

KATEDRA TECHNOLOGII OCZYSZCZANIA WODY I ŚCIEKÓW  
WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA

*Usuwanie fluorków z roztworów wodnych  
w zintegrowanych układach elektromembranowych*

*Martyna Grzegorzek*

Słowa kluczowe:

fluorki  
elektrodializa  
procesy membranowe  
ultrafiltracja micelarna

**PROMOTOR:**

*Prof. dr hab. inż. Katarzyna Majewska-Nowak*

WROCŁAW, 2019 r.

# SPIS TREŚCI

<b>SPIS SYMBOLI I OZNACZEŃ</b> .....	5
<b>ABSTRACT</b> .....	7
<b>WSTĘP</b> .....	8
<b>1. Fluor i jego związki</b> .....	9
1.1. Charakterystyka fluoru .....	9
1.2. Wpływ fluoru na organizmy żywe .....	10
1.3. Źródła fluoru .....	12
1.3.1. Naturalne źródła fluoru .....	12
1.3.2. Antropogeniczne źródła fluoru .....	13
1.4. Problem zanieczyszczenia wód fluorkami .....	14
<b>2. Naturalne substancje organiczne w wodzie</b> .....	17
<b>3. Procesy membranowe</b> .....	18
3.1. Elektrodializa .....	18
3.1.1. Podstawy procesu elektrodializy .....	18
3.1.2. Membrany jonowymienne .....	21
3.1.2.1. Ogólna charakterystyka membran jonowymiennych .....	21
3.1.2.2. Membrany jonowymienne o specjalnych właściwościach .....	23
3.1.3. Możliwości aplikacyjne elektrodializy .....	24
3.1.4. Graniczna gęstość prądowa .....	25
3.2. Ultrafiltracja micelarna .....	26
3.2.1. Podstawy procesu ultrafiltracji micelarnej (MEUF) .....	26
3.2.2. Membrany ultrafiltracyjne .....	28
3.2.3. Surfaktanty .....	30
3.2.4. Wyznaczanie CMC .....	34
3.2.5. Przykłady zastosowań MEUF .....	36
<b>4. Metody usuwania fluorków z roztworów wodnych</b> .....	38
4.1. Fizyczno-chemiczne metody usuwania fluorków z roztworów wodnych .....	38
4.1.1. Adsorpcja .....	38
4.1.1.1. Tlenek glinu .....	39
4.1.1.2. Mezoporowaty tlenek glinu wzbogacony tlenkiem wapnia .....	39
4.1.1.3. Tlenek glinu pokryty dwutlenkiem manganu .....	39
4.1.1.4. Gleby .....	40

4.1.1.5. Alotropy węgla .....	40
4.1.1.6. Dwuskładnikowy adsorbent: tlenek glinu – tlenek cyrkonu .....	40
4.1.2. Wymiana jonowa.....	41
4.1.3. Strącanie chemiczne/koagulacja, elektrokoagulacja .....	42
4.2. Techniki membranowe.....	43
4.2.1. Odwrócona osmoza.....	43
4.2.2. Nanofiltracja .....	44
4.2.3. Dializa Donnana.....	47
4.2.4. Bezpośrednia kontaktowa destylacja membranowa .....	47
4.2.5. Elektrodializa .....	48
4.2.6. Ultrafiltracja micelarna.....	50
4.2.7. Proces hybrydowy strącanie chemiczne-mikrofiltracja.....	51
<b>CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA .....</b>	<b>52</b>
<b>5. Materiały i metodyka.....</b>	<b>54</b>
<b>5.1. Usuwanie fluorków w procesie elektrodializy .....</b>	<b>54</b>
5.1.1. Reagenty.....	54
5.1.2. Membrany .....	54
5.1.3. Instalacja.....	55
5.1.4. Metodyka .....	56
5.1.5. Graniczna gęstość prądowa.....	59
<b>5.2. Usuwanie fluorków w procesie ultrafiltracji micelarnej (MEUF).....</b>	<b>61</b>
5.2.1 Reagenty.....	61
5.2.2. Membrany ultrafiltracyjne .....	61
5.2.3. Instalacja.....	62
5.2.4. Metodyka .....	62
<b>6. Wyniki badań i dyskusja .....</b>	<b>64</b>
<b>6.1. Odsalanie wody w procesie elektrodializy (ED) .....</b>	<b>64</b>
<b>6.1.1. Elektrodialityczne odsalanie roztworów NaCl .....</b>	<b>64</b>
6.1.1.1. Wpływ gęstości prądowej na stopień odsolenia .....	64
6.1.1.2. Zapotrzebowanie energii.....	67
6.1.1.3. Skuteczność usuwania chlorków .....	69
<b>6.1.2. Elektrodialityczne odsalanie roztworów NaCl w obecności substancji humusowych.....</b>	<b>70</b>
6.1.2.1 Wpływ substancji humusowych na stopień odsolenia.....	70
6.1.2.2. Zapotrzebowanie energii.....	73

6.1.2.3. Skuteczność usuwania chlorków .....	74
6.1.2.4. Zmiana barwy i absorpcji podczas procesu ED.....	75
<b>6.2. Usuwanie fluorków w procesie elektrodializy .....</b>	<b>78</b>
<b>6.2.1.Usuwanie fluorków z roztworów zawierających NaCl (różny początkowy skład koncentratu i diluatu).....</b>	<b>78</b>
6.2.1.1. Wpływ początkowego stężenia fluorków na stopień defluoryzacji .....	78
6.2.1.2. Wpływ początkowego stężenia fluorków na stopień odsolenia .....	83
6.2.1.3. Zapotrzebowanie energii w procesie ED .....	87
6.2.1.4. Skuteczność usuwania chlorków .....	88
<b>6.2.2. Usuwanie fluorków z roztworów zawierających NaCl (taki sam początkowy skład diluatu i koncentratu).....</b>	<b>90</b>
6.2.2.1. Wpływ stężenia fluorków na stopień defluoryzacji.....	90
6.2.2.2. Wpływ początkowego stężenia fluorków na stopień odsolenia .....	93
6.2.2.3. Zapotrzebowanie energii w procesie ED .....	97
6.2.2.4. Skuteczność usuwania chlorków .....	98
<b>6.2.3. Usuwanie fluorków z roztworu NaCl w obecności substancji humusowych (różny początkowy skład koncentratu i diluatu) .....</b>	<b>100</b>
6.2.3.1. Wpływ początkowego stężenia fluorków i substancji humusowych na stopień defluoryzacji.....	100
6.2.3.2. Wpływ stężenia jonów fluorkowych i substancji humusowych na skuteczność odsalania	110
6.2.3.3. Zapotrzebowanie energii w procesie ED w obecności substancji humusowych.....	121
6.2.3.4. Skuteczność usuwania chlorków w obecności substancji humusowych.....	123
6.2.3.5. Zmiana barwy i absorpcji podczas procesu ED roztworu fluorków .....	128
<b>6.2.4. Usuwanie fluorków z roztworu NaCl w obecności substancji humusowych (taka sama początkowa zawartość chlorków i fluorków w diluacie i koncentracie).....</b>	<b>132</b>
6.2.4.1. Wpływ stężenia fluorków i substancji humusowych na stopień defluoryzacji .....	132
6.2.4.2. Wpływ stężenia fluorków i substancji humusowych na stopień odsolenia .....	141
6.2.4.3. Zapotrzebowanie energii w procesie ED w obecności substancji humusowych.....	154
6.2.4.4. Skuteczność usuwania chlorków w obecności substancji humusowych.....	156
6.2.4.5. Zmiana barwy i absorpcji podczas procesu ED roztworu fluorków .....	158
<b>6.3. Usuwanie fluorków w procesie ultrafiltracji micelarnej (MEUF).....</b>	<b>162</b>
<b>6.3.1. Usuwanie fluorków w procesie ultrafiltracji micelarnej MEUF z roztworów nie zawierających soli mineralnej .....</b>	<b>162</b>
6.3.1.1. Wpływ rodzaju surfaktantu i jego stężenia na skuteczność usuwania jonów fluorkowych.....	162
6.3.1.2. Wydajność hydrauliczna membran i podatność na blokowanie.....	164

<b>6.3.2. Usuwanie fluorków w procesie MEUF w obecności soli mineralnej</b> .....	167
6.3.2.1. Wyznaczenie wartości CMC w obecności chlorku sodu .....	167
6.3.2.2. Wpływ obecności soli mineralnej na skuteczność usuwania jonów fluorkowych .....	169
6.3.2.3. Wydajność hydrauliczna i podatność na blokowanie. ....	171
6.3.2.4. Zawartość ogólnego węgla organicznego .....	174
<b>7. Wnioski</b> .....	176
<b>8. Literatura</b> .....	180
<b>DOROBEK NAUKOWY</b> .....	190

## SPIS SYMBOLI I OZNACZEŃ

### Symbole łacińskie

- A – całkowita powierzchnia membran anionowymienionych,  $m^2$
- AEM – membrana anionowymienna (anion exchange membrane)
- $C_{D^-}$  – stężenie anionów po procesie elektrodializy,  $val/m^3$
- $C_n$  – stężenie fluorków w nadawie,  $mg/dm^3$
- $C_p$  – stężenie fluorków w permeacie,  $mg/dm^3$
- $C_{pd}, C_{kd}$  – odpowiednio początkowe i końcowe stężenie KH lub  $F^-$  lub  $Cl^-$  w diluacie ( $mg/dm^3$ )
- $C_{pk}, C_{kk}$  – odpowiednio początkowe i końcowe stężenie KH lub  $F^-$  lub  $Cl^-$  w koncentracji ( $mg/dm^3$ )
- CEL5 – celulozowa membrana ultrafiltracyjna, *cut-off* 5 kDa
- ChZT – chemiczne zapotrzebowanie tlenu
- CMC – krytyczne stężenie micelizacji (critical micellar concentration)
- CPC – chlorek cetylopirydyniowy
- DD – dializa Donnana
- $E_c$  – zużycie energii w procesie ED, Wh
- ED – elektrodializa
- $E_v$  – wskaźnik zużycia energii,  $kWh/m^3$
- F – stała Faradaya (96 500 As/val)
- $F_{cz}$  – powierzchnia czynna membrany,  $m^2$
- I – natężenie prądu przepływającego przez stos, A
- $i_{lim}$  – graniczna gęstość prądu,  $mA/cm^2$
- $J_{an}$  – strumień anionów  $F^-$  lub  $Cl^-$  ( $mol/m^2h$ )
- $J_{o,p}$  – objętościowy strumień permeatu, odpowiednio dla wody destylowanej (lub 0,5/1 g NaCl/ $dm^3$ ) i badanych roztworów,  $m^3/m^2d$
- k – współczynnik wnikania masy,  $dm^3/m^2s$
- $k_{a,b}$  – końcowa absorbancja diluatu mierzona przy długości fali 254 nm lub barwa ( $mg Pt/dm^3$ )
- KH – kwasy humusowe
- LAS – liniowy sulfonian alkilobenzenu
- M – masa KH zakumulowana w/na membranach jonowymiennych (mg)
- MEUF – ultrafiltracja micelarna
- MF – mikrofiltracja
- $\eta_{a,b}$  – zmiana barwy/absorbancji, %
- $\eta_{F^-}$  – stopień usunięcia fluorków, %
- $\eta_{\phi}$  – stopień odsolenia, %
- NF – nanofiltracja
- NOM – naturalna materia organiczna
- ODA – octan oktadecyloaminy
- OWO – ogólny węgiel organiczny
- $p_{a,b}$  – początkowa absorbancja diluatu mierzona przy długości fali 254 nm lub barwa ( $mg Pt/dm^3$ )
- $p_0$  – początkowa przewodność diluatu,  $\mu S/cm$

$p_k$  – końcowa przewodność diluatu,  $\mu\text{S}/\text{cm}$   
 PC-SA – standardowa membrana anionowymienna  
 PC-SK – standardowa membrana kationowymienna  
 PC-MVA – membrana monoanionoselektywna  
 RO – odwrócona osmoza  
 RWO – rozpuszczony węgiel organiczny  
 PES4 – ultrafiltracyjna membrana polieterosulfonowa, *cut-off* 4 kDa  
 $R$  – współczynnik retencji (stopień zatrzymania), %  
 $S_{\text{anal}}$  – stężenie analityczne surfaktantu,  $\text{g}/\text{dm}^3$   
 SDS – dodecylosiarczan sodu  
 SPC – środki powierzchniowoczynne  
 $t$  – czas, h lub d  
 $T^-$  – liczba przenoszenia anionów w roztworze  
 $T_M^-$  – liczba przenoszenia anionów w membranie  
 $U$  – napięcie, V  
 UF – ultrafiltracja  
 $V_d$  – objętość odsalanego roztworu,  $\text{m}^3$   
 $V$  – objętość roztworu fluorków przepływającego przez membranę w czasie  $t$ ,  $\text{m}^3$   
 $V_{\text{pd}}, V_{\text{kd}}$  – odpowiednio początkowa i końcowa objętość diluatu ( $\text{dm}^3$ )  
 $V_{\text{pk}}, V_{\text{kk}}$  – końcowa i początkowa objętość koncentratu ( $\text{dm}^3$ )  
 WHO – World Health Organisation (Światowa Organizacja Zdrowia)

#### Symbole greckie

$\gamma$  – napięcie powierzchniowe,  $\text{J}/\text{m}^2$   
 $\kappa$  – przewodność właściwa,  $\text{mS}/\text{cm}$   
 $\kappa'$  – współczynnik wydajności reakcji  
 $\Lambda$  – przewodność równoważnikowa,  $\text{m}^2/\text{mol}\Omega$   
 $\eta_{\text{a,b}}$  – zmiana barwy/absorbancji, %  
 $\eta_{\text{F}^-}$  – stopień usunięcia fluorków, %  
 $\eta_{\text{o}}$  – stopień odsolenia, %

## ABSTRACT

Water contamination by fluoride ions became a global problem and it has been noticed all over the World. Excessive consumption of fluoride leads to many anomalies in organism functions (e.g. fluorosis, osteosclerosis or cancer). Besides, fluoride ions in tropical waters often occur simultaneously with natural organic matter (NOM). During the experiments two membrane processes have been applied for fluoride removal from water environment – electrodialysis (ED) and micellar enhanced ultrafiltration (MEUF). Electrodialysis was conducted with the use of electro-dialytic installation PCell BED-1-System. The process was performed with the use of the following membranes PC-SK (classic cation exchange membranes), PC-SA (anion exchange membranes) and PC-MVA (classic mono-anion permselective membranes). Fluoride concentration amounted to 5, 10, 100 and 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Solutions contained also mineral salt (0.5 and 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>) and humic acids (5, 10, 15 mg/dm<sup>3</sup>). During the process parameters such as fluoride concentration, pH, conductivity, color and absorbance were monitored. Fluoride concentration was measured with the use of colorimetric method with SPADNS reagent. Voltage was monitored what allowed to calculate energy demand in the ED process. Process was performed with constant current density (1.72 mA/cm<sup>2</sup>) in batch mode. In the experiments also influence of concentrate composition on fluoride removal efficiency was verified. Concentrate consisted only of mineral salt (NaCl) or mineral salt (NaCl) and fluoride. In tests with MEUF process the usability of two ultrafiltration membranes was checked (polyethersulfone, PES4 and cellulose acetate, CEL5). Experiments were performed in ultrafiltration Cell Amicon 8400. Transmembrane pressure was equal to 0.2 MPa. As surfactant octadecylamine acetate (ODA) and cetylpyridinium chloride (CPC) were used in the concentration equal to 1, 2 and 3 CMC. Fluoride content in treated solutions was equal to 10 and 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. The influence of sodium chloride presence on process efficiency was determined. NaCl content was equal to 0.5 and 1 g/dm<sup>3</sup>. In experiments fluoride content and permeate flux were determined. The obtained results showed that electrodialysis can be used as an effective method of fluoride removal from water environment. It is possible to decrease fluoride content under 1.5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> when the initial fluoride concentration was not higher than 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. In case of elevated concentrations (100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) defluoridation efficiency was also high. MEUF process was much less efficient in fluoride removal than ED. It was possible to achieve permissible fluoride content for drinking water (1.5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) only if fluoride concentration was lower than 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> and solutions did not contain NaCl. In the presence of sodium chloride process was not effective and fluoride content was not lowered below the guidelines for drinking water. The beneficial influence of the increasing surfactant concentration on fluoride removal was confirmed. It is recommend to use MEUF process as pretreatment prior to more efficient process in defluoridation what will allow to decrease fluoride content under permissible level.



