentratu najwyższą skuteczność wymiany obserwowano dla stosunku objętości roztworów 1:1 – od 73 do 88% dla siarczanów (50-84%) i od 53 do 64% w przypadku wodorowęglanów (28-66%) (wartości w nawiasach odnoszą się do procesów prowadzonych z wykorzystaniem koncentratu przygotowanego na bazie roztworu zasolonego). Najwyższy stosunek objętości roztworów, tj. 4:1 (czyli 10 dm³ nadawy i 2,5 dm³ koncentratu) –

najkorzystniejszy z ekonomicznego punktu widzenia – pozwala na wymianę od 45 do 71% siarczanów (31-53%) i od 25 do 43% wodorowęglanów (17-37%).

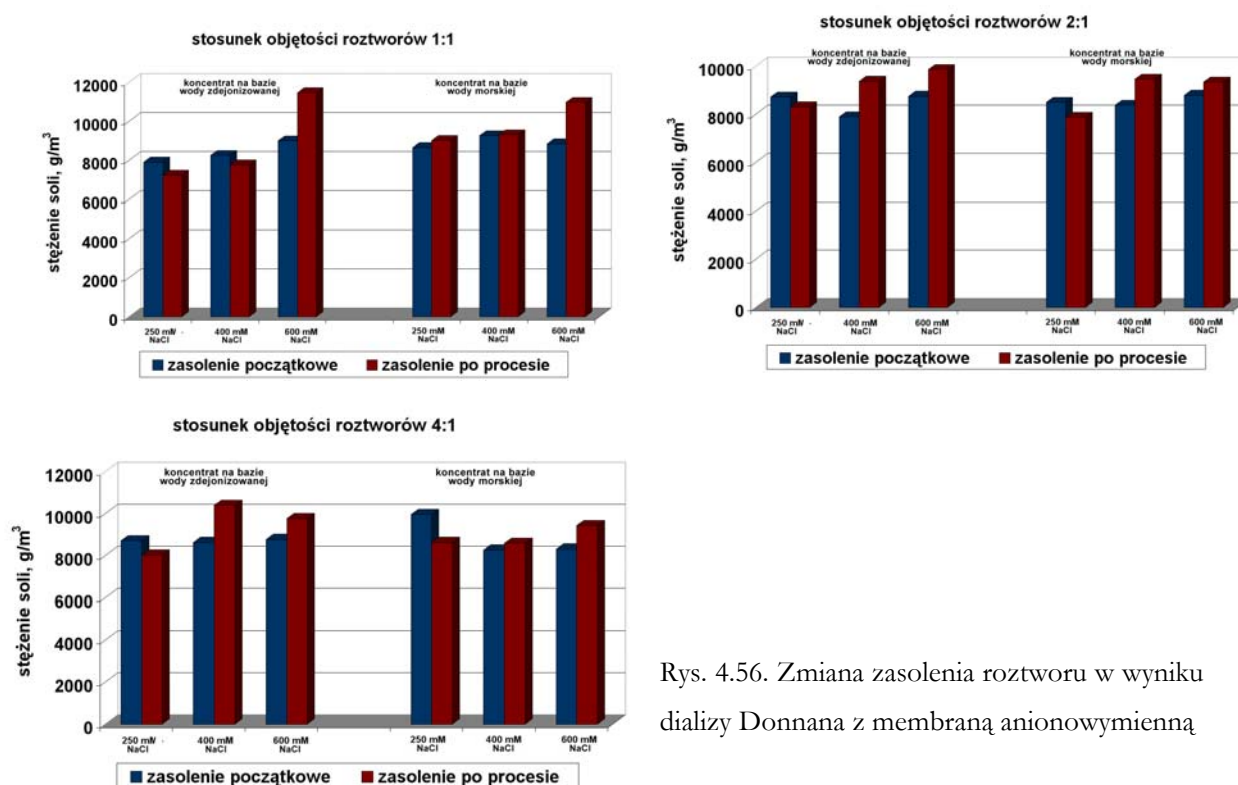


Rys. 4.55. Stopień wymiany siarczanów i wodorowęglanów w czasie dializy Donnana z membraną Neosepta AFN

Niższa skuteczność wymiany anionów obserwowana w przypadku wykorzystania roztworu odbierającego przygotowanego na bazie wody morskiej wynika z tego, że koncentrat ten, choć zawiera takie samo stężenie anionów napędowych jak koncentrat przygotowany na bazie wody zdejonizowanej, ma równocześnie wyższe stężenie całkowite soli, co związane jest z obecnością dodatkowo jonów SO_4^{2-} ($11,5 \text{ mol/m}^3$) i HCO_3^- (5 mol/m^3). Obecność tych „balastowych” anionów sprawia, że siarczany i wodorowęglany transportowane są przeciw zwiększonemu gradientowi stężeń, co skutkuje ich wyższym stężeniem równowagowym w roztworze zasilającym, a więc niższym stopniem wymiany. Ma to znaczenie szczególnie w przypadku stosunków objętości roztworów większych od jedności, gdzie dodatkowo obserwuje się zateżnienie usuwanych z nadawy anionów w mniejszej objętości roztworu odbierającego – powoduje to, że stężenie usuwanych do roztworu odbierającego anionów szybko rośnie. Opisane zjawiska są

przyczyną niskich obserwowanych skuteczności wymiany anionów w przypadku procesów prowadzonych z wykorzystaniem koncentratu na bazie wody morskiej i przy stosunku objętości roztworów 4:1.

Przeciwny wpływ parametrów procesowych (stężenia koncentratu i stosunku objętości roztworów) na przebieg dializy Donnana sprawia, że dobór warunków pracy modułu membranowego jest niezwykle istotny. Należy dążyć do kompromisu pomiędzy jak najniższymi kosztami prowadzenia procesu (co zapewnia przygotowanie koncentratu na bazie dostępnego surowca, niskie stężenie NaCl w koncentracie i wysoki stosunek objętości roztworów), a jak najwyższą skutecznością wymiany anionów (co z kolei można osiągnąć, wykorzystując koncentrat pozbawiony balastowych anionów przygotowany na bazie wody zdejonizowanej, wysokie stężenie koncentratu i jak najniższy stosunek objętości roztworów). Dobierając parametry procesowe należy również uwzględnić intensywność przecieku soli, zależną przede wszystkim od stężenia roztworu odbierającego.



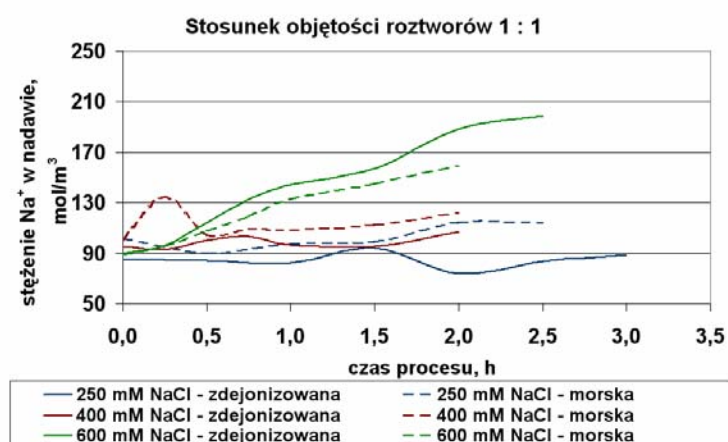
Rys. 4.56. Zmiana zasolenia roztworu w wyniku dializy Donnana z membraną anionowymienną

Na rys. 4.56 zaprezentowano zmianę zasolenia roztworów w wyniku dializy Donnana. Zaobserwowano, że przy najniższym ze stężeń koncentratu – 250 mol/m³ – zasolenie roztworu po dializie Donnana jest niższe niż zasolenie roztworu surowego. Główną przyczyną tego stanu rzeczy jest zachodząca między roztworami wymiana jonowa – w czasie dializy Donnana obecne w nadawie aniony SO₄²⁻ i HCO₃⁻ wymieniane są na równoważną (w gramorównoważnikach) ilość jonów Cl⁻ z koncentratu. Niższe stężenie soli po procesie (jeśli nie występuje przeciek soli

z koncentratu) wynika z niższej masy gramorównoważnika jonu chlorkowego (35,5 g), który zastępuje siarczany (48 g/val) i wodorowęglany (61 g/val). Przy najniższym stężeniu NaCl w koncentracie pomiędzy roztworami rozdzielonymi membraną istnieje stosunkowo niewielki gradient stężeń – zasolenie roztworu zasilającego wynosi średnio 145 val/m^3 , czyli jest zaledwie o 40% mniejsze niż stężenie koncentratu wykorzystanego w procesie, przy czym w obu roztworach dominują jony Cl^- i Na^+ . To sprawia, że nie obserwuje się przecieku elektrolitu z koncentratu do nadawy.

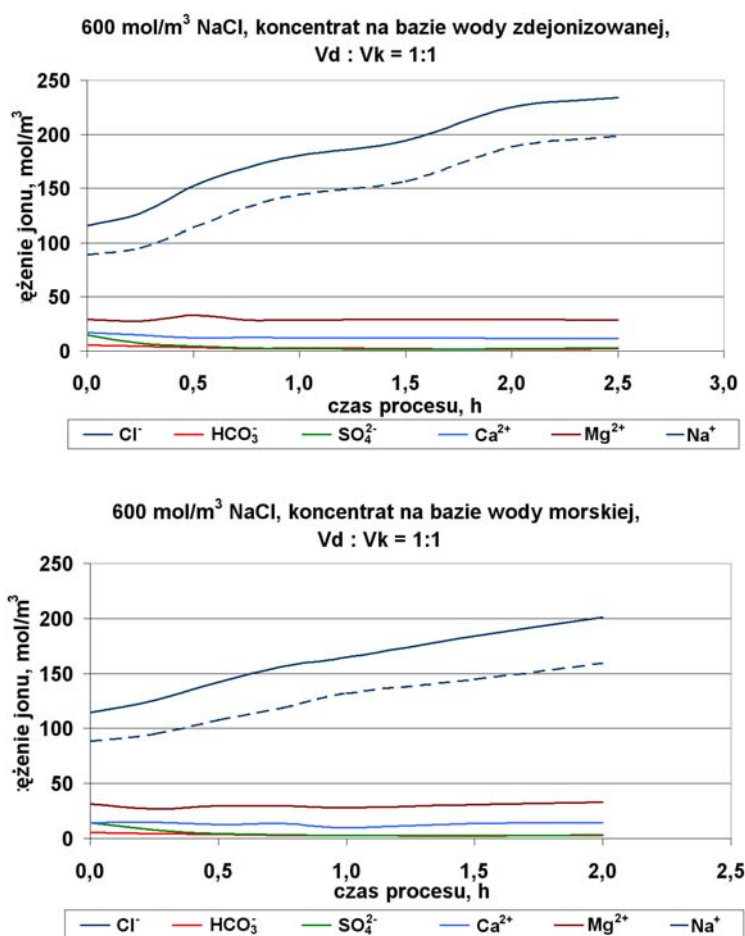
Do niższego niż początkowe zasolenia roztworów po dializie Donnana prowadzonej przy stężeniu koncentratu 250 mol/m^3 przyczynia się również obserwowany w tych procesach transport soli wapnia i magnezu z dializatu do koncentratu (bez wymiany jonowej).