## WSTĘP

Jednym z negatywnych skutków postępującego rozwoju cywilizacyjnego jest systematyczne pogarszanie jakości zasobów wodnych. Zaledwie kilka procent z wody obecnej na kuli ziemskiej może być wykorzystane w charakterze wody do picia. Ponadto, część z tych wód występuje pod postacią lodu, co dodatkowo zmniejsza ilość dostępnej wody. Istotnym problemem jest fakt, że wody w większości są zanieczyszczone domieszkami organicznymi i mineralnymi. Związki te mogą przedostawać się do wód ze źródeł naturalnych (w efekcie zachodzenia procesów biochemicznych, np. wietrzenia, ługowania, humifikacji). Ze względu na szybki rozwój przemysłowy i urbanizacyjny znacznie poważniejszym problemem stają się źródła antropogeniczne (ścieki, wszelkiego rodzaju chemikalia stosowane w fabrykach). Coraz powszechniejszy staje się problem zanieczyszczenia wód jonami fluorkowym. Na podstawie doniesień literaturowych można stwierdzić, że jest to problem o skali globalnej i został zaobserwowany w wielu rejonach świata. Wykazano także, że stężenia fluorków kilkukrotnie lub kilkaset razy przekraczają zalecane normy. Zgodnie z zaleceniami WHO (Światowej Organizacji Zdrowia) i polskich norm dopuszczalna zawartość fluorków w wodzie przeznaczony do spożycia przez ludzi nie powinna przekraczać  $1,5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . Jest to spowodowane faktem, że nadmierne spożycie fluoru prowadzi do wielu nieprawidłowości w funkcjonowaniu organizmu. Można zaobserwować takie skutki, jak: fluoroza (kości, szkieletu, tkanek miękkich), problemy z pamięcią i choroba Alzheimera, choroby nerek i wątroby, czy nowotwory. Z tego powodu rozwiązanie problemu zanieczyszczenia wód fluorkami stało się istotną kwestią. Jony fluorkowe mogą być usunięte ze środowiska wodnego z wykorzystaniem różnych metod – adsorpcji, koagulacji, wymiany jonowej, elektrokoagulacji lub strącania chemicznego. Techniki te pozwalają na usunięcie jonów fluorkowych z wysoką skutecznością, jednakże posiadają wiele wad. Ich zastosowanie wiąże się z produkcją osadów poprocesowych, które w późniejszym etapie należy zagospodarować. Ponadto, wymagają zastosowania wielu odczynników chemicznych. Niekiedy konieczne jest także skorygowanie wartości pH do odpowiedniego poziomu, by procesy mogły zachodzić efektywnie. Problemy te pozwalają ograniczyć procesy membranowe, które pierwszy raz zostały zastosowane kilkadziesiąt lat temu, a z każdą dekadą stają się coraz bardziej powszechne. Umożliwiają one efektywne usunięcie jonów fluorkowych przy jednocześnie znacznie łatwiejszym prowadzeniu procesu w porównaniu z konwencjonalnymi technikami. W związku z tym podjęcie badań dotyczących zastosowania procesów membranowych do usuwania jonów fluorkowych zdaje się być jak najbardziej zasadnym i aktualnym zagadnieniem.

# 1. Fluor i jego związki

## 1.1. Charakterystyka fluoru

Fluor jest niemetalem o symbolu F, masie atomowej wynoszącej 18,99 u i liczbie atomowej równej 9 [1]. Nazwa fluor pochodzi z łacińskiego słowa *fluere* – płynąć. Stopień jego utlenienia ma wartość -1. Punkt wrzenia, to  $-188,1^{\circ}\text{C}$ , natomiast punkt topnienia wynosi  $-218,6^{\circ}\text{C}$  [1]. Poniżej temperatury topnienia przyjmuje postać prawie bezbarwnego kryształu. Promień jonu fluorkowego wynosi  $1,19\text{Å}$  [1]. Ma jeden naturalny izotop (fluor-19) i jest zaliczany do grupy halogenowców. Tworzy związki z innymi pierwiastkami ze swojej grupy (halogenkami), co jest rzadko spotykane. Gazy szlachetne (hel, neon, argon) nie tworzą z nim żadnych substancji. Z biologicznego punktu widzenia fluor jest zaliczany do pierwiastków śladowych. Jest także lżejszy i ma niższą wartość punktu wrzenia i topnienia niż jakikolwiek halogen [1–4]. W postaci wolnej występuje w formie gazowej  $\text{F}_2$ . Charakteryzuje się żółto-zieloną barwą oraz niezwykle silnym zapachem (przypominającym kwas podchlorowy) [5]. Wyróżnia go wysoka reaktywność. Jest ona wynikiem ułożenia elektronów na zewnętrznej powłoce. Dzięki ich konfiguracji, fluor potrzebuje zaledwie jednego elektronu do uzyskania stabilności [1,6]. Z tego powodu w przyrodzie występuje zawsze w postaci związanej [7]. W kontakcie z parą wodną zawartą w powietrzu natychmiast tworzy fluorowodór. Jest to substancja silnie korozyjna i utleniająca. Z tego względu wdychanie oparów fluoru prowadzi do oparzeń układu oddechowego (w kontakcie z wodą zawartą w ciele powstaje żrący HF) [1,8]. Zachodzące reakcje można zapisać zgodnie z poniższymi równaniami [1]:



W wilgotnym środowisku reaguje ze szkłem, czego produktem jest tetrafluorek krzemu. Cechą charakterystyczną fluoru jest niezwykle wysoka rozpuszczalność. W środowisku wodnym występuje wyłącznie w formie fluorków ( $\text{F}^-$ ) [5,9].

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi dopuszczalne stężenie fluorków w wodzie do picia wynosi  $1,5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  [10]. Według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, dopuszczalna zawartość fluorków w ściekach oczyszczonych może sięgać  $25 \text{ mg}/\text{dm}^3$  [11].

Zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) zawartość fluorków w wodzie do picia nie może być wyższa niż  $1,5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  [12].

W Egipcie dopuszczalne stężenie fluorków w wodzie do picia wyznaczono na poziomie  $0,8 \text{ mg}/\text{dm}^3$  [3]. Panujący tam klimat pustylny przyczynia się do spożywania bardzo dużej ilości płynów (co pozwala uniknąć odwodnienia). Konieczne było dostosowanie dopuszczalnego stężenia fluorków do panujących warunków i jego obniżenie poniżej norm wyznaczanych przez WHO [3].

Ponadnormatywna zawartość fluorków jest cechą wód podziemnych. Podwyższone stężenie jonów  $\text{F}^-$  w wodach powierzchniowych świadczy natomiast o ich zanieczyszczeniu

ściekami. Fluor migruje do środowiska z dwóch rodzajów źródeł – naturalnych oraz antropogenicznych [13].

## 1.2. Wpływ fluoru na organizmy żywe

Szacuje się, że około 200 milionów ludzi pije wodę charakteryzującą się podwyższoną zawartością fluorków [14]. Fluor jest łatwo wchłaniany przez układ pokarmowy (od 75 do 100 % spożytej ilości) [14]. Z układu pokarmowego fluor migruje do układu krwionośnego (na drodze dyfuzji). Stamtąd natomiast dostaje się do pozostałych narządów [14].

Zaobserwowano, że pomimo wysokiej toksyczności, fluor nie stanowi bezpośredniego zagrożenia dla organizmów żywych. Ze względu na wysoką aktywność chemiczną rzadko jest spotykany w stanie wolnym. Szkodliwe są natomiast jego związki – fluorki i fluorowodór [5]. W procesie wnikania fluoru do organizmu najistotniejszą rolę odgrywa przewód pokarmowy. Nieco mniejsze znaczenie przypisuje się błonom śluzowym, skórze oraz drogom oddechowym [7]. Znaczna ilość fluoru jest wydalana z organizmu z wykorzystaniem nerek (wraz z moczem). Szacuje się, że 90% fluoru w organizmie zakumulowane jest w kościach i zębach [7, 15]. W przypadku kobiet w ciąży fluor trafia także do krwioobiegu dziecka poprzez łożysko. W efekcie, pośrednio może dojść do intoksykacji płodu [7, 16].

Jednym z najczęściej spotykanych schorzeń będących rezultatem spożywania ponadnormatywnej ilości fluoru jest fluoroza [7]. Wyróżnia się fluorozę zębów, szkieletu (obejmującą kości i stawy) oraz nie obejmującą tkanek kostnych. Ostatni z wymienionych rodzajów fluorozy zajmuje tkanki miękkie, np. nerki, serce, mózg, trzustkę czy śledzionę. Fluoroza zębów objawia się występowaniem kredowo-białych pasm na zębach. W bardziej zaawansowanych stadiach przybierają one barwę żółto-brunatną, z towarzyszącymi im złamaniami i nadżerkami. Stopień zaawansowania fluorozy jest zależny od dawki spożywanego fluoru, masy ciała, aktywności fizycznej, odżywiania, szybkości wzrostu kości i w przypadku dzieci, od wieku [7, 14, 17]. Ponadto, fluoroza jest chorobą nieodwracalną i nie ma możliwości jej wyleczenia [18].

Wpływ dawki fluoru na ludzki organizm przedstawiono w Tabeli 1.

**Tabela 1.** Wpływ stężenia fluorków na organizm człowieka [19]

Stężenie fluorków, mg F <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	Wpływ na ludzkie ciało
0,5	Niedobór prowadzi do powstania próchnicy
0,5–1,0	Pozwala zwalczać próchnicę. Pozytywny wpływ na zęby i kości
1,5–3,0	Fluoroza zębów
3,0–10,0	Fluoroza szkieletu
10,0 ≤	Zaawansowana fluoroza i osteoskleroz (zwapnienie tkanek miękkich i zwiększenie masy kostnej)

W przypadku fluorozy zębów wyróżnia się trzy stadia [7]:

- I) lekkie zaawansowanie – występowanie kredowobiałych plam na koronie zębów,
- II) średnie zaawansowanie – zęby pokrywają rdzawe i kredowobiałe pasma i plamy,

III) najcięższe stadium – zęby stają się kruche i łamliwe, na zębach obecne są brunatne plamy i nadżerki.

Fluorki mogą także przyczyniać się do uszkodzenia białek enzymatycznych, zarówno w sposób bezpośredni (rozrywanie wiązań wodorowych), jak i pośredni (utworzenie stałych kompleksów z metalami odpowiedzialnymi za aktywację enzymów). Ponadto, nadmiar fluoru w organizmie wpływa hamująco na działanie enzymów łańcucha oddechowego, cykl Krebsa, przemianę glukozy oraz utlenianie kwasów tłuszczowych [7]. Ma także negatywny wpływ na syntezę hormonów, przemianę węglowodanów oraz lipidów [5]. Prowadzi również do uszkodzeń mózgu i choroby Alzheimera [20].

Zarówno fluor, jak i większość jego związków działa żrąco. Związki fluoru występujące w powietrzu prowadzą do uszkodzenia dróg oddechowych. Natomiast fluorowane reagenty, które są łatwo rozpuszczalne w wodzie, mogą być przyczyną poparzeń skóry i błon śluzowych. Silnie stężone roztwory fluorowodoru są silniej żrące niż kwas solny czy chlorowodorowy. Przenikają przez naskórek i głębiej położone tkanki powodując ich silną, trudno gojącą się martwicę [5].

U robotników narażonych na długi czas ekspozycji na związki fluoru zaobserwowano nieprawidłowości w uwapnieniu kości (tzw. fluorzyca lub fluorozoa zawodowa). Przeprowadzone badania wykazały w ich organizmach ogniska przewapnienia (osteosklerozę) oraz niedowapnienia (osteoporozę) [5, 21].

Negatywne efekty występują również w przypadku niedoboru fluoru. W niewielkich ilościach jest niezbędny do prawidłowego rozwoju kości i uzębienia. Jest odkładany w układzie kostnym w formie fluoroapatytu [5, 22, 23]. Z tego powodu w niektórych miastach fluor sztucznie wprowadza się do sieci dystrybucji wody w procesie fluorowania, co jest stosowane w ramach profilaktyki próchnicy [7, 24, 25].

Oszacowano, że w klimacie umiarkowanym optymalna zawartość fluoru w wodzie do picia waha się od 0,8 do 1,5 mg/dm<sup>3</sup> [24]. Szacuje się, że porcja w ilości 5 mg F/kg masy ciała (11 mg NaF/ kg masy ciała) jest toksyczna [4]. Przyjmuje się, że ilość śmiertelna to 16 mg F/kg masy ciała [26]. U robotników pracujących w zakładach, w których są narażeni na długotrwałą ekspozycję na fluor zaobserwowano objawy chorobowe. Można było wśród nich wyszczególnić nieżyt dróg oddechowych (z długotrwałym kaszlem), uszkodzenia skóry oraz zapalenie spojówek [7].

Wykazano, że dla ludzi chorujących na cukrzycę fluor jest bardziej toksyczny. Długotrwałe narażenie na nadmierne spożycie fluoru wzmaga u diabetyków insulinooporność. Spożycie zbyt dużej ilości fluoru prowadzi do inhibicji procesu glikolizy. Ponadto, diabetycy często piją większe ilości wody w porównaniu z ludźmi nie cierpiącymi na tę chorobę. W związku z tym, iż woda jest jednym z głównych źródeł fluoru, spożywają go w większej ilości niż przeciętny człowiek [27].

Ponadto, fluor ma negatywny wpływ na syntezę ATP. Ma on wysokie powinowactwo do jonów wapnia i magnezu, które wchodzi w skład enzymów odpowiedzialnych za tworzenie ATP. Przez to jego nadmiar działa inhibującą na syntezę ATP [7].

Wykonano także badania [22], które pozwalają przypuszczać, że ekstrakt z zielonej/czarnej herbaty, owoce karamboli, wapń, magnez, witamina E pozwalają w pewnym stopniu odwrócić negatywne skutki działania fluoru.

Fluor może także wpływać na rozwój glonów. W zależności od stężenia fluoru, gatunku glonów i czasu ekspozycji, fluor może wpływać inhibitująco lub pozytywnie na ich żywotność. Niektóre z gatunków są w stanie tolerować stężenie nawet do 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> [28]. Jednocześnie niektóre organizmy morskie (bezkęgowce, ryby) spożywają fluor wraz z pokarmem. Ilość pobranego fluoru jest zależna od jego stężenia, czasu ekspozycji i temperatury. Wykazano, że jest on akumulowany w egzoszkieletach bezkręgowców czy też w ościach ryb. Fluor inhibuje działanie enzymów i wpływa na procesy metaboliczne, takie, jak glikoliza i synteza protein. Wykazano także, że ryby żyjące w wodach słonych są bardziej odporne na działanie fluoru niż ryby słodkowodne [28].

### 1.3. Źródła fluoru

#### 1.3.1. Naturalne źródła fluoru

Oszacowano, że zawartość fluoru w skorupie ziemskiej stanowi 0,03% [24]. Jest on powszechny w roślinach, pokładach geologicznych, glebach czy w organizmach zwierząt [24]. W naturalnych warunkach fluorki występują w niskich stężeniach w wodach naturalnych (od ilości śladowych do kilku mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>). Jednym z czynników decydujących o stężeniu fluoru jest rodzaj złóż geologicznych, przez które przepływa woda [29]. Na zawartość fluorków w wodzie wpływa także szereg innych parametrów – pH, rozpuszczalność minerałów, czas kontaktu z wodą, temperatura. Jednym z czynników jest także zdolność jonowymienna złóż minerałów w warstwie wodonośnej [30]. Fluor migruje do środowiska w efekcie wietrzenia oraz rozpuszczania skał i minerałów (głównie fosforyty i apatyty). Jest on obecny w takich minerałach, jak mika, fluoryty, biotyty, bazalt, topaz, wilaumit i apatyt [20, 25, 30]. Na obszarach zasobnych w te minerały stężenie fluorków w wodzie może sięgać 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> [24]. Istnieje również pewien rodzaj wód mineralnych – fluorkowych, w których zawartość tego pierwiastka może wynosić do 2 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> [24]. Wchodzi on także w skład topazu – jednego z najtwardszych minerałów na Ziemi. Niekiedy zdarza się, iż jego pojedynczy kryształ może ważyć tonę [1]. Pewne ilości fluorków trafiają do wód powierzchniowych również z opadami [5, 31].

Związku fluoru przedostają się do atmosfery w wyniku procesów wulkanicznych – pod postacią fluorowodoru (HF) [25]. Ilości fluoru zawarte w atmosferze, oceanach i skorupie ziemskiej przedstawiono w Tabeli 2.

**Tabela 2.** Rozmieszczenie fluoru w skorupie ziemskiej, atmosferze oraz oceanach [32]

Element sfery Ziemi	Masa fluoru , ·10 <sup>21</sup> g
Ocean	1,8 · 10 <sup>-3</sup>
Skorupa ziemna oceaniczna	1,2
Skorupa ziemna kontynentalna	12
Ewaporat	1,0 · 10 <sup>-4</sup>
Woda solankowa	7,5 · 10 <sup>-4</sup>
Płaszcz ziemski	80
Jądro Ziemi	0
<b>Suma</b>	<b>94</b>

Pewne ilości fluoru są także obecne w żywności. Zawartość fluoru w przykładowych artykułach spożywczych przedstawiono w Tabeli 3.

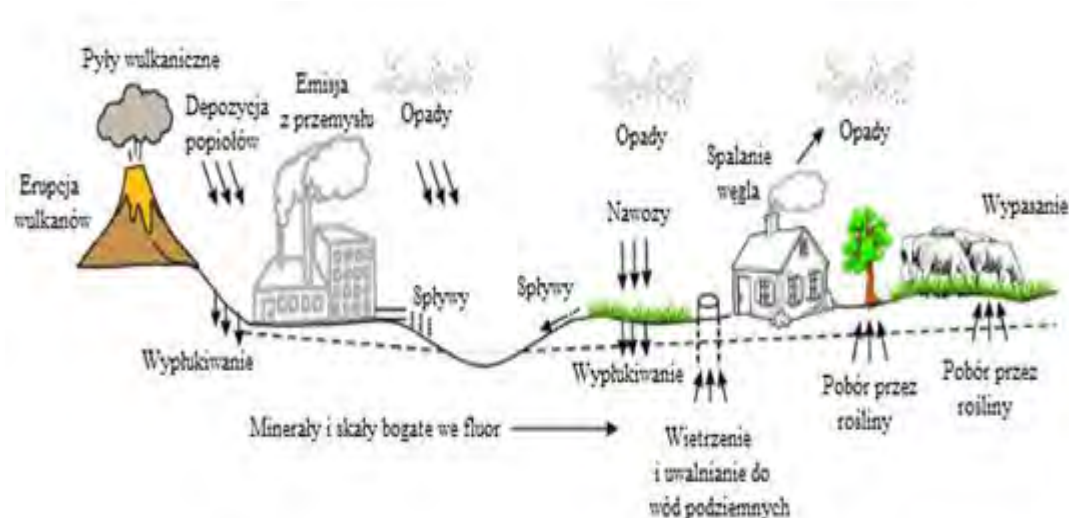
**Tabela 3.** Zawartość fluoru w przykładowych artykułach spożywczych [3, 22]

Artykuł spożywczy	Zawartość fluoru, mg/kg
Herbata	60–112
Pszenica	3,27–14,03
Guawa	5,1
Soja	4,0
Kardamon	14,4
Mięta	4,8
Ryż	1,72–5,9
Banany	0,84–2,9
Wołowina	4,0–5,0
Wieprzowina	3–4,5
Jabłka	1,05–5,7
Ziemniaki	1,27–2,92
Marchewka	1,90–4,90
Szpinak	0,77–4,14

Szacuje się, że aerozole morskie mogą rocznie generować nawet 20 kiloton fluoru w połączeniach nieorganicznych [28].

### 1.3.2. Antropogeniczne źródła fluoru

Na rys. 1 przedstawiono schemat obiegu fluoru w przyrodzie.



**Rys. 1.** Schemat obiegu fluoru (na podstawie [33])

Źródłem fluorków w wodzie mogą być ścieki przemysłowe [29]. Fluor i jego związki są często wykorzystywane w metalurgii do polerowania, trawienia oraz wytapiania metali. Jest stosowany w przemyśle farbiarskim, produkcji emalii i szkła, stanowi też składnik teflonu. Fluor ma również zastosowanie w galwanizacji [5,7]. Jest wykorzystywany w charakterze czynnika obniżającego temperaturę topnienia w piecach hutniczych w procesie wytapiania żelaza. Źródłem fluoru mogą być wody dołowe z kopalń [7, 13]. Jednymi z głównych

antropogenicznych źródeł emisji fluoru są gazy i pyły pochodzące z cegielni, fabryk fosforowych, jak i elektrolitycznej produkcji glinu [25]. W procesie produkcji glinu wykorzystywany jest fluorek glinu. W trakcie procesu z tony surowca pozyskuje się 18 kg aluminium [34]. Związki chlorofluorowęglowe (CFS) były stosowane na szeroką skalę w charakterze gazów w dezodorantach i płynach chłodzących w lodówkach. Ze względu na ich destrukcyjny wpływ na warstwę ozonową część z tych związków wycofuje się z użycia. Pewne ilości fluoru są generowane do środowiska w trakcie produkcji półprzewodników [20]. Fluor także migruje do środowiska w wyniku używania pestycydów (np. cyhalotryna, fenflutryna, teflutryna) [35]. Jest także generowany do środowiska w procesie produkcji cegieł [6]. Jednocześnie znaczna liczba past do zębów jest wzbogacana fluorem – 1 kg pasty może zawierać od 1000 do 1500 mg fluorków [3]. W ściekach po produkcji fosforanów stężenie fluorków może osiągnąć nawet 3000 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> [36].

Nawozy fosforowe i niektóre ze środków chemicznych są wytwarzane z fluoroapatytu i frankolitu. W trakcie ich produkcji może dochodzić do emisji fluoru do atmosfery (częściowo w formie fluorowodoru HF). Jednocześnie należy zwrócić uwagę na jego toksyczne i korozyjne właściwości. Zaproponowano odzyskiwanie fluorków w postaci kwasu fluorokrzemionkowego, zgodnie z reakcjami poniżej [37]:



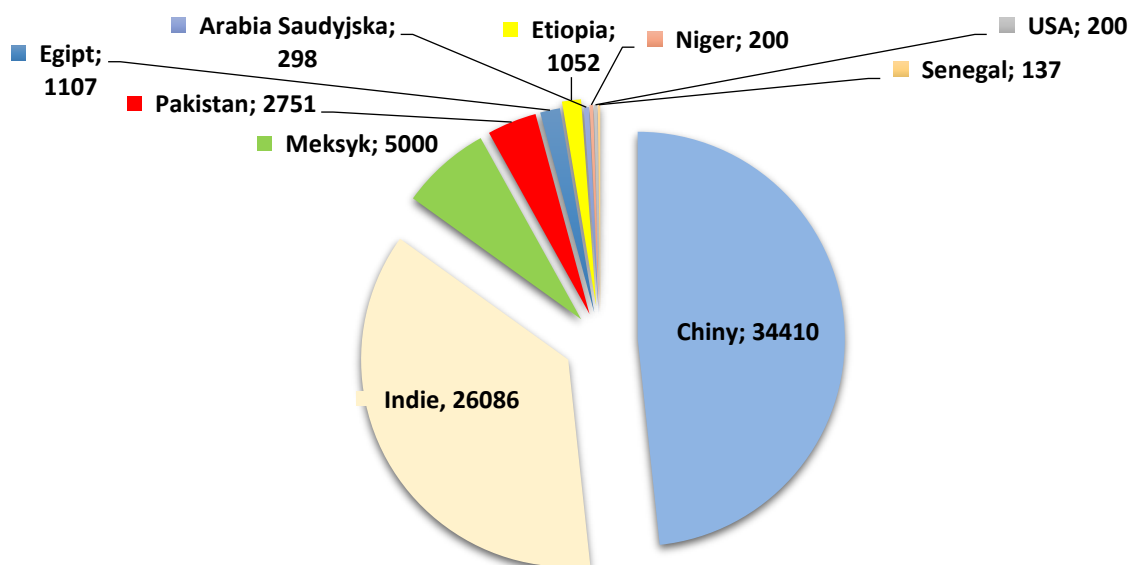
W niektórych krajach stężenie fluoru w wodzie przeznaczonej do picia jest zbyt niskie, w związku z tym fluor jest wprowadzany sztucznie na drodze tzw. fluoryzacji. Proces ten stosuje się m.in. w takich krajach, jak: Malezja, Hiszpania, Chile, Singapur, Kanada, Brazylia, USA czy Argentyna. Ma to na celu działanie zapobiegające próchnicy [37].

Szacuje się, że około 30% farmaceutyków (m.in. antybiotyki, antydepresanty, leki przeciwko astmie, atrezji) bazują na fluorze. Jednocześnie gazy chłodzące stosowane w klimatyzacji, wentylacji i urządzeniach chłodzących zawierają w swym składzie fluor [34].

Fluor przedostaje się do atmosfery również w procesie spalania węgla kamiennego, brunatnego oraz oleju opałowego. Dochodzi wtedy do emisji pyłów przemysłowych zawierających rozpuszczalne fluorki, jak i związków gazowych (m.in. HF) [7].

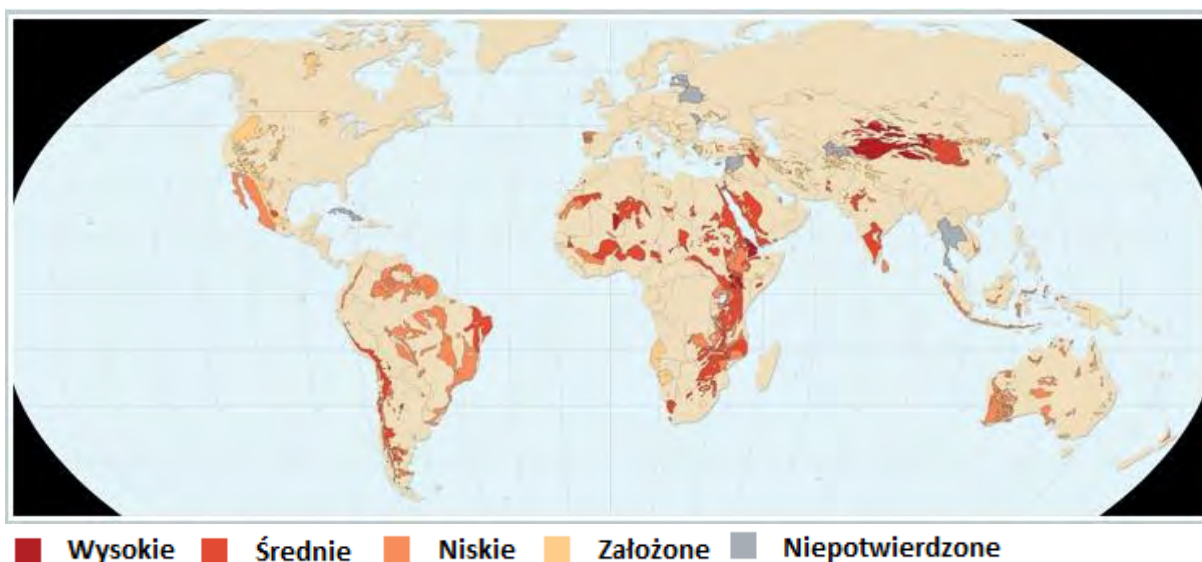
#### **1.4. Problem zanieczyszczenia wód fluorkami**

Zanieczyszczenie wód powierzchniowych stało się problemem globalnym. Szacuje się, że w Chinach i Indiach odpowiednio 35 i 26 milionów ludzi jest narażonych na spożywanie wody o podwyższonym stężeniu fluorków [18]. Szacunkową liczbę osób narażonych na spożywanie wody o podwyższonej zawartości fluorków przedstawiono na rys. 2. Zgodnie z przedstawionymi danymi na terenie Meksyku, Pakistanu, Egiptu czy Etiopii miliony ludzi jest narażonych na spożywanie wody o podwyższonej zawartości fluorków [18].



**Rys. 2.** Szacunkowa liczba osób narażona na spożywanie wody o podwyższonym stężeniu fluorków ( $\times 10^3$ ) (na podstawie [18])

Zanieczyszczenie wód fluorkami wykazano w takich krajach, jak: Meksyk, Węgry, USA, Tajwan, Wietnam, Chile, Hiszpania czy Bangladesz [38, 39]. W Meksyku problem ten wystąpił w rejonach Chihuahua, Durango, Zacetas, Aguascalientes i Guanajuato [40]. Problem z podwyższonymi stężeniami fluorków istnieje także we Francji [41]. Na rys. 3 zamieszczono mapę przedstawiającą prawdopodobieństwo wystąpienia podwyższonego stężenia fluorków w wodach podziemnych.



**Rys. 3.** Prawdopodobieństwo wystąpienia podwyższonego stężenia fluorków w wodach podziemnych (na podstawie [42])

W Tabeli 4 przedstawiono stężenie fluorków w wodach ujmowanych do celów spożywczych w wybranych krajach.