W przypadku wykorzystania w procesie koncentratu o wyższym stężeniu, obserwowano natomiast wzrost zasolenia roztworu zasilającego. Jest on zwykle wyższy w przypadku procesów prowadzonych dla koncentratu przygotowanego na bazie wody zdejonizowanej i wynosi od 11,5 do 27% w stosunku do zasolenia wyjściowego nadawy. Jeśli koncentrat przygotowywano na bazie odsalanej wody, zmiana zasolenia roztworu odbierającego mieściła się w zakresie od 0,6 do 24%. Na rys. 4.57 przedstawiono zmianę stężenia kationów Na^+ w roztworze zasilającym, która tożsama jest z wielkością przecieku soli z koncentratu. Największy przyrost stężenia sodu w roztworze zasilającym obserwowano w przypadku najwyższego stężenia koncentratu – wynosił on 92% w stosunku do początkowej zawartości tego kationu w przypadku koncentratu na bazie wody zdejonizowanej i 57% w przypadku koncentratu przygotowanego na bazie wody morskiej (stosunek objętości roztworów 1:1). Dla dwóch pozostałych stosunków objętości roztworów wzrost stężenia Na^+ w roztworze zasilającym po procesie wynosił odpowiednio 29-42% (koncentrat na bazie wody zdejonizowanej) i 19-24% (koncentrat na bazie wody morskiej).



Rys. 4.57. Zmiana stężenia sodu w roztworze zasilającym w czasie dializy Donnana przy różnych stężeniach koncentratu i stosunku objętości roztworów 1:1

Mniejszy przyrost zasolenia nadawy (mniejszą intensywność przecieku soli) występujący w przypadku roztworu odbierającego na bazie wody morskiej można tłumaczyć mniejszym gradientem stężeń NaCl między roztworami. Na rys. 4.58 przedstawiono zmianę stężenia wszystkich obecnych w roztworze jonów w czasie dializy Donnana przy wykorzystaniu roztworu odbierającego na bazie wody zdejonizowanej i wody morskiej (dla najwyższego stężenia koncentratu i stosunku objętości roztworów 1:1). Wyraźnie widać, że główna różnica między dwoma zobrazowanymi procesami to niższa wartość przecieku soli w przypadku koncentratu na bazie wody morskiej.

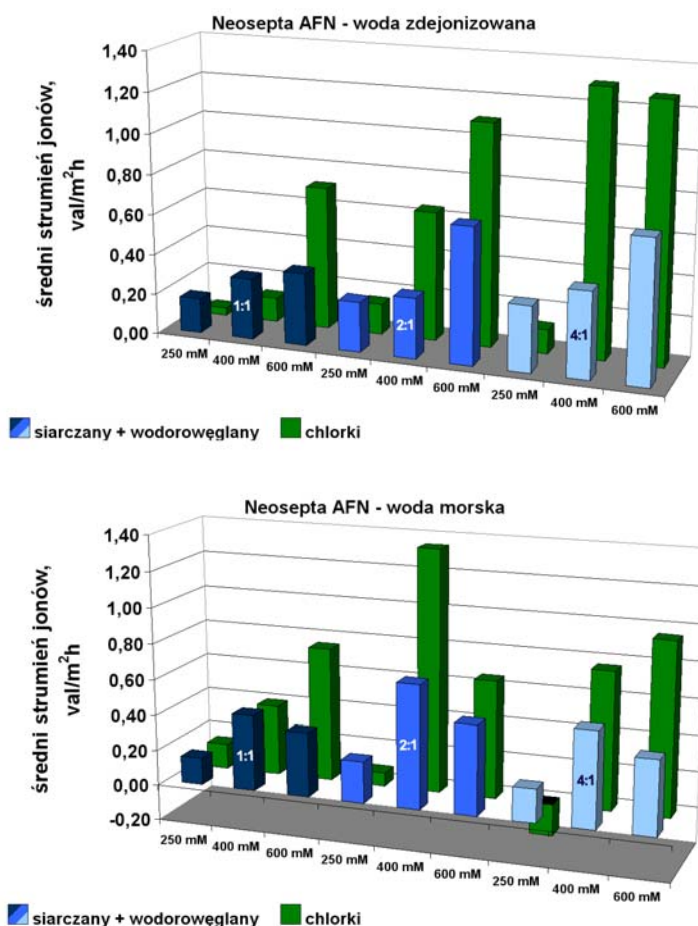


Rys. 4.58. Zmiana stężenia jonów w roztworze zasilającym w czasie dializy Donnana z wykorzystaniem koncentratu na bazie wody zdejonizowanej i wody morskiej

Na czas procesu, a przez to również na koszty dializy Donnana, wpływa wielkość strumienia anionów przeniesionego przez membranę. W przypadku koncentratu przygotowanego na bazie wody zdejonizowanej średni strumień anionów usuwany z roztworu zasilającego mieścił się w zakresie 0,097-0,388 mol/m²·h (0,171-0,705 val/m²·h), natomiast w przypadku wykorzystania roztworu na bazie wody morskiej wynosił od 0,083 do 0,381 mol/m²·h (0,152-0,686 val/m²·h). Średni strumień rośnie wraz ze wzrostem stężenia koncentratu przygotowanego z wody

zdejonizowanej, podczas gdy w przypadku koncentratu na bazie wody morskiej najwyższe średnie strumienie anionów obserwowano dla średniego z badanych stężeń koncentratu (400 mol/m^3 NaCl). Zaobserwowano również wzrost średniego strumienia anionów usuniętych z nadawy wraz ze wzrostem stosunku objętości roztworów rozdzielonych membraną (jedynie w przypadku koncentratu przygotowanego z wody morskiej najwyższe wartości średnich strumieni cechowały procesy prowadzone przy stosunku objętości 2:1).

Na rys. 4.59 zestawiono średnie strumienie anionów usuwane z roztworu zasilającego i średnie strumienie chlorków trafiające do tego roztworu w czasie dializy Donnana. Teoretycznie, oba strumienie powinny się równoważyć, widać jednak, iż w przypadku najniższego ze stężeń koncentratu strumień jonów chlorkowych jest mniejszy od strumienia jonów siarczanowych i wodorowęglanowych. W wyniku stosunkowo niewielkiej różnicy stężeń pomiędzy nadawą a koncentratem (40%), układ nie jest stabilny i oprócz wymiany anionów obserwuje się również transport soli do koncentratu bez wymiany jonowej. Podniesienie stężenia koncentratu do $400\text{-}600 \text{ mol/m}^3$ wywołuje natomiast nadmiarowy transport chlorków z koncentratu do roztworu zasilającego, czyli wiąże się z przeciekaniem soli.



Rys. 4.59. Średnie strumienie anionów przenoszone w czasie dializy Donnana z membraną Neosepta AFN

W tabeli 4.26 przedstawiono efekty wybranych procesów dializy Donnana z membraną anionowymienną. Analizując uzyskaną skuteczność wymiany anionów w obu układach, wielkość przecieku soli, a także biorąc pod uwagę względy ekonomiczne (niższe koszty w przypadku przygotowania koncentratu na bazie wody morskiej), uznano, że najkorzystniejsze efekty zapewnia wykorzystanie koncentratu o stężeniu Cl^- 600 mol/m^3 , przygotowanego na bazie wody morskiej, i praca układu przy stosunku objętości roztworów 2:1. Takie warunki procesowe stanowią najkorzystniejszy kompromis między efektywnością i ekonomiką procesu. Woda słonawa po dializie Donnana prowadzonej przy tych parametrach pracy układu była w dalszej części badań poddawana elektrodialitycznemu odsalaniu.

Rys. 4.26. Efekty dializy Donnana z membraną anionowymienną Neosepta AFN

		Koncentrat na bazie wody zdejonizowanej		Koncentrat na bazie wody morskiej	
		400 mol/m^3	600 mol/m^3	400 mol/m^3	600 mol/m^3
2:1	początkowe stężenie soli w roztworze, g/dm^3	7,9	8,7	8,4	8,8
	końcowe stężenie soli w roztworze, g/dm^3	9,4	9,8	9,4	9,3
	stopień wymiany SO_4^{2-} , %	61	80	55	77
	stopień wymiany HCO_3^- , %	52	57	33	50
	przeciek soli (zmiana stężenia sodu w nadawie w czasie procesu), %	45,3	42,4	30,3	18,9
4:1	początkowe stężenie soli w roztworze, g/dm^3	8,6	8,7	8,2	8,3
	końcowe stężenie soli w roztworze, g/dm^3	10,4	9,8	8,6	9,4
	stopień wymiany SO_4^{2-} , %	45	71	47	53
	stopień wymiany HCO_3^- , %	25	43	25	37
	przeciek soli (zmiana stężenia sodu w nadawie w czasie procesu), %	38,2	29,1	14,6	24,1

4.6.3. Podsumowanie

W czasie dializy Donnana przez anionowymienną membranę Neosepta AFN (która wykazała najkorzystniejsze właściwości transportowe w przypadku roztworów o niskim zasoleniu) obecne w roztworze siarczany (około 16% wszystkich jonów) i wodorowęglany (około

4%) wymieniane były na aniony Cl. W wyniku procesu prowadzonego przy stosunku objętości nadawy i koncentratu 2:1, i wykorzystania koncentratu o stężeniu chlorków 600 mol/m^3 przygotowanego na bazie uzdatnianej wody słonawej wymianie uległo 77% siarczanów i 50% wodorowęglanów. Zasolenie roztworu w wyniku procesu wzrosło z 8,8 do $9,3 \text{ g/dm}^3$, średni strumień anionów usunięty z roztworu zasilającego w procesie wynosił $0,500 \text{ val/m}^2\cdot\text{h}$.