**Tabela 4.** Stężenia fluorków w wodach ujmowanych do celów spożywczych w wybranych krajach [36]

Państwo (rejon)	Fluorki (mg F <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup> )
Tanzania (Arusha)	250
Kenia (Rift Valley)	180
Ethiopia (Ethiopian Rift)	68
Turcja (środkowa i wschodnia część kraju)	13,7
Argentyna (południowa część kraju)	182
USA (Teksas)	4,3
Niemcy (Muenster)	8,8
Chiny (prowincja Shanxi)	8,3
Indie (teren całego kraju)	20

W Algierii wykryto stężenie jonów F<sup>-</sup> na poziomie 5–20 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> [43]. W Afryce na terenie Wielkich Rowów Afrykańskich (Afryka Wschodnia) w lokalnych jeziorach sodowych wykazano stężenie fluorków na poziomie 2800 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, a wodach podziemnych sięgało 330 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> [36]. W rejonie tym u około 80 milionów stwierdzono symptomy fluorozy w różnym stopniu [44]. W Tanzanii stężenie fluorków w wodzie wynosiło od 250 do 330 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> [36]. Dodatkowo, na terenie Tanzanii (w wodach tropikalnych) fluor często występuje w połączeniu z naturalną materią organiczną (NOM) [45]. Na terytorium Kenii stężenie fluorków dochodziło do 90–180 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> [36]. W Etiopii w wodach ze studni zawartość fluorków wynosiła nawet 68 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> [36]. W Niemczech w rejonach Muenster poziom stężenia fluorków był równy 8,8 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> [36]. Natomiast w południowo-wschodniej części Argentyny w wodach pobranych ze studni wykryto, że zawartość fluorków wynosiła 182 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> [36].

W Polsce największy problem z podwyższonymi stężeniami fluorków wykazano w Policach (okolice Fabryki Nawozów Fosforowych) [7]. Przykładowe stężenia fluorków na terenie Polski przedstawiono w Tabeli 5.

**Tabela 5.** Miejsca w Polsce objęte problemem zanieczyszczenia wód fluorkami [2]

Region/rzeka	Stężenie, mg F <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>
Zbiornik Sulejów	0,6–0,8
Nysa	0,7
Kaczawa	0,8–1,0
Kamienna	0,15
Wisła (Warszawa)	0,08–0,6
Zbiornik Zegrze	0,08–1,2
Narew	0,5
Wieprz	0,13

Problem ten wykazano także w rejonach Konina i Skawiny [7]. W Malborku w ujęciach wód stężenie fluorków wynosiło 3,2 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, w Nysie 4–7 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, w okolicach Sieradza 2,68 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, a w Kaliszu i Lublińcu – 1,6 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> [7].

## 2. Naturalne substancje organiczne w wodzie

Substancje organiczne są związkami powszechnie występującymi na kuli ziemskiej (w formie rozpuszczonej lub nierozpuszczonej). Do wód powierzchniowych mogą się przedostawać m.in. w efekcie rozkładu organizmów roślinnych i zwierzęcych. Źródłem związków organicznych w wodzie jest także działalność przemysłowa. Występowanie naturalnej materii organicznej (NOM) jest charakterystyczne dla wód powierzchniowych.

W skład naturalnej materii organicznej wchodzi szereg związków o różnych właściwościach. Cechuje je rozległa, rozbudowana struktura. Bezpośrednio nie stanowią zagrożenia dla zdrowia. Jednakże są prekursorami toksycznych produktów chlorowania, które cechują się wysoką toksycznością i właściwościami kancerogennymi. NOM prowadzi do zwiększenia stosowanych dawek koagulantów i dezynfektantów. Przyczynia się do wzrostu mikroorganizmów w przewodach wodociągowych. Wpływa negatywnie na zapach i smak wody, a także przyczyniają się do zwiększenia wartości barwy wody, która staje się brązowo-żółta.

Wskaźnikami, które pozwalają określić zawartość materii organicznej w wodzie jest m.in. zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO), rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) i chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT). Wskaźniki te dostarczają jedynie informację o ilości materii organicznej w wodzie. Nie pozwalają dokładnie określić typu i budowy związków organicznych obecnych w wodzie.

Substancje humusowe (często nazywane kwasami humusowymi (KH)) stanowią znaczącą ilość naturalnej materii organicznej i generalnie mogą być podzielone na trzy główne grupy: kwasy fulwowe, kwasy huminowe oraz huminy. Kwasy humusowe (KH) stanowią istotny komponent naturalnej materii organicznej (NOM). Są amorficznymi, koloidalnymi związkami organicznymi o złożonym składzie i strukturze. Pochodzą z chemicznej i biologicznej biodegradacji oraz transformacji pozostałości roślin i organizmów zwierzęcych (procesy humifikacji i mineralizacji) Stanowią około 50–90% materii organicznej w rzekach i jeziorach [46]. Ich stężenie waha się od 20  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  w wodach podziemnych do 30  $\text{mg}/\text{dm}^3$  w wodach powierzchniowych [46]. Natomiast ich masa cząsteczkowa może sięgać od 2 do 1300 kDa [47]. W wodach naturalnych stanowią znaczną część frakcji rozpuszczonego węgla organicznego. Należy także zaznaczyć, że są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie i prowadzono intensywne badania nad ich wykorzystaniem w rolnictwie [47–50]. Istnieje kilka powodów, dla których należy usuwać materię organiczną ze środowiska wodnego. Ma ona negatywny wpływ na barwę oraz smak wody. Przyczynia się do nasilenia formowania biofilmu w przewodach wodociągowych. Istotnym faktem jest także, że stanowią prekurosy trihalometanów, które są niezwykle toksycznymi i kancerogennymi ubocznymi produktami dezynfekcji. Dodatkowo, ich obecność przyczynia się do wzrostu mikroorganizmów. Substancje humusowe zawierają dużą ilość grup karboksylowych ( $-\text{COOH}$ ) i hydroksylowych ( $-\text{OH}$ ) przyłączonych do aromatycznych pierścieni [45, 51]. Struktura i skład KH jest silnie zależna od ich pochodzenia. Warunki hydrotermiczne, w których powstawały, czas formowania oraz wiele innych czynników zewnętrznych wywierają wpływ na ich kompozycję [49].

Substancje humusowe są rozpuszczalne w roztworach alkalicznych, częściowo rozpuszczalne w wodzie i nierozpuszczalne w roztworach o charakterze kwasowym. Ich właściwości są zależne od wielu czynników, m.in. pH czy siły jonowej roztworu. Ze względu na ich amfoteryczny charakter, w środowisku kwasowym i obojętnym są w stanie formować struktury przypominające micelle, nazywane pseudo-micelami [47].

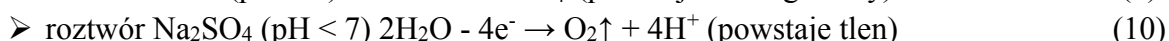
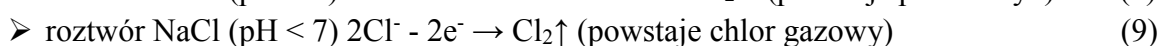
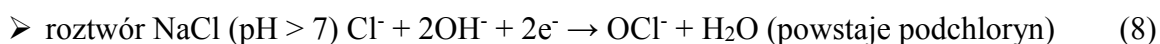
### 3. Procesy membranowe

Procesy membranowe z biegiem lat stają się coraz bardziej popularne. W porównaniu z procesami konwencjonalnymi posiadają wiele zalet. Techniki membranowe umożliwiają osiągnięcie wysokich skuteczności oczyszczania. Jednocześnie ich zastosowanie ogranicza takie problemy jak osady poprocesowe, czy konieczność stosowania dodatkowych reagentów. Procesy tego typu mogą być także zautomatyzowane. W procesach membranowych zasada separacji opiera się na wytwarzaniu różnicy potencjałów po obu stronach membrany. W zależności od rodzaju zastosowanych procesów siłą napędową może być, m.in. różnica ciśnień po obu stronach membrany, różnica gradientów chemicznych lub stałe pole elektryczne.

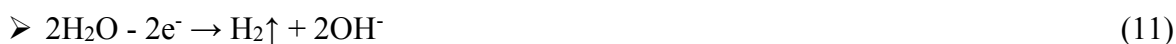
#### 3.1. Elektrodializa

##### 3.1.1. Podstawy procesu elektrodializy

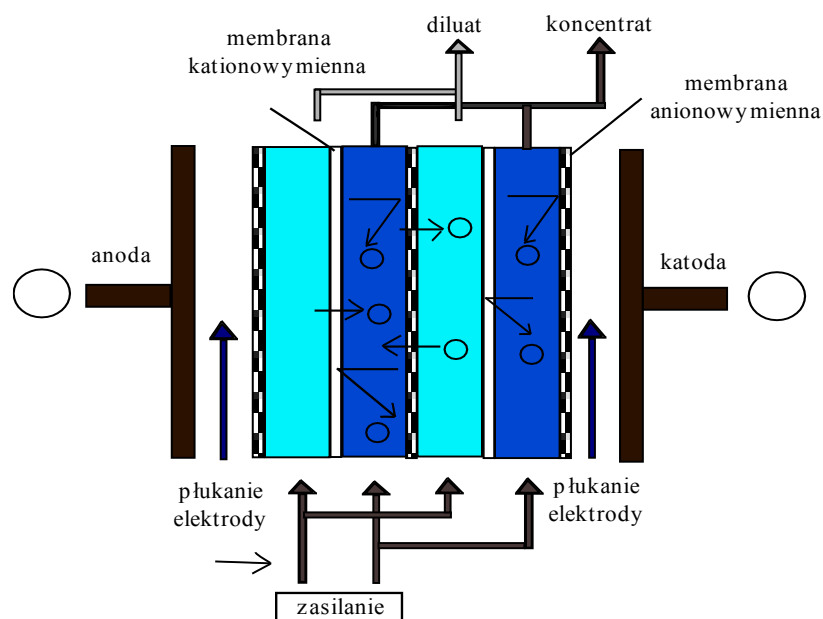
Elektrodializa jest techniką membranową, w której siłą napędową jest różnica potencjałów elektrycznych po obu stronach membrany [52]. Po przyłożeniu ukierunkowanego pola elektrycznego prostopadle do membrany jonowymiennej, dochodzi do transportu jonów. W efekcie można usunąć jony z roztworu lub oddzielić substancje jonowe od niejonowych. Membrany anionowymienne są w stanie transportować aniony, natomiast nie przepuszczają kationów. W przypadku membran kationowymiennych sytuacja przedstawia się odwrotnie – membrany te są w stanie przepuszczać kationy, natomiast zatrzymują aniony. Rezultatem jest utworzenie naprzemiennie komór, w których stężenie jonów jest wysokie (koncentrat) oraz komór o niskim stężeniu jonów (diluat). W skrajnych komorach, w których umieszczone są elektrody zachodzą procesy elektrodowe. Na anodzie wydzielą się tlen, natomiast na katodzie wodór. Zazwyczaj anoda ma postać ekranu z platyny, który jest pokryty tytanem. Katoda przeważnie jest wytworzona ze stali nierdzewnej (bądź stopu niklu). Reakcje anodowe mogą mieć następujący przebieg [53]:



Na katodzie zazwyczaj dochodzi do wydzielania się wodoru:



Ideę procesu ED przedstawiono na rys. 4.



**Rys. 4.** Schemat ideowy elektrodializy (na podstawie [53])

Jednym z głównych elementów instalacji do ED jest stos elektrodialityczny utworzony czasami nawet z kilkuset równolegle ułożonych membran. Membrany kationowymienne i anionowymienne są ułożone naprzemiennie [54]. Są one oddzielone przekładkami dystansującymi, które tworzą pojedyncze komory (o grubości  $\pm 1$  mm). Odstęp między membranami musi być możliwie mały, aby zminimalizować oporność elektryczną. Przekładki umożliwiają efektywne hydrodynamiczne wymieszanie cieczy. To ogranicza zjawisko polaryzacji stężeniowej [53]. Instalacja oprócz stosu membranowego, zawiera pompy do recyrkulacji solanki (koncentratu), diluatu i roztworu elektrodowego [13]. W związku z tym, że w trakcie ED tylko jony są transportowane przez membrany zjawisko polaryzacji stężeniowej nie jest tak bardzo intensywne i uciążliwe, jak ma to miejsce w przypadku procesu RO (o ile nie zostanie przekroczona gęstość prądu) [55]. Wodę, którą wprowadza się do elektrodializera należy wstępnie oczyścić, gdyż w przeciwnym razie może dojść do blokowania membran dużymi jonami organicznymi. W zależności od przeznaczenia diluat po procesie ED może być poddany dezynfekcji, korekcie odczynu lub odgazowany [13]. Wytrącaniu się węglanów lub siarczanów można zapobiec poprzez wprowadzenie kwasów lub antyskalantów do komór koncentratu. Rozwiązaniem tego problemu może też być okresowa zmiana kierunku przepływu prądu, czyli tzw. elektrodializa odwracalna (EDR – *electrodialysis reversal*). Zmiana kierunku przepływu prądu jest przeprowadzana około 3–4 razy na godzinę, poprzez zmianę biegunowości elektrod. Odwrócenie kierunku przepływu prądu prowadzi do zmiany kierunku migracji jonów, dzięki czemu nie dochodzi do wytrącania osadów. Proces ten pozwala na wydłużenie cyklu pracy membrany i stosowanie ED w przypadku bardziej zanieczyszczonych wód. W trakcie takiego trybu pracy można pracować z roztworami przesyconymi. Przykładowo, dzięki EDR można utrzymać stałą wydajność oczyszczania przesyconego roztworu siarczanu wapnia, bez wystąpienia zwiększenia oporności stosu elektrodialitycznego spowodowanego odkładaniem się osadów na membranie. Jednym z problemów, który wiąże się z eksploatacją instalacji do elektrodializy jest nieidealna selektywność membran, tzn. transport współjonów [53–55]. Membrany muszą być także

odporne na *fouling* i zatrucie oraz różne niepożądane skutki polaryzacji stężeniowej. *Fouling* jest powodowany odkładaniem się na powierzchni membran substancji występujących w roztworze zasilającym. W efekcie dochodzi do obniżenia zdolności transportu jonów. Do zjawiska tego mogą się przyczynić organiczne makrocząsteczki lub koloidy obecne w wodzie. *Fouling* jest wywoływany przez następujące rodzaje substancji (tzw. foulanty) [52]:

- zawieszane cząstki,
- związki organiczne (substancje biologiczne, substancje wielkocząsteczkowe),
- substancje nieorganiczne (krzemionka, wodorotlenki metali, sole wapnia).

Szczególnie podatne na ten proces są membrany anionowymienne, ponieważ koloidy, jak i organiczne makroaniony przeważnie charakteryzuje ujemny ładunek. W przypadku membran jonowymiennych jednym z rodzajów *foulingu* jest tzw. *fouling* koloidalny. Przyczyniają się do niego krzemionka koloidalna, tlenki żelaza, tlenki glinu, tlenki manganu czy koloidy organiczne. Cząstki koloidalne charakteryzują się nadmiernym ładunkiem powierzchniowym, co prowadzi do adsorpcji jonów z otaczającego je roztworu na ich powierzchni. Ładunek ten może również prowadzić do przyciągania cząsteczek koloidów do powierzchni membrany. W przypadku kiedy oczyszczane roztwory zawierają oleje, węglowodany, substancje aromatyczne czy kwasy humusowe dochodzi do tzw. *foulingu* organicznego. Foulanty te przywierają do powierzchni membrany i/lub są deponowane wewnątrz membrany [56].