4.7. Elektrodialityczne odsalanie roztworu o wysokim stężeniu soli

4.7.1. Przebieg badań

Proces elektrodializy prowadzono w module membranowym Goemasep 136 złożonym z 20 par komór ze standardowymi membranami elektrodialitycznymi Neosepta AMX/CMX, o łącznej powierzchni czynnej membran jednego znaku $0,072 \text{ m}^2$. Proces prowadzono przy stosunku objętości roztworów 10 dm^3 (diluat) : 2 dm^3 (koncentrat), co oznacza stopień odzysku wody równy 83,3%. Jako roztwór elektrodowy wykorzystano roztwór NaNO_3 o stężeniu 10 mol/m^3 . Natężenie przepływu roztworów w module wynosiło $140 \text{ dm}^3/\text{h}$ (w przypadku diluatu i koncentratu) oraz $70 \text{ dm}^3/\text{h}$ (w przypadku roztworu elektrodowego). Elektrodializie poddano dwa rodzaje roztworów wieloskładnikowych o wysokim zasoleniu: roztwór surowy i roztwór po wymianie anionów w czasie dializy Donnana z membraną Neosepta AFN. Skład początkowy roztworów podano w tabeli 4.27.

Tab. 4.27. Skład roztworów poddawanych elektrodializie

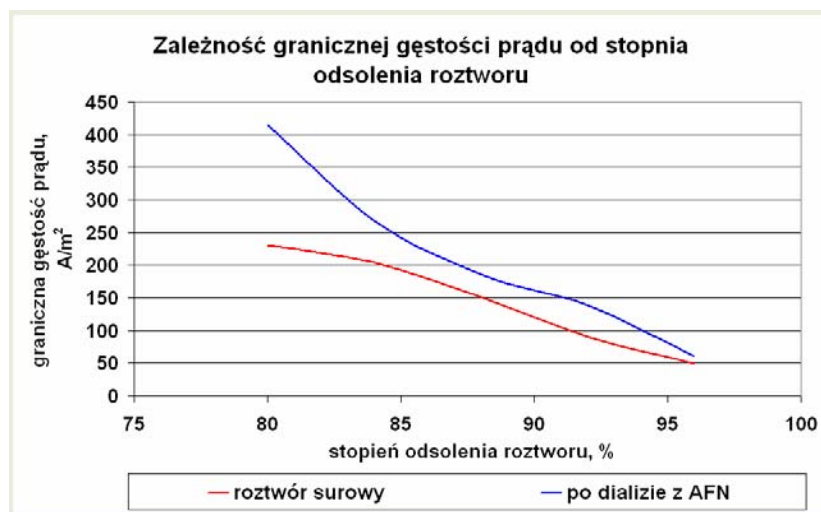
	Roztwór surowy	Roztwór po dializie z membraną AFN
NaCl	72 mol/m^3	$108,38 \text{ mol/m}^3$
MgCl ₂	10 mol/m^3	15 mol/m^3
MgSO ₄	5 mol/m^3	-
Na ₂ SO ₄	$6,5 \text{ mol/m}^3$	$3,54 \text{ mol/m}^3$
CaCl ₂	$6,5 \text{ mol/m}^3$	$7,5 \text{ mol/m}^3$
NaHCO ₃	5 mol/m^3	$2,75 \text{ mol/m}^3$

Pierwszym etapem badań było wyznaczenie granicznej gęstości prądu dla obu badanych roztworów, przy założonym stopniu odsolenia na poziomie 85%. Proces prowadzono przy trzech wartościach gęstości prądu, które wynosiły: 70, 85 i 100% gęstości granicznej dla danego roztworu.

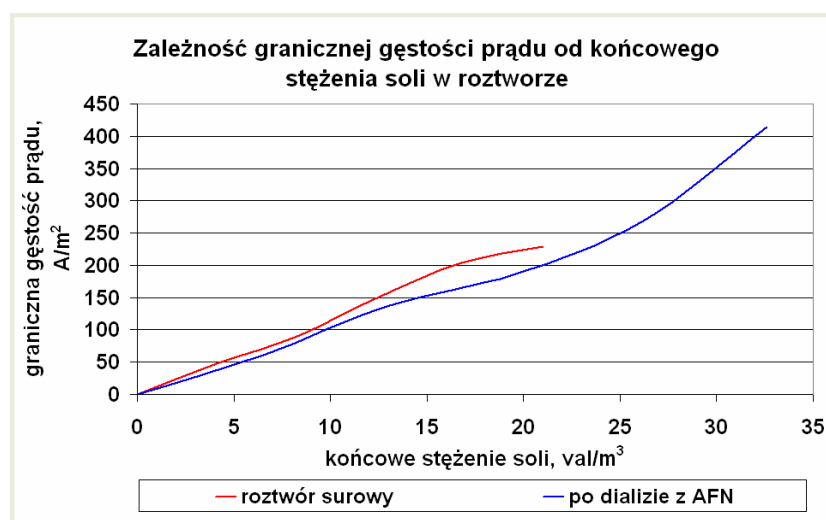
4.7.2. Graniczna gęstość prądu

Wyznaczenie granicznych gęstości prądu przeprowadzono w sposób opisany w rozdziale 4.4.1. Otrzymane wyniki – w postaci zależności granicznej gęstości prądu od stopnia odsolenia roztworu i od końcowego stężenia soli w roztworze przedstawiono na rys. 4.60-4.61.

W tabeli 4.28 zestawiono wartości gęstości prądu, przy których prowadzono proces elektrodializy poszczególnych roztworów.



Rys. 4.60. Zależność granicznej gęstości prądu od stopnia odsolenia roztworu o wysokim zasoleniu



Rys. 4.61. Zależność granicznej gęstości prądu od końcowego stężenia soli w roztworze o wysokim zasoleniu początkowym

Tab. 4.28. Graniczne gęstości prądu wykorzystane w dializie Donnana roztworów o wysokim zasoleniu

	Roztwór surowy	Roztwór po dializie Donnana z membraną AFN
i_{lim}	181 A/m ²	277 A/m ²
$85\%i_{lim}$	154 A/m ²	235 A/m ²
$70\%i_{lim}$	127 A/m ²	194 A/m ²

Wyższe wartości gęstości granicznej zaobserwowano dla roztworu po wymianie anionów w czasie dializy Donnana z membraną Neosepta AFN. W przypadku roztworów o wysokim zasoleniu występują wyraźne różnice między wartościami gęstości granicznych dla poszczególnych roztworów, co wynika z istotnych różnic w ich składzie jonowym. Ponadto,

odmienny przebieg krzywych na wykresie obrazującym zależność granicznej gęstości prądu od końcowego stężenia soli w roztworze wynika ze znacznych różnic w początkowym zasoleniu badanych roztworów (wyższe zasolenie cechuje roztwór po dializie Donnana z membranami AFN). W efekcie, wyższa wartość gęstości granicznej obserwowana jest w tym przypadku dla roztworu surowego, niższa – dla roztworu po wymianie anionów.

Obserwowane różnice w wartościach granicznych gęstości prądu dla poszczególnych roztworów maleją wraz ze wzrostem stopnia odsolenia lub ze spadkiem końcowego stężenia soli w roztworze. Przy głębokim odsoleniu wody (powyżej 95%) wartość granicznej gęstości prądu nie zależy praktycznie od składu i stężenia początkowego roztworu. Działają tu te same mechanizmy, które opisano w przypadku roztworów o niskim zasoleniu (rozdział 4.4.2).

4.7.3. Elektrodializa

W tabeli 4.29 przedstawiono procentowy udział poszczególnych jonów w surowej wodzie słonawej oraz w wodzie po dializie Donnana z membranami anionowymi. Znaczna różnica składu jonowego okazuje się mieć istotny wpływ nie tylko na wartość granicznej gęstości prądu, ale również na przebieg i efekty elektrodialitycznego odsalania poszczególnych roztworów.

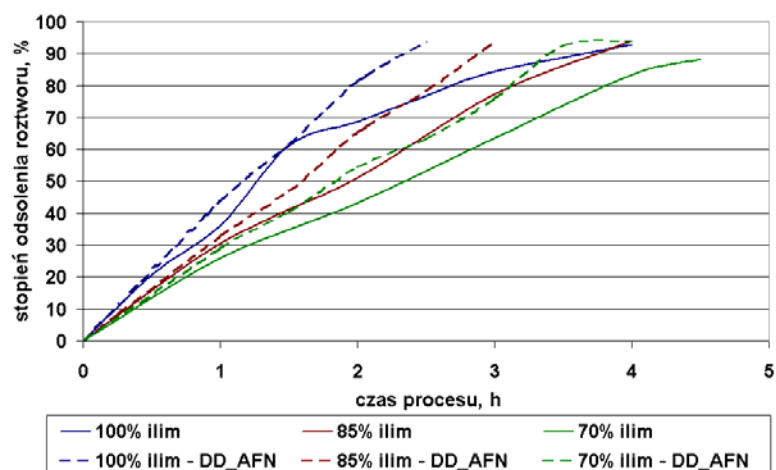
Proces elektrodializy zapewnił oczekiwany, wysoki stopień odsolenia (około 90%) obu badanych roztworów przy każdej z zastosowanych gęstości prądu. Różny był natomiast czas potrzebny na uzyskanie porównywalnego stopnia odsolenia. Zależy on przede wszystkim od przyjętej gęstości prądu. Wraz z jej wzrostem rośnie szybkość przenoszenia jonów, co oznacza skrócenie czasu odsalania. Z drugiej strony, zwiększenie gęstości prądu oznacza zwiększenie zużycia energii w procesie.

Tabela 4.29. Procentowy skład jonowy roztworów o wysokim zasoleniu poddanych procesowi elektrodializy

	Roztwór surowy	Roztwór po dializie Donnana z membraną AFN
Cl ⁻	45,74	58,35
HCO ₃ ⁻	4,02	1,80
SO ₄ ²⁻	15,99	3,64
Na ⁺	26,50	29,13
Ca ²⁺	3,32	3,22
Mg ²⁺	4,43	3,86

Na rys. 4.62 przedstawiono zmiany stopnia odsolenia roztworów w czasie elektrodializy. Widoczne jest skrócenie czasu odsalania przy zwiększaniu gęstości prądu. Przy każdej z badanych

gęstości prądowych, 90-procentowe odsolenie uzyskiwane było szybciej w przypadku roztworu po dializie Donnana z membraną anionowymienną. Na taki efekt elektrodialitycznego odsalania wpływa, oczywiście, odmienna wartość granicznych gęstości prądu dla poszczególnych roztworów – wyższa dla roztworu po dializie z membraną AFN.