W trakcie procesu ED istnieje również ryzyko wystąpienia *scalingu*. Jest on spowodowany obecnością jonów  $\text{Ca}^{2+}$  oraz  $\text{Mg}^{2+}$ , a także jonów baru, siarczanów i wodorowęglanów. Ich nadmierne stężenie prowadzi do krystalizacji i odkładania się soli, przeważnie od strony koncentratu, na membranach anionowymiennych, gdzie stężenie kationów jest największe ze względu na polaryzację stężeniową. Ponadto, *scaling* może mieć charakter odwracalny, jak i nieodwracalny. Niezwykle istotnym czynnikiem wpływającym na to zjawisko jest pH oczyszczanego roztworu. W odczynie zasadowym w roztworach znajduje się duża ilość jonów  $\text{OH}^-$ , co sprzyja zjawisku *scalingu*. Kontakt jonów wodorotlenowych z kationami wapnia i magnezu prowadzi do wytrącania wodorotlenków.

*Fouling* biologiczny częściej ma miejsce w przypadku NF, UF, MF czy RO, natomiast rzadziej występuje, kiedy są stosowane membrany jonowymienne. Z kolei zatrucie membrany jest spowodowane adsorpcją jonów. Jony te mogą być wymieniane z przeciwjonami, co prowadzi do drastycznego zwiększenia oporu elektrycznego i pogorszenia selektywności membrany. Zjawisko *foulingu* membran jest mniej dotkliwe w przypadku stosowania niskich gęstości prądowych, kiedy to zjawisko polaryzacji stężeniowej nie jest aż tak znaczące [56–57].

Istnieje kilka zabiegów, które można przeprowadzić, by ograniczyć *fouling* [57]:

- oczyszczanie wstępne, aby usunąć substancje odpowiedzialne za *fouling* (m.in. koloidy),
- zmniejszenie stężenia  $\text{CaSO}_4$  poniżej stopnia nasycenia lub dodanie soli (tzw. antyskalantów), które opóźniają proces krystalizacji,
- zakwaszenie strumienia koncentratu, aby zapobiec strącaniu węglanów,
- elektrodializa odwracalna (EDR).

Do zalet elektrodializy można zaliczyć [54]:

- ograniczenie ilości dodatkowych reagentów,

- zmniejszenie liczby procesów jednostkowych,
- zminimalizowanie odpadów będących szkodliwymi dla środowiska,
- obniżenie strat produktu.

W przypadku instalacji elektrodialitycznej kluczowe znaczenie dla wydajności instalacji mają takie czynniki, jak [53]:

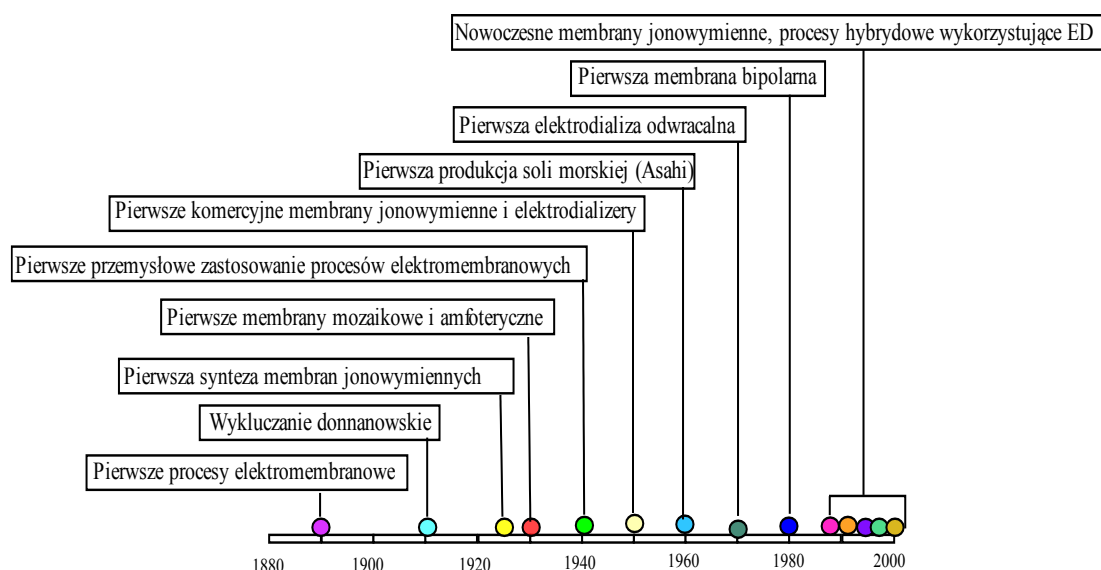
- mała oporność elektryczna układu (odstęp między membranami muszą być małe),
- utrzymanie dużej prędkości strumienia (co będzie prowadziło do zmniejszenia efektu polaryzacji stężeniowej,
- utrzymanie równomiernego przepływu cieczy na całej powierzchni membran.

Całkowite koszty procesu ED obejmują koszty inwestycyjne (w tym koszty instalacji ED) oraz koszty eksploatacyjne (w tym koszty energii). Gęstość prądowa, oporność elektryczna roztworu oraz membran, to czynniki mające wpływ na wymaganą powierzchnię membran, a więc również koszt instalacji [53].

### 3.1.2. Membrany jonowymiennie

#### 3.1.2.1. Ogólna charakterystyka membran jonowymiennych

Prace nad rozwojem membran jonowymiennych zostały rozpoczęte przez Ostwalda w 1890 r. [58], który prowadząc badania nad właściwościami półprzepuszczalnych membran odkrył, że jeżeli membrana była nieprzepuszczalna dla danego kationu bądź anionu, to również nie była w stanie transportować elektrolitu, w skład którego wchodzi dane jony [58]. Prace nad membranami jonowymiennymi były kontynuowane na początku XX wieku przez Michaelisa i Fujita [58] i dotyczyły one homogenicznych, słabo kwasowych membran. W latach 40. XX w. Meyer i Strauss zaproponowali proces elektrodialityczny wykorzystujący membrany jonowymiennie. Problematiczne było wdrożenie procesu na skalę przemysłową. Przeszkodę stanowiła słaba dostępność membran spełniających wymogi procesu (np. niska oporność elektryczna) [58–59]. Na rys. 5 przedstawiono linię czasu obrazującą rozwój membran jonowymiennych i powiązanych z nimi procesów.



Rys. 5. Oś czasu przedstawiająca rozwój procesów elektrodialitycznych (na podstawie [58])

Membrany jonowymienne najczęściej są wytwarzane z polimerów usieciowanych przestrzennie (np. polistyrenu, polisulfonu i polietylenu), które mają wbudowane grupy jonowymienne posiadające zdolność do dysocjacji. Membrany muszą spełniać kilka warunków: duża zdolność wymienna i selektywność, mała oporność elektryczna, wysoka wytrzymałość mechaniczna, stabilność chemiczna i stateczność kształtu [13, 53]. Membrany kationowymienne posiadają ujemnie naładowane grupy takie, jak:  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$ ,  $-\text{COO}^-$  lub  $-\text{SO}_3^-$ . W przypadku membran anionowymiennych wbudowane grupy mają ładunek dodatni:  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{PR}_3^+$ ,  $-\text{PR}_2^+$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{NRH}^{2+}$  czy  $-\text{NR}_2\text{H}^+$  [53].

Ze względu na sposób przyłączenia grup aktywnych membrany są dzielone na homogeniczne i heterogeniczne. W membranach homogenicznych (częściej spotykanych) grupy są przyłączone za pomocą wiązań chemicznych. W drugim przypadku grupy są fizycznie wymieszane z macierzą membrany [53]. Membrany heterogeniczne są utworzone z drobnych, koloidalnych cząstek żywicy jonowymiennych ( $d \pm 1 \text{ mm}$ ), które są osadzone w obojętnej sieci polimerowej. Jedną z możliwości wykonania takich membran jest wymieszanie roztworu polimeru z cząstkami żywicy. W następnym kroku rozpuszczalnik jest odparowywany. Drugi wariant, to wprasowanie cząstek żywicy w stopioną sieć polimerową. Kolejną możliwością jest kalandrowanie cząstek jonowymiennych w błonę. Cząstki żywicy stanowią około 50–75% objętości membrany. Ze względu na pęcznienie sieci polimeru i cząstek żywicy heterogeniczne membrany jonowymienne cechuje mała stabilność mechaniczna [57]. Membrany homogeniczne są natomiast usieciowanymi polielektrolitami. Są one wytwarzane w drodze polikondensacji lub polimeryzacji. Powszechną techniką jest polimeryzacja styrenu lub diwinylobenzenu, a następnie aminowanie (w przypadku membran anionowymiennych) lub sulfonowanie (w przypadku membran kationowymiennych). W przypadku membran homogenicznych ładunki są rozmieszczone równomiernie w membranie. Membrany tego typu mogą być wytwarzane przez wystawienie polimerowej błony na działanie gazowej mieszaniny kwasu chlorowego i dwutlenku siarki oraz promieniowanie UV. W efekcie powstaje sulfochlorowany polietylen. Membrana kationowymienna jest formowana przez usunięcie chlorków z wykorzystaniem NaOH. Natomiast membrana anionowymienna jest wytwarzana przez aminowanie grup  $\text{SO}_2\text{Cl}$  (poprzedza ją reakcja z bromkiem metylu) [57]. W odróżnieniu od membran heterogenicznych, membrany homogeniczne wykazują się jednocześnie dużą stabilnością mechaniczną i małą opornością elektryczną. Natomiast za pomocą stopnia usieciowania polimeru można kontrolować podatność membran na pęcznienie [53].

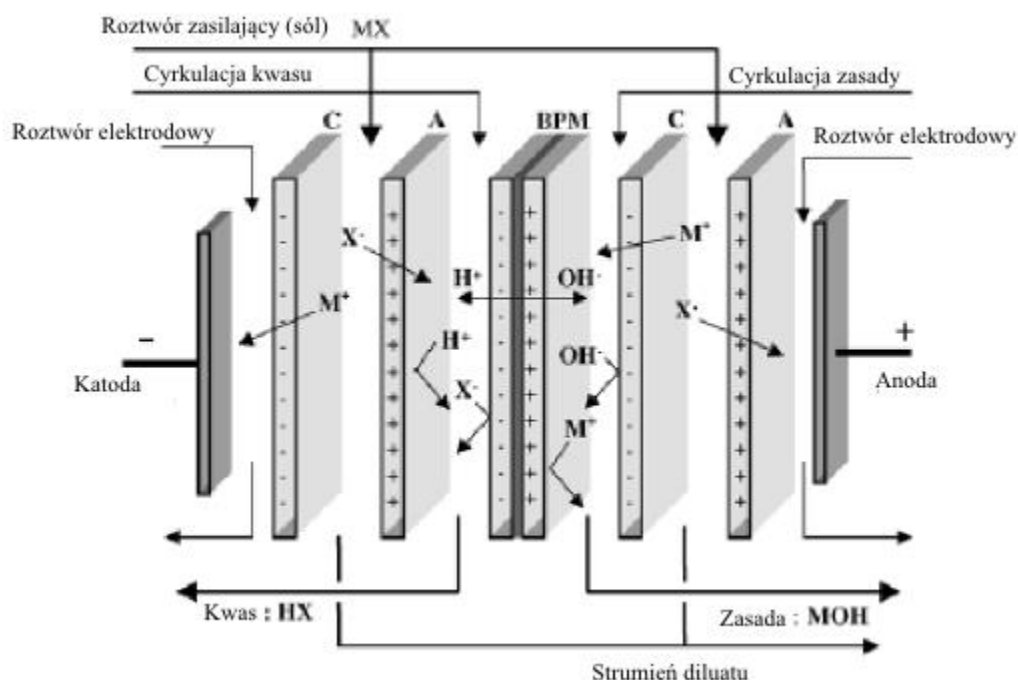
Opór elektryczny membran mierzy się na podstawie spadku napięcia pomiędzy membranami, przy wypełnieniu komór diluatu i koncentratu tym samym roztworem (zazwyczaj  $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ , w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ ). Wytrzymałość chemiczną membran mierzy się poprzez ich ekspozycję na działanie różnych roztworów (kwasów, zasad). Następnie porównuje się parametry testowanych membran z wartościami charakterystycznymi dla nowych membran. Pod uwagę bierze się grubość, pęcznienie, wytrzymałość na rozciąganie i przepuszczalność [57].

### 3.1.2.2. Membrany jonowymienne o specjalnych właściwościach

Ze względu na szereg różnych zastosowań zaistniała konieczność wytworzenia membran spełniających indywidualne wymagania procesów. Do tego rodzaju membran zaliczane są m.in. [57, 58]:

- membrany bipolarne (BPM),
- monoselektywne membrany jonowymienne,
- membrany kationowymienne selektywne wobec protein,
- membrany anionowymienne specjalnie odporne na fouling.

Membrana bipolarna (BPM) utworzona jest z warstwy kationowymiennej i anionowymiennej. Pomiędzy membranami znajduje się niezwykle cienka (2 mm) przestrzeń zawierająca wodę, która ulega elektrolizie (po umieszczeniu membrany BPM w polu elektrycznym). Wygenerowane grupy  $H^+$  i  $OH^-$  migrują przez odpowiednie warstwy membrany BPM w stronę odpowiednich elektrod. Elektrodializa z membranami BPM, to wydajna energetycznie metoda produkcji kwasów i zasad z odpowiednich soli. Membrany BPM mogą być również wysoce odporne na *fouling*. Schemat ED z membraną bipolarną przedstawia rys. 6 [58, 59].



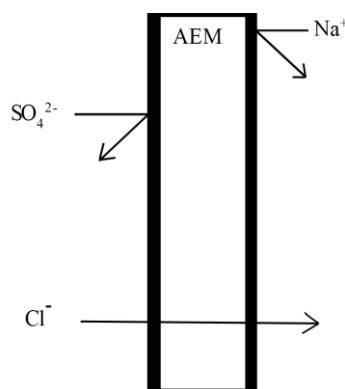
**Rys. 6.** Schemat elektrodializy z membraną bipolarną do produkcji kwasów i zasad z roztworów soli (na podstawie [57])

Jednym z mankamentów procesu ED z BPM jest to, że w warunkach przekroczonej gęstości prądowej membrana pracuje niestabilnie. Membrany bipolarne mogą być wytwarzane poprzez wykorzystanie komercyjnych membran kationo- i anionowymiennej i połączenie ich na gorąco pod ciśnieniem (bądź przez zastosowanie specjalnej pasty). Kolejnym sposobem jest wylanie roztworu kationowymiennej polielektrolitu na membranę anionowymiennej (bądź odwrotnie). Dwie warstwy jonowymienne pozwalają na selektywny transport produktów



dysocjacji wody, natomiast blokują transport współjonów [53,58]. Membrany w elektrodializerach są umieszczane w taki sposób, że warstwa kationowymienna jest skierowana do katody [54]. Ten rodzaj membran z powodzeniem może być stosowany w ochronie środowiska, produkcji chemikaliów czy w inżynierii biochemicznej. Mogą być wykorzystane do produkcji wodoru i jonów hydroksylowych [58].