Rys. 4.62. Zmiana stopnia odsolenia roztworu w czasie elektrodializy prowadzonej przy różnych wartościach gęstości prądu

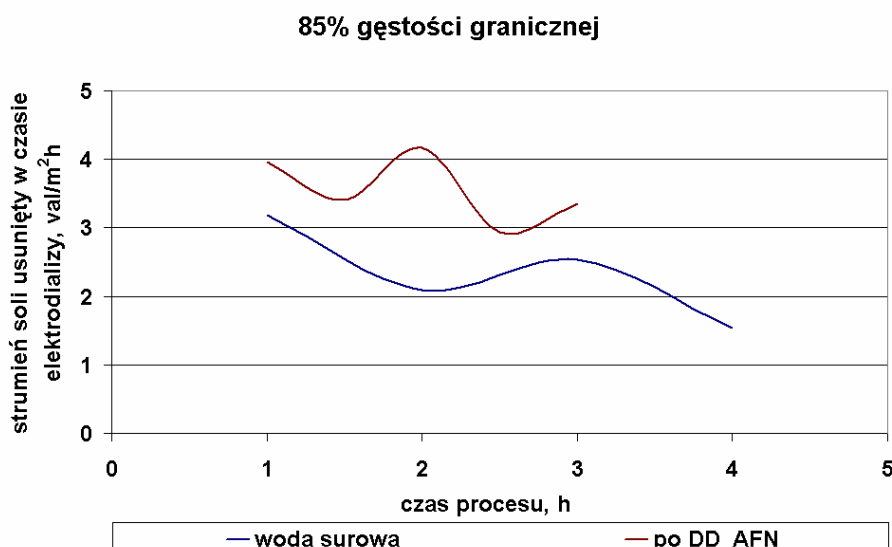
Tab. 4.30. Efekty procesu elektrodializy roztworów o składzie symulującym skład wody morskiej

Wskaźnik przebiegu procesu	70% gęstości granicznej		85% gęstości granicznej		Gęstość graniczna	
	roztwór surowy	roztwór po dializie Donnana	roztwór surowy	roztwór po dializie Donnana	roztwór surowy	roztwór po dializie Donnana
t, h	4,5	4	4	3	4	2,5
J, val/m ² ·h	2,028	2,769	2,335	3,630	2,274	4,426
%R _{TDS}	88	94	94	94	93	93
W _e , kWh/m ³	6,88	11,05	9,72	11,25	13,68	12,31
W _v , kWh/val	0,06	0,07	0,07	0,07	0,10	0,07

W tabeli 4.30 zestawiono najważniejsze wskaźniki charakteryzujące przebieg elektrodialitycznego odsalania poszczególnych roztworów. Efekty odsalania w takich samych

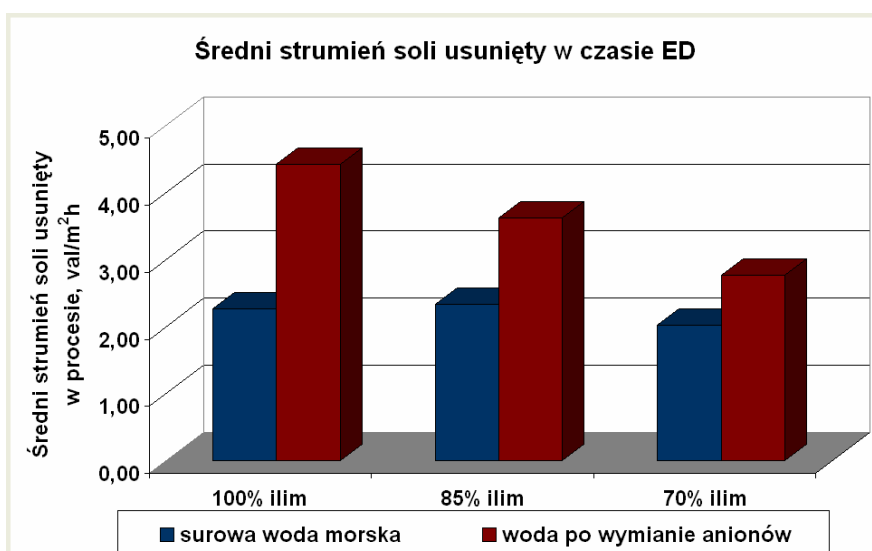
warunkach są bardzo zbliżone w przypadku obu roztworów, odmienny jest natomiast przebieg poszczególnych procesów.

Na rys. 4.63 przedstawiono przebieg zmian wielkości strumieni soli usuwanych z dializatu w czasie elektrodializy obu badanych roztworów przy średniej z przyjętych gęstości prądu, odpowiadającej 85% gęstości granicznej.

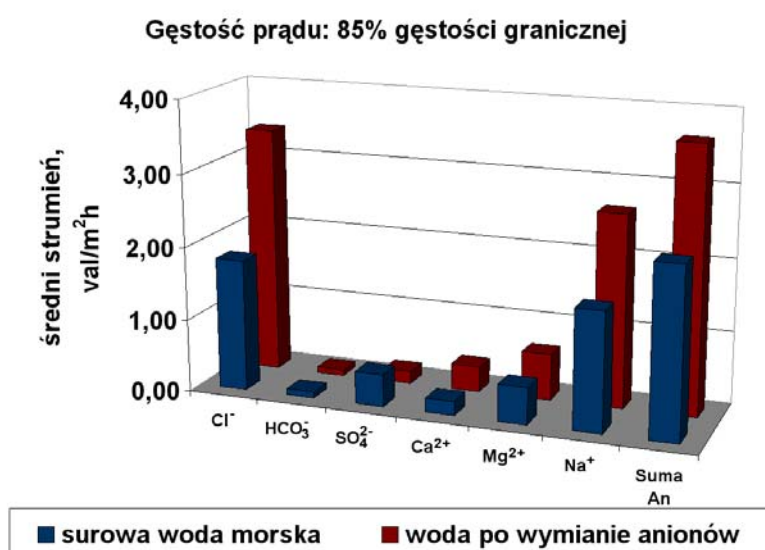


Rys. 4.63. Zmiany wielkości strumienia soli przenoszonego w czasie elektrodializy badanych roztworów o wysokim stężeniu soli

Wyższe wartości strumieni charakteryzują roztwór po zmianie składu anionowego. W efekcie, czas odsalania tego roztworu jest krótszy niż w przypadku roztworu surowego. Na rys. 4.64 zebrano wartości średnich strumieni soli usuniętych w czasie elektrodialitycznego odsalania badanych roztworów, przy wszystkich wykorzystanych gęstościach prądu. Strumień soli usuwany z roztworu po wymianie anionów wynosi od 2,77 do 4,43 val/m²·h. Strumień soli usuwany z roztworu surowego jest o 27-48% niższy i mieści się w przedziale 2,03-2,27 val/m²·h. Przy zwiększeniu gęstości prądu z 70 do 100% wartości granicznej średnia wartość strumienia dla roztworu po modyfikacji składu anionowego zmienia się o 60%, natomiast w przypadku roztworu surowego obserwowana zmiana średniego strumienia wynosi 12%. Wraz ze wzrostem gęstości prądu, przy której prowadzony jest proces rośnie również różnica wartości średnich strumieni soli usuwanych z poszczególnych roztworów. Dla procesu prowadzonego przy gęstości stanowiącej 70% gęstości granicznej średni strumień soli usuwany z roztworu surowego jest o 36 % niższy niż dla roztworu po wymianie anionów. W przypadku pracy stosu przy granicznej gęstości prądu różnica ta jest znacznie większa i wynosi 94 %.



Rys. 4.64. Średni strumień soli usunięty w czasie elektrodializy roztworów o wysokim zasoleniu przy różnych gęstościach prądu

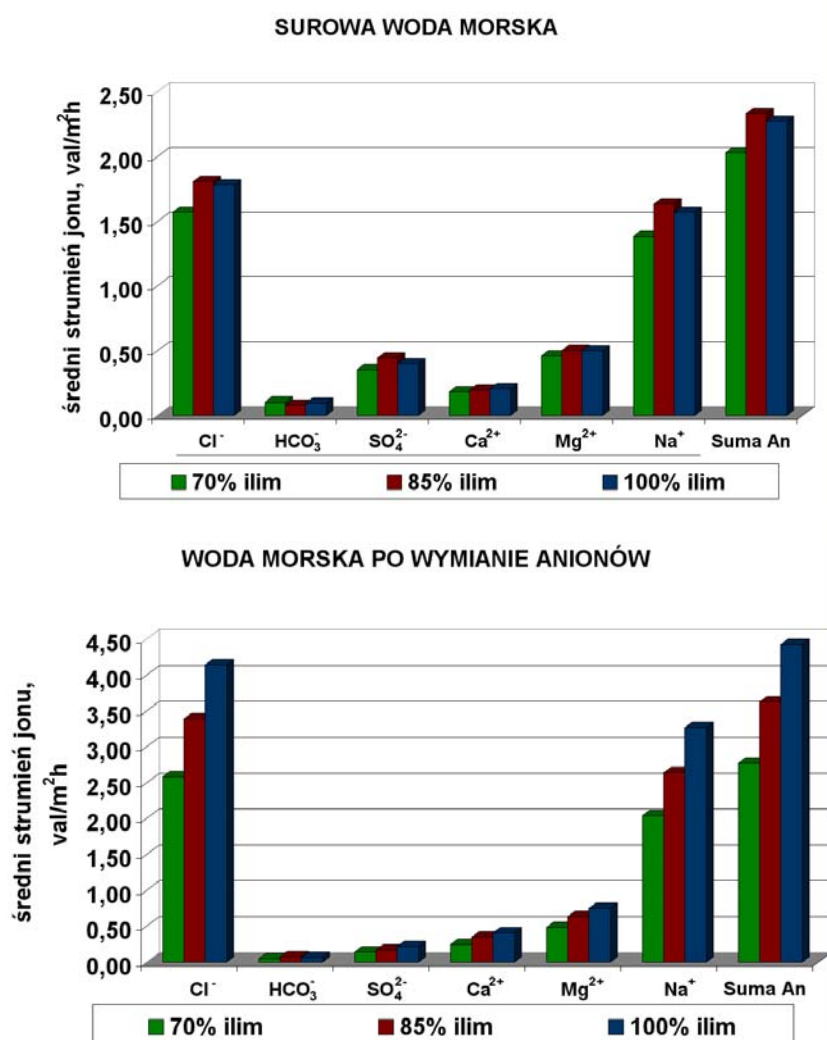


Rys. 4.65. Średnie strumienie poszczególnych jonów usunięte w czasie elektrodializy (gęstość prądu: 85% i_{lim})

Na rys. 4.65 przedstawiono wartości średnich strumieni poszczególnych jonów w czasie elektrodializy (dla gęstości stanowiącej 85% granicznej gęstości prądu). Najwyższe wartości średnich strumieni odpowiadają kationom Na⁺ i anionom Cl⁻, czyli usuwaniu soli NaCl. Sól ta cechuje się największą mobilnością i łatwością przenoszenia przez membranę ze wszystkich obecnych w roztworze, a ponadto jest solą dominującą w wodzie morskiej, co dodatkowo wpływa na preferencyjność jej usuwania. W drugiej kolejności usuwana jest sól MgCl₂, a następnie CaCl₂. Aniony SO₄²⁻ i HCO₃⁻ cechuje najniższy średni strumień w czasie elektrodializy. Obserwowana kolejność usuwania soli tłumaczy różnice w całkowitym średnim strumieniu soli

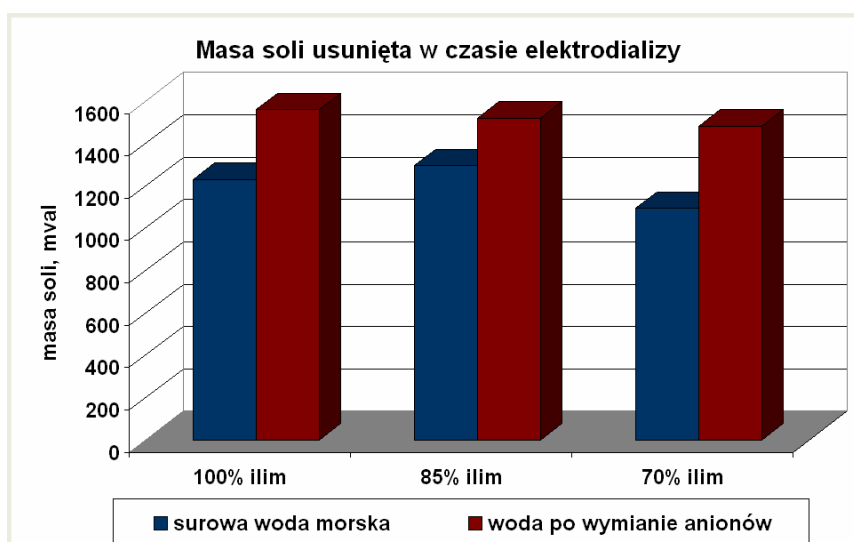
usuwanym w czasie elektrodializy, jak też różnice w czasie trwania procesów. Biorąc pod uwagę zawartość poszczególnych soli, skład roztworu po wymianie anionów jest korzystniejszy – zaledwie 5,44% wszystkich jonów w roztworze stanowią wodorowęglany i siarczany (tab. 4.29). Reszta to mobilne chlorki (58,35%), sód (29,13%), wapń (3,22%) i magnez (3,86%).

Generalnie, wartość średniego strumienia soli, jak również średnich strumieni poszczególnych jonów w czasie elektrodializy rośnie ze wzrostem wykorzystanej gęstości prądu. W przypadku surowej wody morskiej, najwyższe wartości były jednak obserwowane dla średniej z gęstości, czyli tej odpowiadającej 85% gęstości granicznej. W przypadku roztworów po modyfikacji składu jonowego średnie strumienie były najwyższe dla najwyższej gęstości prądowej, jednak różnica wartości strumieni przy przejściu od 85 do 100% wartości granicznej jest znacznie mniejsza niż przy zmianie z 70 do 85% (rys. 4.66).



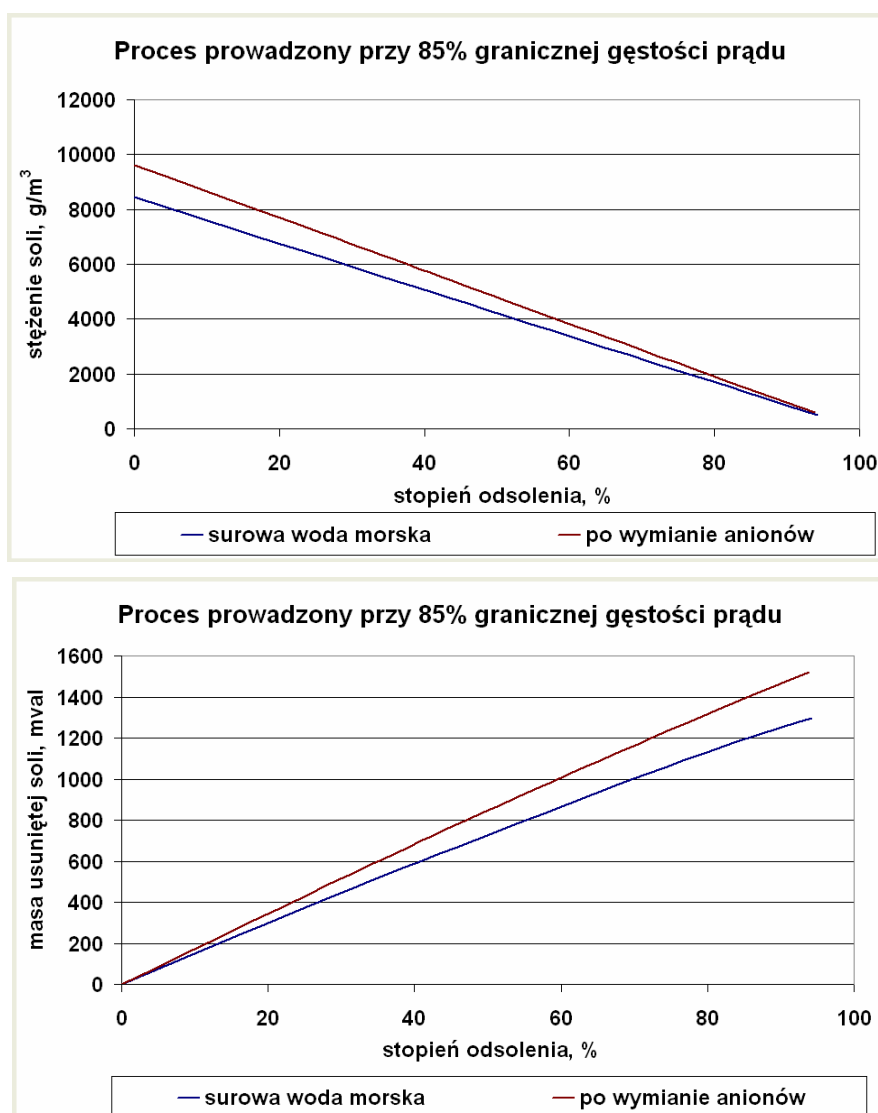
Rys. 4.66. Średnie strumienie jonów usuwane w czasie elektrodializy roztworów o wysokim zasoleniu i różnym składzie jonowym w zależności od zastosowanej gęstości prądu

Oprócz różnic w wielkościach strumieni, obserwowano także różnicę w ilości soli usuniętej z poszczególnych roztworów, co ma związek z ich odmiennym zasoleniem początkowym. Aby zapewnić taki sam stopień odsolenia, więcej soli usuwane jest z roztworu o wyższym zasoleniu początkowym, czyli z roztworu po dializie Donnana z membranami AFN (rys. 4.67). Największa ilość soli jest usuwana przy gęstości prądu odpowiadającej 85% gęstości granicznej. Równocześnie, oznacza to inne końcowe stężenie soli w roztworze po procesie. Należy również nadmienić, że różnice pomiędzy poszczególnymi roztworami maleją wraz ze wzrostem stopnia odsolenia – rys. 4.68.



Rys. 4.67. Masa soli usunięta w czasie elektrodializy roztworów o wysokim zasoleniu i różnym składzie jonowym

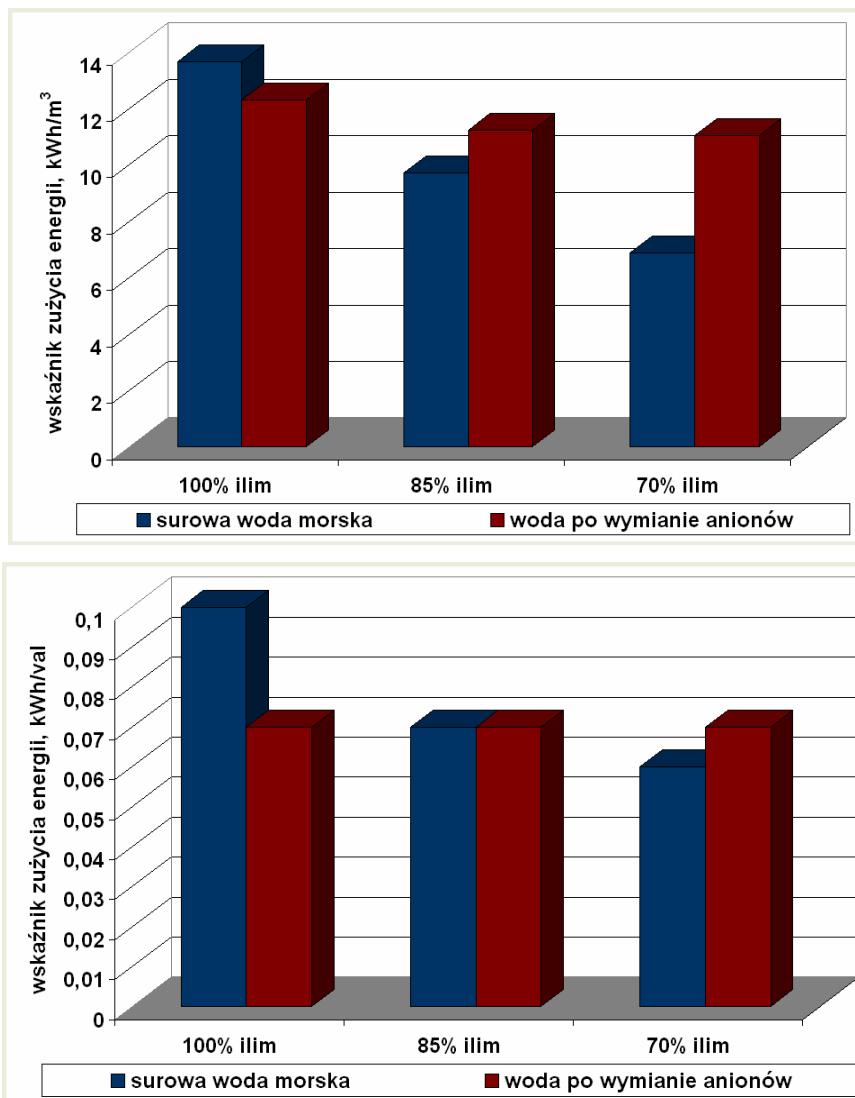
Istotnym parametrem procesowym opisującym elektrodializę jest wskaźnik zużycia energii, który można odnieść do jednostki objętości odsalanej roztworu lub do masy soli usuniętej w procesie (rys. 4.69). Interesujące jest, że różnica między zużyciem energii na odsolenie roztworu surowego i roztworu po dializie Donnana maleje ze wzrostem gęstości prądowej, i dla prądu odpowiadającego 100% gęstości granicznej najwyższe zużycie energii cechuje roztwór surowy, a przy 85% gęstości granicznej tyle samo energii wymaga usunięcie jednostkowej ilości soli z roztworu surowego, co z roztworu po wymianie anionów – choć wartości natężenia prądu dla tego drugiego roztworu są wyższe.