Rodzajem membran, które zasługują na uwagę są tzw. membrany monoselektywne (monoanionoselektywne i monokationoselektywne). Membrany te cechują się wysoką zdolnością separowania jonów jednowartościowych z roztworów zawierających mieszaninę jonów o różnej wartościowości (np. z wody rzecznej czy wody morskiej). Taki rodzaj membran może być wytwarzany poprzez pokrycie konwencjonalnych membran jonowymiennych cienką warstwą, która umożliwi jedynie transport jonów jednowartościowych (np.  $\text{Cl}^-$ ). Natomiast jony wielowartościowe np. siarczany zostaną zatrzymane. Na rys. 7 przedstawiono schemat działania membran monoselektywnych [60].



**Rys. 7.** Schemat działania membran monoanionoselektywnych (na podstawie [60])

Co istotne, modyfikacje prowadzone w celu nadania membranom właściwości monoselektywnych mogą przyczynić się do zmniejszenia ich podatności na zjawisko foulingu. Jedną z metod pozwalającą na skuteczniejszą separację jonów wielowartościowych jest utworzenie silnie usieciowanej warstwy na powierzchni membrany (np. poprzez zaimpregnowanie powierzchni glikolem etylenowym). Można także przeprowadzić fizyczną adsorpcję polietylenoiminy na membranie. Wykazano również, że selektywność membran można zwiększyć poprzez zwiększenie odpychania elektrostatycznego pomiędzy powierzchnią membrany a jonami wchodzącymi w skład oczyszczanych roztworów [60].

### 3.1.3. Możliwości aplikacyjne elektrodializy

Jednym z podstawowych zastosowań procesu ED jest odsalanie wód słonych (o średnim stężeniu soli), których zasolenie waha się od 1 do 5  $\text{g/dm}^3$ . Klasyczna ED umożliwia produkcję wody o zasoleniu nie przekraczającym 0,5  $\text{g/dm}^3$  [13]. Elektrodializa jest również stosowana do odzyskiwania chlorku sodu z wody morskiej poprzez zateżnienie wody morskiej (zawierającej około 3% soli) do stężenia soli wynoszącego 20%. Dalsze zateżnienie odbywa się poprzez odparowanie wody [54, 61]. Elektrodializa jest także często wykorzystywana w przemyśle petrochemicznym i chemicznym do odsalania roztworów wodnych

i wodno-organicznych. W sytuacji, kiedy stężenie soli przewyższa  $30 \text{ g/dm}^3$  sam proces odsalania z wykorzystaniem ED pochłania więcej energii niż wynosi całkowite zapotrzebowanie na energię w przypadku RO. W takim przypadku nie można uznać elektrodializy za konkurencyjną metodę w odsalaniu wód morskich w porównaniu z odwróconą osmozą. W przypadku usuwania soli z wód słonawych (zasolenie od  $0,5$  do  $35 \text{ g/dm}^3$ ) RO jest prostsza w prowadzeniu niż ED. Jednakże w przypadku odwróconej osmozy obecność krzemionki i soli odpowiedzialnych za twardość sprawia, że wydajność RO znacznie maleje. W przypadku elektrodializy zjawisko to może być zminimalizowane dzięki zastosowaniu elektrodializy odwracalnej (EDR) (rozdz. 3.1.1.). Elektrodializa może być też stosowana w oczyszczaniu ścieków np. do oczyszczania popłuczyn galwanizerskich czy do oczyszczania ścieków z przemysłu chemicznego. Jest również wykorzystywana w przemyśle spożywczym do produkcji kwasu mlekowego z popłuczyn mleczarskich, odkwaszania soków, odsalania serwatki czy eliminowania winianu potasu z wina [53]. Proces ED ma również zastosowanie w wytwarzaniu mleka o małej zawartości jonów sodowych. W trakcie tego procesu jony  $\text{Na}^+$  są zastępowane jonami  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$ . Kolejnym zastosowaniem ED jest rozdzielanie aminokwasów. Jest to możliwe dzięki wykorzystaniu ich amfoterycznej natury i odmiennych wartości punktów izoelektrycznych. Proces ED ma również zastosowanie we wspomaganie fermentacji (np. przy produkcji kwasu mlekowego, produkcji octu, wytwarzaniu kwasu jabłkowego z fumarowego). Dzięki ED możliwe jest też usunięcie substancji inhibujących proces fermentacji [54].

#### 3.1.4. Graniczna gęstość prądu

W celu zapewnienia możliwie niskich kosztów inwestycyjnych (małej powierzchni membran) proces ED powinien być prowadzony przy możliwie wysokiej gęstości prądu. Istotne jest, by nie była ona większa niż tzw. graniczna gęstość prądu. Po jej przekroczeniu dochodzi do rozkładu wody. Wartość ta w dużej mierze jest zależna od intensywności polaryzacji stężeniowej przy membranie, na którą można wpłynąć zmieniając warunki przepływu [53]. W chwili przekroczenia dopuszczalnej wartości gęstości prądowej ilość jonów soli w roztworze jest niewystarczająca do transportu prądu. W efekcie rozpoczyna się elektroliza wody, a prąd zaczyna być w dużej mierze transportowany przez cząsteczki  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$ . Po przekroczeniu granicznej gęstości prądowej widoczne są takie zjawiska, jak:

- wzrost wartości odczynu koncentratu,
- zwiększenie wartości oporności elektrycznej stosu ED,
- obniżenie sprawności prądowej,
- obniżenie wartości pH diluatu.

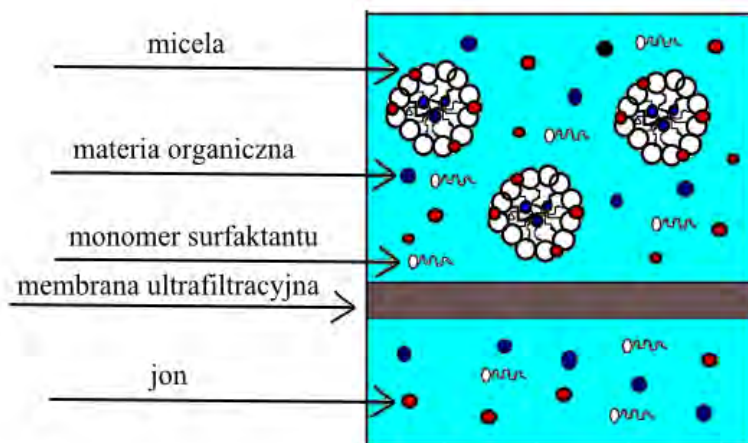
W przypadku elektrodializy pożądana jest taka gęstość prądowa, przy której efektywne odsalanie roztworów zachodzi możliwie najszybciej przy jednocześnie jak najmniejszej powierzchni membran. Na wartość granicznej gęstości prądowej wpływają takie czynniki, jak właściwości membrany i roztworu oraz prędkość przepływu diluatu [62].

## 3.2. Ultrafiltracja micelarna

### 3.2.1. Podstawy procesu ultrafiltracji micelarnej (MEUF)

Ultrafiltracja micelarna (MEUF – *micellar enhanced ultrafiltration*), to technika bazująca na tendencji tworzenia miceli przez surfaktanty, kiedy stężenie przekracza wartość CMC (*critical micellar concentration*) – krytyczne stężenie micelizacji. Ultrafiltracja jest zaliczana do membranowych ciśnieniowych metod rozdziału. Uwzględniając rozmiar separowanych cząstek i cząsteczek, może być umiejscowiona pomiędzy odwróconą osmozą a nanofiltracją. Ciśnienie robocze w trakcie procesu wynosi 0,3–1 MPa. Typowym zastosowaniem ultrafiltracji jest rozdział makrocząsteczek i małych cząsteczkowych rozpuszczonych związków. W procesie UF, aby można było separować poszczególne substancje wymagane jest, by masę cząsteczkową frakcjonowanych związków dzielił przynajmniej jeden rząd wielkości. Pierwszy raz proces MEUF został przeprowadzony przez Dunna i in. w 1980 r. [53, 63–64].

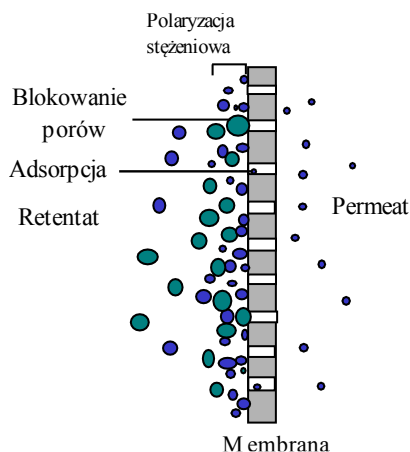
Micelle surfaktantów są to sferyczne agregaty składające się z 50–150 molekuł [65–66]. Składają się z trzech obszarów: rdzenia, warstwy palisadowej i obszaru powierzchniowego. Wewnętrzny rdzeń jest regionem o właściwościach hydrofobowych i może zwiększać rozpuszczalność hydrofobowych molekuł. Rdzeń wewnętrzny utworzony jest z niepolarnych łańcuchów węglowodorowych i ma średnicę 1,5–3,0 nm. Rdzeń jest złożony z czterech pierwszych grup metylenowych węglowodorów, pozostałe grupy stanowią rdzeń wewnętrzny. Zewnętrzna, naładowana warstwa może wchodzić w interakcję z jonami o przeciwnym ładunku i molekułami będącymi dipolami. W przypadku surfaktantów niejonowych obszar powierzchniowy stanowią grupy polarne. W surfaktantach jonowych zewnętrzna warstwa jest utworzona z grup jonowych (wraz z przeciwjonami), które są zwrócone w kierunku fazy wodnej. Utworzone micelle charakteryzują się dużymi rozmiarami. Mają wymiary większe niż pory membran ultrafiltracyjnych, dzięki czemu wraz ze związanymi zanieczyszczeniami mogą być efektywnie usunięte [67–69, 70]. Schemat procesu ultrafiltracji micelarnej przedstawiono na rys. 8.



Rys. 8. Schemat procesu MEUF (na podstawie [71])

Jednym z problemów wiążących się z MEUF jest konieczność używania dużych dawek surfaktantów (większych niż CMC), by proces zachodził efektywnie. To przyczynia się do

polaryzacji stężeniowej, foulingu i przenikanie cząsteczek surfaktantów (monomerów) do permeatu. Jednym ze sposobów wyeliminowania tego problemu jest zastosowanie niejonowych surfaktantów (np. polietoksylatu, fenolu monoalkilowego czy Trytonu X-100). Mogą być one dodawane do surfaktantów anionowych, aby zminimalizować odpychanie pomiędzy anionowymi ładunkami. To prowadzi do obniżenia CMC. W niskich stężeniach surfaktantu znaczenie dla wartości retencji substancji zanieczyszczających ma zjawisko polaryzacji stężeniowej. Negatywnym aspektem jest to, że powstała na powierzchni warstwa polaryzacyjna prowadzi do obniżenia wartości strumienia permeatu [68, 72–73]. Mechanizm polaryzacji stężeniowej w przypadku procesu ultrafiltracji przedstawiono na rys. 9.

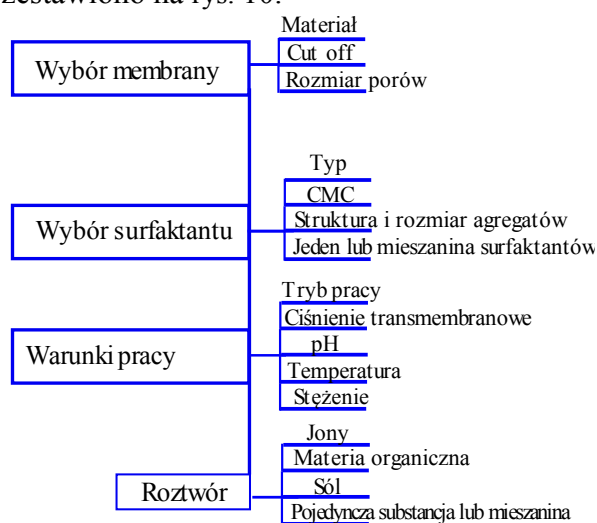


**Rys. 9.** Mechanizm polaryzacji stężeniowej (na podstawie [74])

Podczas procesu UF cząsteczki surfaktantów są zatrzymywane w porach membrany. Substancje powierzchniowo czynne (SPC) mogą być również deponowane na powierzchni membran w efekcie oddziaływań pomiędzy powierzchnią hydrofobową a hydrofilową. SPC są także w stanie modyfikować powierzchnię membrany i wpływać na jej hydrofilowość. To natomiast ma wpływ na wartość strumienia permeatu [75]. W przypadku membran ultrafiltracyjnych fouling może obejmować kilka mechanizmów: adsorpcję, blokowanie porów lub formowanie warstwy żelu na powierzchni membrany. Adsorpcja ma miejsce, kiedy dochodzi do interakcji pomiędzy zanieczyszczeniami a membraną. Jest to rezultatem posiadania przez powierzchnię membrany określonej energii i dążeniem do równowagi termodynamicznej. Zjawisko adsorpcji jest przeważnie obserwowane w przypadku pracy z roztworami zawierającymi kwasy humusowe lub proteiny. Często jest to proces nieodwracalny, co powodowane jest silnym powinowactwem substancji obecnych w roztworze do powierzchni membrany. Cząsteczki tych substancji zawierają szereg różnych grup funkcyjnych, które czynią je częściowo lipofilowymi. To umożliwia uczestniczenie cząsteczek w oddziaływaniach powierzchniowych polegających na oddziaływaniu elektrostatycznym, hydrofobowym czy van der Waalsa. Do blokowania porów dochodzi w wyniku ich częściowego/całkowitego zamknięcia przez koloidy i makrocząsteczki. Zazwyczaj zjawisko to ma miejsce w początkowym etapie filtracji, kiedy powierzchnia membrany jest jeszcze pozbawiona zanieczyszczeń i obecne w roztworze substancje mogą wejść w bezpośrednią interakcję z porami membrany. Placik filtracyjny powstaje na skutek odkładania warstw zanieczyszczeń na powierzchni membrany. Jak wcześniej zauważono,

proceeds to a decrease in permeate flux. On the other side, the formed layer can act as a pre-filter. It allows for the removal of substances that conduct to a large extent to *fouling*. *Foulants* can be divided into four categories: dust, macromolecules, ions and biological substances. The *fouling* phenomenon proceeds more strongly at low pH and during the separation of solutions with a higher ionic strength [76].

Effectiveness of retention and permeate flux is dependent on many factors – characteristics of the membrane, properties of the solution and operating conditions. One should mention here such parameters, as: transmembrane pressure, pH of the solution, ionic strength of the solution, surfactant dose, presence of additives, type of membrane and size of its pores and presence of mineral and non-mineral surfactants [77–78]. Factors influencing the course of the MEUF process are presented in Fig. 10.



**Rys. 10.** Parametry wpływające na przebieg procesu MEUF (na podstawie [79])

The MEUF process is characterized by low energy requirements and high retention. The economic feasibility of the process depends on the possibility of recovering surfactant from the retentate. It has an impact on the operating costs of the process. The MEUF technique can be considered as competitive to the RO process. Reverse osmosis is characterized by very high purification efficiency, but it requires high operating pressure, and membrane permeability is low. The process is also energy-intensive and requires high investment costs. In the case of MEUF application, the transmembrane pressure is lower and membranes with higher permeability [63, 72, 80]. Micellar ultrafiltration can be used for the removal of both organic and inorganic substances such as phenols, aniline, or metal ions ( $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) [64, 69, 80]. MEUF also enables simultaneous removal of hydrophilic and lipophilic components [66]. In the case of multicomponent solutions, ion competition may occur, leading to a weakening of the binding force of ions to micelles [80, 81].

### 3.2.2. Membrany ultrafiltracyjne

Due to the high thermal and mechanical stability of the commonly used polymers for the production of ultrafiltration membranes, polysulfone, octan

celulozy, fluorek poliwinylidenu czy poliakrylonitryl. Oprócz materiałów syntetycznych w ultrafiltracji można także zastosować nieorganiczne membrany spiekane (z tlenku glinu i cyrkonu), szklane, aluminiowe czy też wykonane ze stali szlachetnych bądź włókien węglowych. Z natury powierzchnia membran polimerowych jest hydrofobowa. W efekcie membrany te charakteryzują się wysoką podatnością na fouling. Każdy z materiałów polimerowych cechuje się inną hydrofobowością, stabilnością chemiczną i mechaniczną oraz elastycznością. Jednocześnie membrany nieorganiczne cechuje wysoka odporność termiczna. Ponadto, w odróżnieniu od membran organicznych są one odporne na działanie rozpuszczalników [53, 76, 80]. Rozmiar porów wynosi od 2 do 50 nm [74]. Na ogół membrany UF nie są charakteryzowane rozmiarem porów, a graniczną rozdzielczością (*cut-off*). Generalnie, membrany UF są utworzone z dwóch warstw: cienkiego naskórka (który odpowiada za efektywność separacji) i porowatej warstwy podtrzymującej (odpowiadającej za wytrzymałość mechaniczną membrany). Typowe wartości *cut-off* dla membran ultrafiltracyjnych, to 1–100 kDa [57, 74, 80].

Istotnym parametrem charakteryzującym membrany UF jest ich porowatość. W szczególności istotny jest rozmiar porów, ich kształt oraz rozmieszczenie. Jest to czynnik mający kluczowe znaczenie dla przepuszczalności membrany oraz jej oporu hydraulicznego. Rozmiar porów, wpływa także na spadek strumienia permeatu w trakcie procesu, poprzez efekt adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni membrany i *fouling*. Znaczenie ma także szorstkość membrany. Jej wzrost prowadzi do zwiększenia powierzchni filtracyjnej. Jednocześnie promuje to zjawisko adsorpcji i *foulingu*. Niezwykle istotna jest również wartość strumienia permeatu uzyskana dla czystej wody. Jest to miara wydajności hydraulicznej membrany (przepuszczalności). Następnym znaczącym parametrem jest hydrofobowość membrany, która ma wpływ na zjawisko *foulingu* – wykazano, że membrany bardziej hydrofobowe są bardziej podatne na blokowanie. W wyniku tego zjawiska dochodzi do wytworzenia na powierzchni membran tzw. placka filtracyjnego. Z jednej strony ma on negatywny wpływ na właściwości hydrauliczne membran, z drugiej zaś strony, działa na zasadzie filtru wstępnego, który separuje cząsteczki cechujące się wysokim potencjałem foulingującym [74, 76].

Membrany wykonane z polisulfonu (PS) i polietersulfonu (PES) cechuje duża sztywność i stabilność chemiczna. Zawdzięczają to swojej strukturze polimerowej składającej się z pierścieni fenylenowych połączonych grupami siarczanowymi. Membrany te wykazują wysoką odporność na alkalia. Mogą pracować w temperaturze do 75 °C i w zakresie pH 1–13. Są natomiast podatne na działanie substancji utleniających takich, jak chlor czy nadtlenek wodoru. Maksymalne stężenie chloru nie może być wyższe niż 200 mg/dm<sup>3</sup> w przypadku krótkoterminowego użytkowania membran. W trakcie użytkowania membran przez długi okres czasu zawartość chloru nie może być wyższa niż 50 mg/dm<sup>3</sup>. Membrany wykonane z poli(fluorku winylidenu) (PVDF) wykazują jeszcze większą stabilność niż te wykonane z PS i PES. Mogą być wielokrotnie poddawane autoklawowaniu. Z tego powodu mogą być wykorzystywane w produkcji żywności i farmaceutyków. Membrany celulozowe są naturalnie hydrofilowe. Cechują się małym powinowactwem do protein. Ich wadą jest ograniczony zakres pH, przy którym można je stosować [76].

Nawet małe zmiany w składzie chemicznym polimerowej bazy, dodatek domieszek, specyficzne sposoby wylewania membran i wszelkie modyfikacje mogą powodować znaczące zmiany w ich wytrzymałości chemicznej i mechanicznej [76].

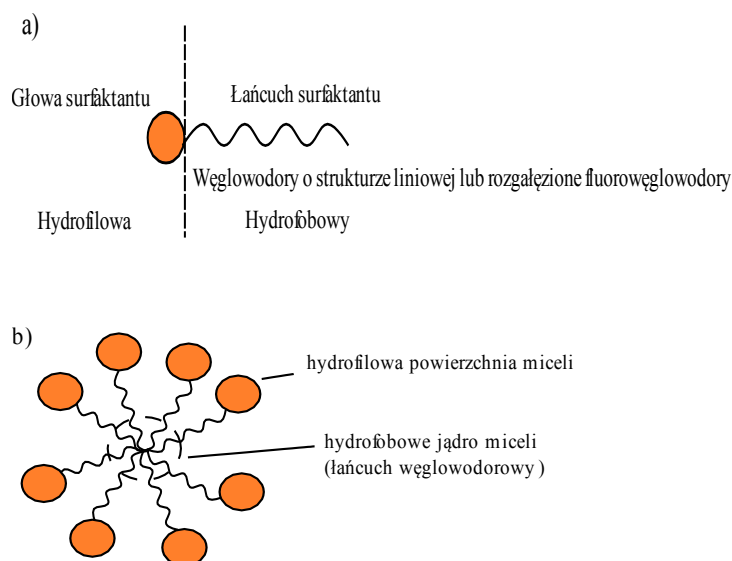
Parametry charakteryzujące membrany ultrafiltracyjne można podzielić na dwie grupy [74]:

- a) związane z ich strukturą, m.in.:
  - rozmieszczenie i rozmiar porów,
  - kształt porów,
  - porowatość,
  - grubość,
  - szorstkość,
  - pole powierzchni.
- b) związane z charakterystyką pracy, m.in.:
  - strumień permeatu,
  - hydrofobowość,
  - wartość retencji.

### 3.2.3. Surfaktanty

Surfaktanty zamiennie są określane substancjami powierzchniowo czynnymi (SPC). Cząsteczka surfaktantów zbudowana jest z dwóch części. Pierwszą z nich jest polarna głowa zawierająca heteroatomy takie jak O, P, S czy N, które są zawarte w grupach funkcyjnych nazywanych alkoholi, tioli, estrów, kwasów, siarczanów, fosforanów, amin czy amidów. Drugą znaczącą część cząsteczki surfaktantu stanowi apolarna część, złożona z łańcuchów węglowodorowych typu alkilowego lub benzoalkilowego. Wewnętrzna, hydrofobowa część miceli ma oleistą strukturę [82].

Schemat budowy surfaktantu i miceli przedstawiono na rys. 11.



**Rys. 11.** Schemat budowy a) monomeru surfaktantu i b) miceli surfaktantu (na podstawie [71])

W roztworach o niskim stężeniu SPC, cząsteczki (monomery) SPC są adsorbowane na granicy powierzchni woda/powietrze. Jest to spowodowane wysokim napięciem powierzchniowym wody, które jest powodowane silnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi w wodzie (ich źródłem są wiązania wodorowe) [82].

Na podstawie wartości ładunku wyszczególnia się następujące typy surfaktantów [75, 79]:

- anionowe,
- kationowe,
- amfoteryczne,
- niejonowe.

Ponadto, ze względu na pochodzenie surfaktanty można podzielić na [83]:

- syntetyczne,
- pochodzenia naturalnego (biosurfaktanty).

Biosurfaktanty są produkowane na drodze mikrobiologicznej przez bakterie, grzyby oraz drożdże. W porównaniu z syntetycznymi SPC posiadają zalety, takie jak: niska toksyczność, wysoki stopień biodegradowalności, a także działają mniej drażniąco na skórę. Ze względu na małą toksyczność przenikanie biosurfaktantów przez membrany do permeatu nie jest tak uciążliwe, jak w przypadku procesu MEUF z wykorzystaniem syntetycznych SPC. Charakterystyka biosurfaktantów nie zmienia się znacząco w ekstremalnych warunkach temperatury i zasolenia. Zaletą jest również możliwość stosowania biosurfaktantów w szerokim zakresie temperatur, pH oraz ciśnienia. W zależności od struktury chemicznej biosurfaktanty mogą być podzielone na estry cukrów, estry polisacharydów, proteiny oraz estry fosfolipidów. Są stosowane na szeroką skalę w przemyśle petrochemicznym. Mają zastosowanie w emulsyfikacji, wytwarzaniu piany oraz jako środki antystatyczne. Biosurfaktanty są również stosowane w wytwarzaniu kosmetyków, żywności czy odzieży [83–84].

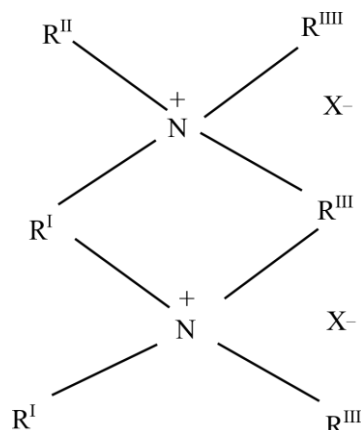
Wykazano, że surfaktanty kationowe mają większy wpływ na polepszenie przepuszczalności membran UF i RO niż ma to miejsce w przypadku wykorzystania surfaktantów anionowych [75].

Surfaktanty anionowe są wykorzystywane do usuwania kationów, np.  $\text{Ca}^{2+}$  czy  $\text{Mg}^{2+}$ . Po rozpuszczeniu wytwarzają ujemnie naładowane grupy powierzchniowe. Najczęściej spotykane grupy funkcyjne w strukturze anionowych SPC to: karboksylowe, siarczanowe, sulfonowe, estrowe i fosforanowe. Ten typ surfaktantów był opracowany najwcześniej. Są produkowane w największej ilości (około 50% światowej produkcji surfaktantów), a także na rynku dostępnych jest ich najwięcej rodzajów. Mogą być stosowane na szeroką skalę jako detergenty, środki spieniające, emulgatory, środki antystatyczne czy dyspersanty [75, 84, 85].

Po umieszczeniu kationowych surfaktantów w roztworze wodnym dochodzi do wytworzenia dodatnio naładowanych rdzeni ze względu na obecność elektrofilowych grup. Tego typu surfaktanty są czułe na zmiany pH i zawartość elektrolitu w roztworze. Wykazują także silną adsorpcję do powierzchni stałych. Substancje hydrofobowe mogą być bezpośrednio lub pośrednio przyłączone do czwartorzędowych grup amonowych, protonowanych grup aminowych lub do heterocyklicznej podstawy. Jednym z surfaktantów kationowych, który może być zastosowany do usuwania zanieczyszczeń anionowych jest chlorek



cetylopirydyniowy (CPC). Najczęściej wykorzystywane surfaktanty kationowe bazują na czwartorzędowych grupach amonowych. Ich ogólną strukturę pokazano na rys. 12.



**Rys. 12.** Ogólna struktura surfaktantów kationowych (na podstawie [80])

Surfaktanty kationowe są stosowane do usuwania anionów, np.  $\text{ClO}_4^-$ . Nie dowiedziono czy obecność surfaktantów kationowych może w jakiś sposób zwiększać efektywność usuwania kationów. SPC kationowe wykazują dużą aktywność w medium o charakterze kwasowym. W środowisku alkalicznym wykazują tendencję do strącania i ich aktywność ulega obniżeniu. Ze względu na strukturę łańcucha surfaktanty kationowe mogą być sklasyfikowane jako: surfaktanty z otwartym łańcuchem i SPC z łańcuchem zawierającym grupy heterocykliczne. Są wykorzystywane do sterylizacji, usuwania rdzy czy we flotacji minerałów. Jednakże należy zwrócić uwagę, iż są one droższe w porównaniu z surfaktantami anionowymi. Jest to spowodowane koniecznością zastosowania wysokiego ciśnienia wymaganego do ich uwodornienia w trakcie syntezy. Wykorzystywane są tylko wtedy, kiedy nie ma możliwości aplikacji ich tańszego zamiennika. Mają zastosowanie w charakterze bakteriocydów lub do adsorbowania ujemnie naładowanych cząsteczek [75, 84–85].

Surfaktanty o charakterze amfoterycznym są w stanie wiązać zarówno kationy, jak i aniony. W zależności od odczynu roztworu mogą działać jak surfaktanty kationowe (w środowisku kwasowym), anionowe (przy odczynie zasadowym) lub niejonowe. Są łatwo rozpuszczalne i efektywnie działają przy wyższych stężeniach elektrolitów, a także w szerokim zakresie pH. Można je skategoryzować na: imidazoliny, betainy, lecytyny oraz aminy o charakterze kwasowym. Charakteryzują się także niską toksycznością. Są łagodne dla skóry i cechują się wysokim stopniem biodegradowalności. Wchodzą w skład żeli i środków higieny osobistej – żeli pod prysznic, szamponów, kremów. Mogą być również stosowane jako zmiękczacze i środki antystatyczne [84–85].

Surfaktanty niejonowe nie posiadają natomiast ładunku. Są stosowane do usuwania oleistych zanieczyszczeń. Stanowią około 45% całkowitej przemysłowej produkcji surfaktantów. Większość z nich występuje w formie płynnej lub zawiesiny. Cechują się różnorodnymi właściwościami fizykochemicznymi. Ich zaletą jest wysoka tolerancja na podwyższoną twardość wody. Są łatwo rozpuszczalne w zimnej wodzie i posiadają niską wartość CMC. Wraz z podwyższeniem temperatury wody ich rozpuszczalność maleje. W największej ilości produkowane są surfaktanty anionowe, natomiast wielkość produkcji

surfaktantów niejonowych znajduje się na drugim miejscu. Są stosowane w produkcji odzieży, papieru, żywności, szkła, włókien, lekarstw, pestycydów oraz barwników [71, 73–85].

W przypadku, kiedy w wodzie obecne są zarówno surfaktanty kationowe i anionowe tworzy się tzw. mieszanina katanionowa. Mieszanina obu rodzajów surfaktantów jest w stanie samoistnie się organizować w struktury takie, jak: micle, pęcherzyki, lamele, kolumny czy sześciennie mezofazy. Rodzaj utworzonej struktury jest zależny od oddziaływań wewnątrz- i zewnątrzcząsteczkowych [86].

Problemem jest odprowadzanie ścieków zawierających surfaktanty do odbiorników wodnych. Wysokie stężenia surfaktantów powodują nadmierny wzrost glonów i mikroorganizmów, co skutkuje obniżeniem produktywności zbiorników wodnych. Jest to spowodowane tym, że surfaktanty mogą wpływać na zwiększenie przepuszczalności błony komórkowej, co z kolei prowadzi do jej stopniowej dezintegracji. Z upływem czasu ilość zakumulowanych surfaktantów w organizmie rośnie. Struktura chemiczna surfaktantu wpływa na jego toksyczność w następujący sposób [84]:

- im większa hydrofobowość, tym większa toksyczność surfaktantu,
- im większa ilość grup etoksylowych, tym większa toksyczność SPC,
- toksyczność niejonowych SPC jest niższa niż anionowych SPC.