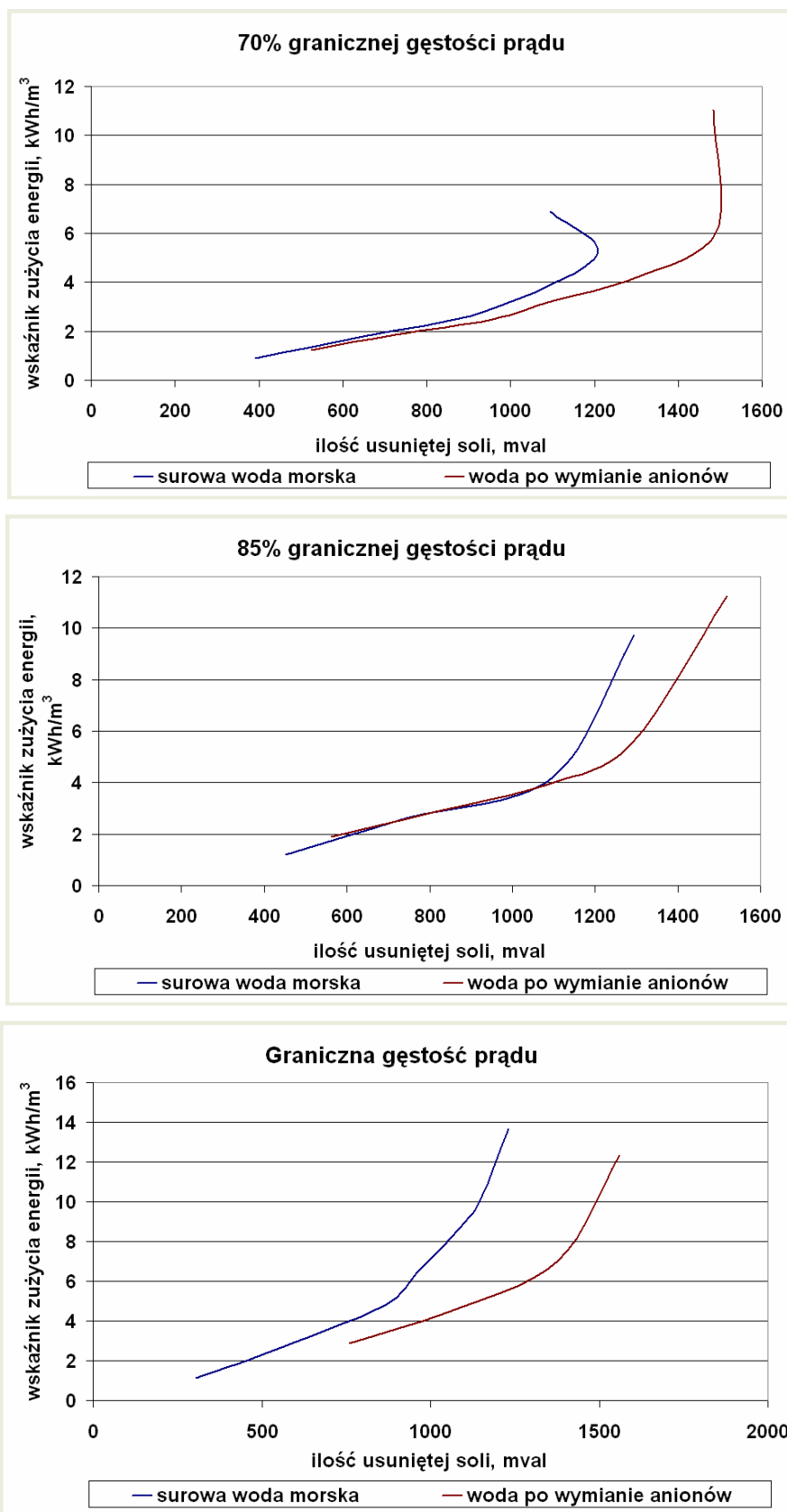
Rys. 4.68. Zależność między stopniem odsolenia roztworu a końcowym stężeniem soli lub masą usuniętej soli

Odniesienie wartości zużytej energii do ilości soli usuniętej w procesie pozwala dostrzec korzyści wynikające z modyfikacji składu jonowego roztworów w czasie dializy Donnana (rys. 4.70). Usunięcie takiej samej ilości soli w czasie elektrodializy wymaga wyższych nakładów energetycznych w przypadku roztworu surowego. Różnica na korzyść roztworu o zmodyfikowanym składzie pogłębia się wraz ze wzrostem ilości soli, którą należy usunąć z roztworu oraz gęstością prądu, przy której prowadzony jest proces. Podczas usuwania niewielkich ilości soli z poszczególnych roztworów, z każdego z nich najpierw usuwane są sole najłatwiej przenoszone przez membranę (NaCl , CaCl_2 czy MgCl_2). Dopiero po ich usunięciu (czyli przy głębokim odsalaniu) transportowane są pozostałe składniki roztworu. Uwidaczniają się wówczas różnice w zużyciu energii na transport soli w roztworach różniących się zawartością jonów mało mobilnych. Przy głębokim odsoleniu większe zużycie energii cechuje proces

odsalania roztworu surowego, o relatywnie wysokiej zawartości wodorowęglanów i siarczanów. W roztworze o zmodyfikowanym składzie jest znacznie więcej NaCl, a mniej związków, których transport przez membranę wymaga wysokich nakładów energetycznych.

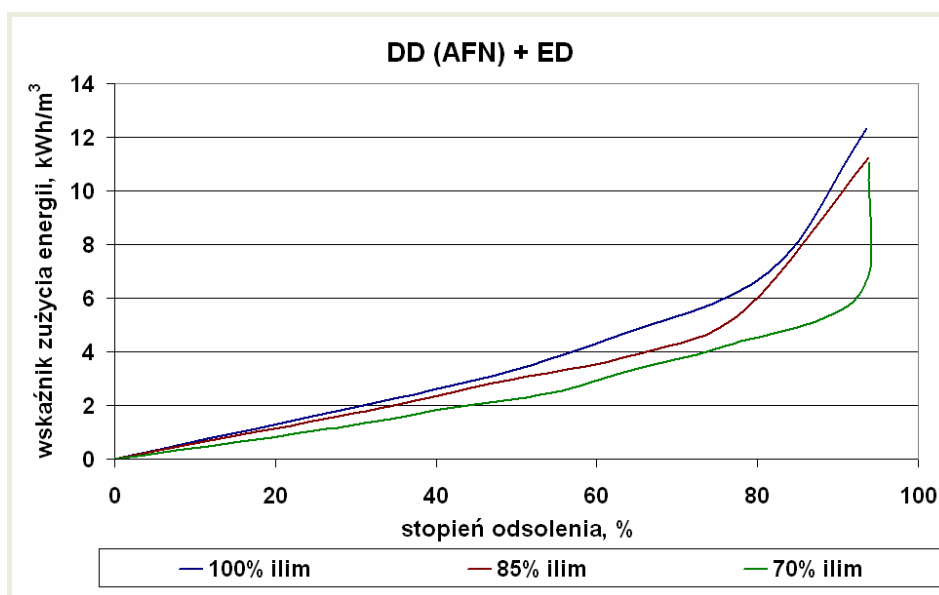


Rys. 4.69. Wskaźniki zużycia energii w procesie elektrodializy wody morskiej



Rys. 4.70. Wskaźnik zużycia energii w odniesieniu do ilości soli usuniętej w procesie

Na rys. 4.71 przedstawiono wpływ gęstości prądu na wartość wskaźnika zużycia energii. Ze wzrostem tego wskaźnika rosną koszty procesu, choć równocześnie rośnie wielkość strumienia soli usuwanego w procesie, i elektrodializa trwa krócej. Dążąc do kompromisu pomiędzy zużyciem energii, efektami odsalania i czasem trwania procesu, w przypadku badanych roztworów można uznać, iż najkorzystniej prowadzić proces przy gęstości prądu odpowiadającej 85% gęstości granicznej.



Rys. 4.71. Wpływ gęstości prądu na wskaźnik zużycia energii w procesie elektrodializy

4.7.4. Podsumowanie

Odmienny skład jonowy badanych roztworów w istotny sposób wpływa na wartość granicznej gęstości prądu. Wyższa gęstość prądu charakteryzuje roztwór o zmodyfikowanym składzie anionowym (277 A/m^2). Gęstość graniczna dla surowej wody słonawej wynosi 181 A/m^2 . Różnice wynikają z różnej zawartości soli o odmiennej mobilności w roztworze i odmiennymi wymaganiami nakładami energii na ich transport przez membranę. W przypadku wód o wysokim zasoleniu i podwyższonej zawartości wapnia i magnezu korzystniejszy jest taki skład roztworu, w którym dominującymi anionami są chlorki, występujące w połączeniu z sodem, wapniem czy magnezem, natomiast mniej korzystny – gdy w roztworze występują znaczne ilości anionów siarczanowych i wodorowęglanowych w połączeniu z wapniem i magnezem. W tym ostatnim przypadku najszybciej dochodzi do wyczerpania zasobu dostępnych nośników prądu przy powierzchni membrany, co jest wynikiem zbyt wolnego transportu jonów z fazy roztworu. W efekcie, gęstość prądu najszybciej osiąga tu wartość graniczną.

W związku z różnicą w początkowym zasoleniu badanych roztworów, dla osiągnięcia porównywalnego końcowego stężenia soli z poszczególnych roztworów musi zostać usunięta

różna ilość soli. Mimo iż roztwór o zmodyfikowanym składzie anionowym cechuje wyższe początkowe stężenie soli, to skład tego roztworu jest na tyle korzystny, że proces przebiega szybciej i sprawniej niż elektrodializa mniej zasolonego roztworu surowego zawierającego trudniej przenoszone sole. Na usunięcie takiej samej ilości soli z roztworu surowego potrzeba więcej energii niż w przypadku roztworu o zmodyfikowanym składzie jonowym, przy czym różnica pogłębia się wraz ze wzrostem stopnia odsolenia roztworów.

Uzyskany w czasie elektrodializy stopień odsolenia obu badanych roztworów był na zbliżonym poziomie – 90% – jednak dla poszczególnych roztworów porównywalny efekt osiągnano w różnym czasie i przy różnych nakładach energetycznych. Wyższe strumienie soli obserwowane dla roztworów po wymianie anionów wiązały się z krótszym czasem odsalania.

Na efekty procesu wpływa gęstość prądu, przy której prowadzona jest elektrodializa. Dążąc do kompromisu pomiędzy kosztami odsalania a jego optymalnymi efektami, uznano, że najkorzystniejsze rezultaty zapewnia gęstość prądu odpowiadająca 85% granicznej gęstości charakterystycznej dla danego roztworu. Dla takich parametrów pracy układu, korzystniejszym wariantem odsalania jest poprzedzenie elektrodializy dializą Donnana z membraną AFN w celu wymiany anionów. Mimo, że roztwór ten cechuje się wyższym zasoleniem początkowym niż roztwór surowy, posiada jednak korzystniejszy skład jonowy pozwalający na pracę układu przy wyższych gęstościach prądu. Skutkuje to wyższymi strumieniami soli i krótszym czasem procesu. Co więcej, zużycie energii na transport jonów w procesie elektrodializy jest na takim samym poziomie (w przeliczeniu na jednostkę usuwanej soli), jak w przypadku roztworu surowego.

WNIOSKI

- ❖ Przeprowadzone badania wykazały przydatność dializy Donnana jako procesu przygotowawczego przed elektrodialitycznym odsalaniem – zarówno w zakresie roztworów o niskim stężeniu soli (poniżej 1 g/dm³), jak też roztworów o zasoleniu i składzie typowym dla wód słonawych (zasolenie około 8 g/dm³) zawierających znaczne ilości związków wapnia i magnezu. Dializa Donnana może stanowić alternatywę dla konwencjonalnych metod stosowanych w celu uniknięcia *scalingu* podczas elektrodialitycznego odsalania (wymiany jonowej, nanofiltracji, dawkowania środków chemicznych).
- ❖ W zależności od wykorzystanych membran jonowymiennych proces dializy Donnana pozwala na wymianę obecnych w wodzie anionów SO₄²⁻ i HCO₃⁻ na aniony Cl⁻ (membrany anionowymienne) lub kationów Ca²⁺ i Mg²⁺ na kationy Na⁺ (membrany kationowymienne). Korzystniejszym jej wariantem wydaje się przy tym być proces prowadzony przy zastosowaniu membran anionowymiennych, który zapewnia wyższe strumienie jonów przez membranę (w przypadku roztworów o niskim zasoleniu – niemal dwukrotnie) i niższą intensywność przecieku soli z koncentratu niż dializa Donnana z membranami kationowymiennymi.
- ❖ Efekty dializy Donnana uzależnione są od właściwości transportowych wykorzystanej membrany jonowymiennej, charakterystyki wymienianych jonów oraz warunków prowadzenia procesu – stężenia roztworu odbierającego i stosunku objętości roztworów biorących udział w procesie.
- ❖ Modyfikacja składu jonowego korzystnie wpływa na przebieg i efekty odsalania wody metodą elektrodializy:
 - Graniczna gęstość prądu roztworów po dializie Donnana jest wyższa niż graniczna gęstość roztworów surowych, co daje możliwość stosowania w czasie elektrodializy wyższych gęstości prądu;
 - W czasie elektrodializy roztworów o zmienionym składzie jonowym obserwowane są wyższe wartości strumieni soli i krótsze czasy procesu do uzyskania porównywalnego stopnia odsolenia;
 - Wskaźniki zużycia energii odniesione do jednostkowej ilości soli usuniętej w procesie (lub do objętości odsalanego roztworu) są niższe w przypadku roztworów po dializie Donnana, mimo wyższego początkowego zasolenia tych roztworów, będącego skutkiem przecieku soli obserwowanego w czasie tego ostatniego procesu;
 - Dzięki wyeliminowaniu soli uciążliwych z punktu widzenia *scalingu* (wapnia i magnezu w połączeniu z wodorowęglanami i siarczanami) możliwe jest prowadzenie głębokiego odsalania bez ryzyka wytrącania osadów i bez konieczności dawkowania chemikaliów do strumieni biorących udział w procesie.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] E. Bajkiewicz-Grabowska, Z. Mikulski, *Hydrologia ogólna*, PWN, Warszawa 1996
- [2] http://www.biomasa.org/edukacja/energia_wody/
- [3] <http://www.worldwatercouncil.org/index.php?id=25>
- [4] http://www.who.int/water_sanitation_health/factsfigures2005.pdf
- [5] N.X. Tsiourtis, Desalination and the environment, *Desalination* 141 (2001) 223-236
- [6] *Wody europejskie: Ocena oparta na wskaźnikach – podsumowanie. Raport European Environment Agency*, Luksemburg 2003
- [7] <http://www.roee.org.pl/pl/bk/ipmkzw/podstrony/ZASOBYwODY.htm>
- [8] http://www.aquadocinter.pl/gw/3.3.1_zuzycie_wody_ogolem.htm
- [9] *Groundwater quality and quantity in Europe. Raport Europejskiej Agencji Środowiska*, Luksemburg 1999
- [10] R. Einav, K. Harussi, D. Perry, The footprint of the desalination processes on the environment, *Desalination* 152 (2002) 141-154
- [11] *Stan środowiska w Polsce, Raport Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska*, Warszawa 1998
- [12] M. Turek, Electrodialytic desalination and concentration of coal-mine brine, *Desalination* 162 (2004) 355-359
- [13] M. Borkiewicz, Wody dołowe. Poważny problem, *Biuletyn Górniczy Górniczej Izby Przemysłowo-Handlowej*, Nr 7-8 (2002)
- [14] O.K. Buros, The ABCs of Desalting, *International Desalination Association*, www.idadesal.org/Publications.htm
- [15] M.H.I. Dore, Forecasting the economic costs of desalination technology, *Desalination* 172 (2005) 207-214
- [16] M. Shah, An Overview of the Desalination Plant Market in Europe, The Middle East and Africa, *Market Analyst*, <http://Frost%20And%20Sullivan%20Desalination%20Paper.pdf>
- [17] H. Strathmann, Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities, *AIChE Journal*, Vol. 47, No.5 (2001) 1077-1087
- [18] B. Pilat, Practice of water desalination by electrodialysis, *Desalination* 139 (2001) 385-392
- [19] A.L. Kowal, M. Świdorska-Bróz, *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1998
- [20] M. Turek, Cost effective electrodialytic seawater desalination, *Desalination* 153 (2002) 371-376
- [21] M. Bodzek, J. Bohdziewicz, K. Konieczny, *Techniki membranowe w ochronie środowiska*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997

- [22] H. Strathmann, Ion-exchange membrane separation processes, Elsevier 2004
- [23] H. Lee, F. Sarfert, H. Strathmann, S. Moon, Designing of an electro dialysis desalination plant, *Desalination* 142 (2002) 267
- [24] Y. Tanaka, Mass transport and energy consumption in ion-exchange membrane electro dialysis of seawater, *Journal of Membrane Science* 215 (2003) 265-279
- [25] F. Quemeneur, J.P. Schlumpf, L.Firdaous, M.Stitou, J.P. Maleriat, P. Jaouen, Modification of ionic composition of natural salt-waters by electro dialysis, *Desalination* 149 (2002) 411-416
- [26] B. Van der Bruggen, R. Milis, C. Vandecasteele, P.Bielen, E. Van San, K. Huysman, Evaluation of electro dialysis and nanofiltration of surface waters in view of groundwater recharge by infiltration / irrigation, *Water Resources* 37 (16) (2003) 3867-3874
- [27] S.K. Thampy, R. Rangarajan, V.K. Indusekhar, 25 years of Electro dialysis Experience at Central Salt & Marine Chemicals Research Institute Bhavnagar, India”, *Desalination and Water Reuse*, (9/2) (1999) 45-50
- [28] M. Hamada, Brackish Water Desalination by Electro dialysis, *Desalination and Water Reuse*, (2/4) (1995) 8-15
- [29] C. Xiujuan, C. Peigi, T. Yongwen, Electro dialysis for the desalination of Seawater and High strength brackish water, *Desalination and Water Reuse*, (4/4) (1995) 16-22
- [30] R.C. Harries, D. Elyanow, Desalination of brackish groundwater for a prairie community using electro dialysis reversal, *Desalination* 84 (1991) 109-121
- [31] J. Mallevalle, P.E. Odendaal, M.R. Wiesner, *Water Treatment Membrane Processes*, American Water Works Association Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa, McGraw-Hill, 1996
- [32] M.Demircioglu, N.Kabay, I. Kurucaovali, E. Ersoz, Demineralization by electro dialysis (ED)-separation performance and cost comparison for monovalent salts, *Desalination* 153 (2002) 329
- [33] V. Mavrov, H. Chmiel, B. Heitele, F. Rogener, Desalination of surface water to industrial water with lower impact on the environment Part 3: Water desalination under alkaline conditions, *Desalination*, 123 (1999) 33-43
- [34] V.A. Shaposhnik, N.N. Zubets, I.P. Strygina, B.E. Mill, High demineralization of drinking water by electro dialysis without scaling on the membranes, *Desalination* 145 (2002) 329-332
- [35] Robert P. Allison, Electro dialysis reversal in water reuse applications, *Desalination*, 103 (1995) 11-18
- [36] <http://www.ionics.com/applications/index.htm>

- [37] E. Korngold, L. Aronov, N. Belayev, K. Kock, Electrolysis with brine solutions oversaturated with calcium sulfate, *Desalination* 172 (2005) 63-75
- [38] M. Turek, Dual-purpose desalination-salt production electrolysis, *Desalination* 153 (2003) 377-381
- [39] R.P.Allison, High Water Recovery with Electrolysis Reversal, Ionics Technical Paper, Ionics Incorporated
- [40] T. Xu, Ion-exchange membranes: State of their development and perspective, *Journal of Membrane Science* 263 (2005) 1-29
- [41] R. Rautenbach, *Procesy membranowe*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996
- [42] *Membrany i membranowe techniki rozdzielcze*, praca zbiorowa pod redakcją Anny Narębskiej, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 1997
- [43] T.Zuyi, Z.Yuging i inni, J. Genliang, C. Zheng, Q. Mingan, C. Xingou, Binary and ternary interdiffusion of counter ions across cation exchange membrane, *Journal of Membrane Science* 52 (1990) 143-156
- [44] P.M. Bungay, *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, D.Reidel Publishing Company, 1986
- [45] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill, 2000
- [46] F.G. Donnan, Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology, *Journal of Membrane Science* 100 (1995) 45-55
- [47] R.M. Wallace, Concentration and separation of ions by Donnan membrane equilibrium, *Journal of Physical Chemistry*, (6/4) (1967) 423-431
- [48] A.T. Cherif, C.Gavach, J. Molenat, A. Elmidaoui, Transport and separation of Ag^+ and Zn^{2+} by Donnan dialysis through a monovalent cation selective membrane, *Talanta* 46 (1998), 1605-1611
- [49] A. Elattar, A. Elmidaoui, N. Pismenskaia, C. Gavach, G. Pourcelly, Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes, *Journal of Membrane Science* 143 (1998) 249-261
- [50] T. Ktari, B. Auclair, Simplified flux equation in Donnan dialysis, *Journal of Membrane Science*, 32 (1987) 251- 265
- [51] E.H. Cwirko, R.G. Carbonell, A theoretical analysis of Donnan dialysis across charged porous membranes, *Journal of Membrane Science* 48 (1990) 155-179

- [52] M.A. Lake, S.S. Melsheimer, Mass transfer characterization of Donnan dialysis, *AIChE Journal*, 24 (1978) 130-136
- [53] S. Nouri, L. Dammak, G. Bulvestre, B. Auclair, Studies of the crossed ionic fluxes through a cation-exchange membrane in the case of Donnan dialysis, *Desalination* 148 (2002) 383-388
- [54] H. Miyoshi, Diffusion coefficients of ions through ion exchange membrane in Donnan dialysis using ions of different valence, *Journal of Membrane Science* 141 (1998) 101-110
- [55] H. Miyoshi, Diffusion coefficients of ions through ion exchange membrane for Donnan dialysis using ions of the same valence, *Chemical Engineering Science*, 52 (7) (1997) 1087- 1096
- [56] C. Ho, D. Jan, F. Tsai, Membrane diffusion-controlled kinetics of ionic transport, *Journal of Membrane Science* 81 (1993) 287-294
- [57] D.N. Amang, S. Alexandrova, P. Schaetzel, Mass transfer characterization of Donnan dialysis in a bi-ionic chloride-nitrate system, *Chemical Engineering Journal* 99(2004) 69-76
- [58] H. Miyoshi, Donnan dialysis with ion-exchange membranes. Part III, *Separation Science Technology*, 34(2) (1999) 231-241
- [59] K. Salem, J. Sandeaux, J. Molenat, R. Sandeaux, C. Gavach, Elimination of nitrate from drinking water by electrochemical membrane processes, *Desalination* 101 (1995) 123- 131
- [60] M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, C. Gavach, Fluoride removal from waters by Donnan dialysis, *Separation and Purification Technology* 18 (2000) 1-11
- [61] H. Garmes, F. Persin, J. Sandeaux, G. Pourcelly, M. Mountadar, Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis, *Desalination* 145 (2002) 287-291
- [62] M.Hichour, F.Persin, J. Molenat, R. Sandeaux, C. Gavach, Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis with anion-exchange membranes, *Desalination* 122 (1999) 53-62
- [63] D. Akretche, H. Kerdjoudj, Donnan dialysis of copper, gold and silver cyanides with various anion exchange membranes, *Talanta* 51 (2000) 281-289
- [64] D. Berdous, D.E. Akretche, Recovery of metals by Donnan dialysis with ion exchange textiles, *Desalination* 144 (2002) 213-218
- [65] Y. Cengeloglu, E. Kir, M. Ersoz, T. Buyukerkek, S. Gezgin, Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 223 (2003) 95-101
- [66] M. Ersoz, H. Kara, Cobalt (II) and nickel (II) transfer through charged polysulfonated cation exchange membranes, *Journal of Colloid and Interface Science* 232 (2000) 344-349

- [67] L. Picincu, D. Pletcher, The transport of Cu(II) through a sulfonated styrene/divinylbenzene copolymer membrane, *Journal of Membrane Science* 147 (1998) 257-263
- [68] R. Wódzki, P. Szczepański, Integrated process of Donnan dialysis and pertraction in a multimembrane hybrid system, *Separation and Purification Technology* 22-23 (2001) 697-706
- [69] K. Sato, Effects of the feed solution concentration on the separation degree in Donnan dialysis for binary systems of amino acids, *Journal of Membrane Science* 196 (2002) 211-220
- [70] P. Prakash, D. Hoskins, A.K. SenGupta, Application of homogeneous and heterogeneous cation-exchange membranes in coagulant recovery from water treatment plant residuals using Donnan membrane process, *Journal of Membrane Science* 237 (2004) 131-144
- [71] P. Prakash, A.K. SenGupta, Donnan membrane process: Principles & Application in coagulant recovery from water treatment plant residuals, www.pwea.org/images/prakash.pdf (strona www Pennsylvania Water Environment Associations)
- [72] J. Seneviratne, S.D. Holmstrom, J.A. Cox, Donnan dialysis preconcentration coupled with ion chromatography and electrocatalytic oxidation for the determination of cyanide, *Talanta* 52 (2000) 1025-1031
- [73] S. Velizarov, C. Rodrigues, M. Reis, J. Crespo, Removal of charged pollutants in an ion exchange membrane bioreactor: drinking water denitrification, *Proceedings of Engineering with membranes*, Vol.1, Granada 2001
- [74] S. Velizarov, J.G. Crespo, M.A. Reis, Ion exchange membrane bioreactor for selective removal of nitrate from drinking water: control of ion fluxes and process performance, *Biotechnological Progress* 18 (2002) 296-302
- [75] S. Velizarov, M. Reis, J. Crespo, Removal of trace monovalent inorganic pollutants in an ion-exchange membrane bioreactor: analysis of transport rate in a denitrification process, *Journal of Membrane Science* 217 (2003) 269-284
- [76] S. Velizarov, M. Reis, J. Crespo, Integrated transport and reaction in an ion exchange membrane bioreactor, *Desalination* 149 (2002) 205-210
- [77] C.T. Matos, S. Velizarov, J. Crespo, M. Reis, Simultaneous removal of perchlorate and nitrate from drinking water using the ion exchange membrane bioreactor concept, *Water Research* 40 (2006) 231-240
- [78] J.M. Ortiz, J.A. Sotoca, E. Exposito, F. Gallud, V. Garcia-Garcia, V. Montiel, A. Aldaz, Brackish water desalination by electrodialysis: batch recirculation operation modeling, *Journal of Membrane Science* 252 (2005) 65-75

- [79] Y. Tanaka, Overall mass transport and solution leakage in an ion-exchange membrane electrodyalyzer, *Journal of Membrane Science* 235 (2004) 15-24
- [80] Y. Tanaka, Mass transport and energy consumption in ion-exchange membrane electrodyalysis of seawater, *Journal of Membrane Science* 215 (2003) 265-279
- [81] Y. Tanaka, Current density distribution, limiting current density and saturation current density in an ion-exchange membrane electrodyalyzer, *Journal of Membrane Science* 210 (2002) 65-75
- [82] Y. Tanaka, Current density distribution and limiting current density in ion-exchange membrane electrodyalysis, *Journal of Membrane Science* 173 (2000) 179-190
- [83] Y. Tanaka, Water dissociation in ion-exchange membrane electrodyalysis, *Journal of Membrane Science* 203 (2002) 227-244
- [84] V. Mavrov, W. Pusch, O. Kominek, S. Wheelwright, Concentration polarization and water splitting at electrodyalysis membranes, *Desalination* 91 (1993) 225-252
- [85] M. Araya-Farias, L. Bazinet, Effect of calcium and carbonate concentrations on anionic membrane fouling during electrodyalysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 22 (2005)
- [86] L. Bazinet, M. Araya-Farias, Electrodyalysis of calcium and carbonate high concentration solutions and impact on composition in cations of membrane fouling, *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 639-646
- [87] L. Bazinet, M. Araya-Farias, Effect of calcium and carbonate concentrations on cationic membrane fouling during electrodyalysis, *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005) 188-196
- [88] I. Atamanenko, A. Kryvoruchko, L. Yurlova, Study of the scaling process on membranes, *Desalination* 167 (2004) 327-334
- [89] H. Lee, J. Choi, J. Cho, S. Moon, Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodyalysis, *Journal of Membrane Science* 203 (2002) 115-126
- [90] V. Lindstrand, A. Jönsson, G. Sundström, Organic fouling of electrodyalysis membranes with and without applied voltage, *Desalination* 130 (2000) 73-84
- [91] V. Lindstrand, G. Sundström, A. Jönsson, Fouling of electrodyalysis membranes by organic substances, *Desalination* 128 (2000) 91-102
- [92] V. D. Grebenyuk, R. D. Chebotareva, S. Peters, V. Linkov, Surface modification of anion-exchange electrodyalysis membranes to enhance anti-fouling characteristics, *Desalination* 115 (1998) 313-329
- [93] H. Lee, D. Kim, Characterization of anion exchange membranes with natural organic matter (NOM) during electrodyalysis, *Desalination* 151 (2003) 43-52
- [94] D. Kim, S. Moon, J. Cho, Investigation of the adsorption and transport of natural organic matter (NOM) in ion-exchange membranes, *Desalination* 151 (2003) 11-20

- [95] Katalog producenta: Selemion Ion-Exchange Membranes, Asahi Glass Company
- [96] Katalog producenta: Neosepta Ion-Exchange Membranes, Tokuyama Soda Co., Ltd
- [97] G. Wiśniewska, J. Wiśniewski, G. Czyż, Ocena przydatności membran jonowymiennych typu CM i CME oraz AM i AME w procesach dialitycznych, *Ochrona Środowiska*, 2-3 (46-47) (1992) 25-32
- [98] F. Helfferich, *Ion exchange*, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1962
- [99] D.A. Cowan, J.H. Brown, Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis wells, *Industrial and Engineering Chemistry* 51(12) (1959) 1445-1448
- [100] PN-ISO 9297: 1994. Jakość wody. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).
- [101] W. Hermanowicz, J. Dojlido, W. Dożańska, B. Koziorowski, J. Zerbe, *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1999
- [102] *Photometric Procedures*, podręcznik Hach Water Analysis Handbook, 3rd edition, Hach Company, 1997
- [103] E.R. Nightingale, Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions, *Journal of Physical Chemistry* 63 (1959) 1381-1387
- [104] A.L. Horvath, *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions. Physical Properties, estimation and correlation methods*, Ellis Horwood Limited, Chichester 1985
- [105] W.J. Blaedel, T.J. Hauptert, Exchange Equilibrium through Ion Exchange Membranes. Analytical Applications, *Analytical Chemistry* 38(10) (1966) 1305-1308
- [106] P.H. Barry, J.W. Lynch, Topical Review. Liquid junction potentials and small cell effects in patch clamp analysis, *Journal of Membrane Biology* 121 (1991) 101-117
- [107] E. Miazgowska, Skład chemiczny wody morskiej,
http://awans.szkoła.pl/oficyna/051/EM_Sklad_wody_morskiej.pdf
- [108] Z. Różańska, *Zasoby, zanieczyszczenia i ochrona wód morskich ze szczególnym uwzględnieniem Bałtyku*, PWN, Warszawa 1987
- [109] Z. Różańska, *Ekologia środowiska morskiego*, Wydawnictwo ART, Olsztyn 1999
- [110] W. Wiciński, *Morze Bałtyckie. Charakterystyka Fizyczno-Geograficzna*,
http://sw.am.gdynia.pl/studwoj/download/balticsea_z_ppt.pdf