W przypadku zwierząt surfaktanty przedostają się do ich organizmu drogą pokarmową lub przez powłoki skórne. Przy dużych stężeniach SPC mogą się one przedostać do nerek, krwi, skrzel, woreczka żółciowego oraz wątroby. Ryby bardzo łatwo absorbują surfaktanty przez powierzchnię ciała i skrzel. Następnie krwioobiegami SPC trafiają do tkanek i organów. Człowiek spożywa zanieczyszczone ryby, co skutkuje inhibitowaniem pracy niektórych enzymów. Efektem jest obniżona odporność organizmu ludzkiego. Wpływ działania surfaktantów na organizm ludzki można sklasyfikować jako oddziałujące na skórę i na ciało. Długa ekspozycja na ich działanie może prowadzić do podrażnienia skóry, a nawet jej zniszczenia. Po wnikięciu SPC do wnętrza organizmu dochodzi do uszkodzenia aktywności enzymatycznej. To natomiast wpływa na większość procesów fizjologicznych. Największą toksycznością charakteryzują się surfaktanty kationowe, najniższą zaś niejonowe. Toksyczność surfaktantów anionowych plasuje się pośrodku [84].

Odprowadzenie do odbiornika wodnego ścieków o stężeniu surfaktantów większym niż  $0,1 \text{ mg/dm}^3$  może skutkować tworzeniem się piany. Pojawiające się bąbelki tworzą warstwę izolacyjną, co może prowadzić do osłabienia wymiany gazowej pomiędzy atmosferą a zbiornikiem wodnym. Skutkuje to zmniejszeniem zawartości tlenu rozpuszczonego. Wiele mikroorganizmów obumiera z powodu niedotlenienia. Zatrucie surfaktantami może również prowadzić do wymierania mikroorganizmów, co będzie inhibitowało rozkład innych toksycznych substancji. Powyżej krytycznego stężenia micelizacji napięcie powierzchniowe wody znacznie się obniża. W efekcie dochodzi do zwiększenia stężenia rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych zanieczyszczeń w wodzie. Ponadto, większość detergentów zawiera w swoim składzie fosforany będące związkami biogennymi, co dodatkowo przyczynia się do eutrofizacji zbiorników wodnych. Obecność SPC także ma negatywny wpływ na proces oczyszczania ścieków w oczyszczalniach ścieków. SPC wpływają niekorzystnie na proces napowietrzania, sedymentacji czy nityfikacji. Ponadto, promują emulsyfikację i dyspersję

nierozpuszczalnych w wodzie olejów i polichlorowanych związków organicznych. To natomiast ma negatywny wpływ na skuteczność ich usuwania [84].

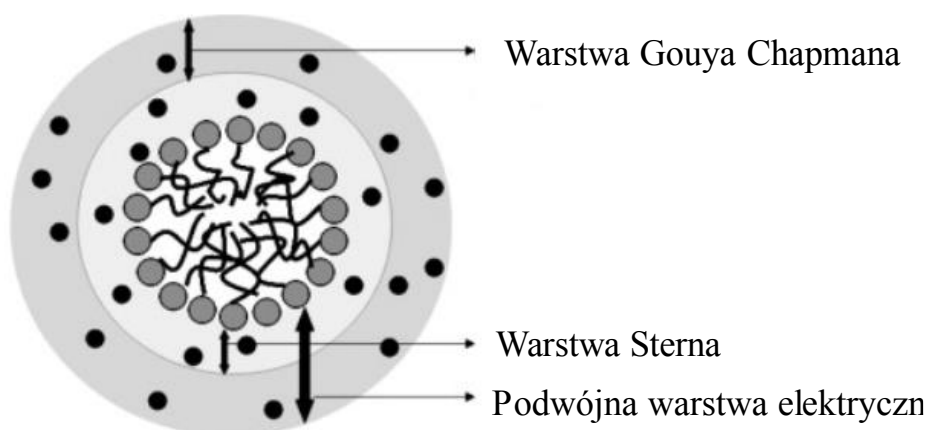
Istotnym aspektem procesu MEUF jest odzyskiwanie surfaktantu z retentatu. Ma to znaczenie zarówno ekologiczne (unikanie wtórnego zanieczyszczenia) i ekonomiczne (ponowne wykorzystanie surfaktantu). W przypadku roztworów zawierających metale, kluczowym czynnikiem jest separacja miceli od jonów metalu. W przypadku SDS można zastosować przeciwjon (np.  $\text{Ca}^{2+}$ ) w lekkim nadmiarze stechiometrycznym [87].

#### 3.2.4. Wyznaczanie CMC

Na wartość krytycznego stężenia micelizacji wpływają różne czynniki. Wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego SPC wartość CMC maleje. W przypadku surfaktantów niejonowych wartość CMC jest znacznie niższa niż dla surfaktantów jonowych. Także wartościowość przeciwjonów wpływ na wartość CMC (np. przeciwjony organiczne prowadzą do obniżenia CMC). Wprowadzenie grup aromatycznych, podwójnych wiązań i rozgałęzień do hydrofobowej części SPC skutkuje znacznym zwiększeniem wartości CMC. Jednocześnie obecność elektrolitu w roztworze prowadzi do obniżenia wartości krytycznego stężenia micelizacji [70].

Jedną z metod wyznaczenia CMC jest pomiar napięcia powierzchniowego. Woda charakteryzuje się wysokim napięciem powierzchniowym ( $\gamma = 72 \text{ N/m}$ ). Ze względu na preferencyjną adsorpcję molekuł SPC, monomery surfaktantów wpływają na osłabienie wiązań wodorowych na granicy roztworu i powietrza. To prowadzi do obniżenia napięcia powierzchniowego do momentu aż granica powierzchni woda/powietrze zostanie nasycona amfifilami. Po przekroczeniu punktu nasycenia dochodzi do samoorganizacji surfaktantów w struktury zwane micelami. Profil napięcia powierzchniowego (zazwyczaj  $\gamma$  w funkcji  $\log S_{\text{anal}}$  (stężenie surfaktantu) ma tendencję spadkową do momentu nasycenia, zaś po osiągnięciu nasycenia pozostaje niezmienny. Punkt przegięcia jest traktowany jako etap, kiedy dochodzi do procesu micelizacji [82].

Kolejną z metod, która może być wykorzystana do określenia wartości CMC jest konduktometria. Surfaktanty jonowe (poniżej wartości CMC) zachowują się jak silne elektrolity i ulegają całkowitej dysocjacji. Obecne w roztworze jony przyczyniają się do transportu prądu elektrycznego w roztworze mierzonego jako właściwa przewodność ( $\kappa$ ) lub przewodność równoważnikowa ( $\Lambda$ ). Powyżej stężenia micelizacji pewna frakcja przeciwjonów zagęszcza się na powierzchni faz w warstwie Sterna (rys. 13) w wyniku przyciągania elektrostatycznego. W konsekwencji ilość nośników ładunków maleje, co powoduje zmniejszenie przewodności roztworu, pomimo zwiększenia stężenia surfaktantów. W celu wyznaczenia CMC konieczne jest sporządzenie wykresu zależności przewodności roztworów o różnych stężeniach surfaktantów. Na wykresie widoczne są dwa obszary – pre-micelarny (przewodność wzrasta wraz ze zwiększeniem stężenia surfaktantów) i post-micelarny (ze względu na tworzenie micel przewodność roztworu maleje ze wzrostem stężenia surfaktantu lub zwiększa się w mniejszym stopniu). W efekcie na profilu uwzględniającym przewodność obserwuje się znaczne przegięcie w punkcie, w którym dochodzi do samoorganizowania się amfifili [82].



**Rys. 13.** Schemat struktury miceli przedstawiający podwójną warstwę elektryczną (na podstawie [82])

Krytyczne stężenie micelizacji może być również oznaczone za pomocą technik spektroskopowych. W przypadku barwników organicznych obserwuje się znaczącą zmianę ich absorpcji lub fluorescencji pod wpływem czynników zewnętrznych. Wybór barwnika ma znaczenie w przypadku oznaczania wartości CMC. Zazwyczaj w tym celu wybiera się barwniki nierozpuszczalne w wodzie. Powszechnie stosowanym związkiem jest piren, którego widmo fluorescencyjne ma postać pasm wibracyjnych. W obecności miceli i innych makromolekuł piren jest preferencyjnie solubilizowany w wewnętrznym hydrofobowym regionie tych agregatów. Standardowo, w trakcie testów stężenie amfifil waha się od wartości poniżej CMC do wartości powyżej. W przypadku wartości poniżej CMC micelle nie są utworzone [82].

Potencjometria również może być wykorzystywana w celu określenia wartości CMC. W tej metodzie wykorzystuje się elektrody jonoselektywne (np. bromkowa, sodowa lub niekomercyjna elektroda selektywna wobec organicznej części miceli lub elektrody selektywne wobec całej struktury miceli). Wartość CMC jest wskazywana przez brak ciągłości pomiędzy potencjałem elektrody a stężeniem związków formujących micelle [88].

Kolejną z metod jest woltamperometria. Oparta jest ona na zjawisku zmiany współczynnika dyfuzji przez formowanie miceli w roztworze o określonej elektroaktywności. To natomiast prowadzi do zmiany wartości prądu granicznego. Jest to pośrednia metoda oznaczania wartości CMC i wymaga zastosowania sondy. Wartość CMC odczytuje się analizując zmianę nachylenia krzywej lub brak ciągłości na krzywej przedstawiającej wartość prądu granicznego w funkcji stężenia składników formujących micelle [88].

Elektroforeza także może być wykorzystana do wyznaczenia wartości CMC na podstawie:

- I) krzywej przedstawiającej zależność współczynnika wydajności reakcji ( $\kappa'$ ) w funkcji stężenia związków formujących micelle. Wartość CMC otrzymuje się ekstrapolując do wartości stężenia dla  $\kappa'=0$ ,
- II) zależności potencjału dzeta od stężenia związku formującego micelle [88].

Wpływ temperatury na wartość CMC nie jest jednoznaczny. W przypadku surfaktantów jonowych, podwyższenie temperatury do pewnego momentu prowadzi do obniżenia

krytycznego stężenia micelizacji. Jednakże po osiągnięciu pewnej wartości zaczyna wzrastać. Również obecność soli mineralnej ma wpływ na wartość CMC. Zazwyczaj grupy funkcyjne wchodzące w skład głowy surfaktantu przyczyniają się do wzajemnego odpychania cząsteczek. To utrudnia ich agregację. W obecności soli mineralnej siła wzajemnego odpychania elektrostatycznego ulega osłabieniu. Jest to spowodowane elektrostatycznym efektem osłaniającym. W rezultacie cząsteczki SPC są w stanie agregować przy niższej wartości CMC [85].

### 3.2.5. Przykłady zastosowań MEUF

Klasyczny proces UF ma zastosowanie w takich obszarach, jak: obróbka metali (np. regeneracja kąpeli odłuszczejących), przemysł farmaceutyczny (oczyszczanie antybiotyków), przemysł spożywczy (klarowanie wina, zatężanie i oczyszczanie serwatki), ochrona środowiska (oczyszczanie wód ze składowisk odpadów – przy współudziale oczyszczania biologicznego). Proces ultrafiltracji micelarnej może mieć zastosowanie w usuwaniu wielowartościowych jonów. W tej grupie szczególnie rozpowszechnione są metale ciężkie. Wytworzone przez surfaktanty micelle charakteryzują się wysokim ładunkiem powierzchniowym i są w stanie efektywnie wiązać przeciwjony. Jony wielowartościowe są efektywniej wiązane niż jednowartościowe. Ponadto, im wyższy stopień utlenienia jonu tym silniej będzie wiązany [53, 89].

Proces MEUF może być wykorzystywany do oczyszczania roztworów wieloskładnikowych. Przeprowadzono badania [90] dotyczące jednoczesnego usuwania jonów miedzi i beta-naftolu. W charakterze SPC zastosowano SDS i CPC. Stężenie SDS w trakcie badań było równe  $25 \text{ g/m}^3$ . Jony  $\text{Cu}^{2+}$  zostały usunięte z 89–93% skutecznością. Stężenie organicznego beta-naftalenu zostało obniżone o 82–84%.

Aryanti i in. [91] wykazali przydatność ultrafiltracji micelarnej do usuwania barwników z roztworów wodnych. W badaniach wykorzystano syntetyczne ścieki zawierające mieszaninę barwników – żółć remazolową/czerń B/błękit turkusowy, a jako surfaktant zastosowano chlorek cetylopirydyniowy. Stężenie barwników zostało obniżone o 96%.

Geanta i in. [92] prowadzili badania nad odzyskaniem kwasu cytrynowego i mlekowego przy wykorzystaniu techniki MEUF. Doświadczenia prowadzono stosując syntetyczne roztwory i melasę buraczaną (wstępnie oczyszczoną na węglu aktywnym). W badaniach wykorzystano anionowy surfaktant dodecylosiarczan sodowy (SDS). Podczas procesu MEUF z syntetycznymi roztworami stopień odzyskania kwasu cytrynowego wynosił 54,5%, zaś kwasu mlekowego – 99,55%. Separacja kwasu cytrynowego i mlekowego z melasy buraczanej dochodziła odpowiednio do 81,3 i 96,32%.

Exall i in. [93] zastosowali ultrafiltrację micelarną do usuwania antybiotyków sulfonamidowych. W badaniach wykorzystano kationowy surfaktant CTAB. Oczyszczane roztwory zawierały sulfaguanidynę (SG), sulfatiazol (ST) oraz sulfamerazynę (SMR). Stężenie każdego ze związków wynosiło  $500 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ . Przeprowadzono także doświadczenia na próbkach ścieków pobranych z oczyszczalni ścieków w rejonie Ontario, które sztucznie wzbogacano mieszką sulfonamidów. Dla procesu UF stopień retencji SG i ST z syntetycznych roztworów wynosił odpowiednio 9 i 10%. Zastosowanie MEUF zwiększyło

skuteczność usuwania SG do 20%, natomiast ST do 85%. W trakcie doświadczeń ze ściekami pobranymi z oczyszczalni ścieków zaobserwowano podobną tendencję. Stopień retencji SG zwiększył się z 7% (badania z UF) do 25% (doświadczenia z MEUF). Dla ST skuteczność usuwania wzrosła z 9 do 100% oraz z 22 do 92% w przypadku SMR.

Samper i in. [94] zastosowali proces ultrafiltracji micelarnej do usunięcia jonów  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  oraz  $\text{Zn}^{2+}$ . Jako środki powierzchniowo czynne zastosowali SDS oraz liniowy sulfonian alkilobenzenu (LAS). Zaobserwowali, że w większości przypadków retencja jonów metali wynosiła około 90%. Wyjątkiem był nikiel. W trakcie badań z LAS stężenie jonów niklu obniżono o 55% i o 70% w procesie z SDS.

## 4. Metody usuwania fluorków z roztworów wodnych

Jony fluorkowe mogą być usunięte ze środowiska wodnego dzięki zastosowaniu różnych metod. Można tu wyróżnić konwencjonalne techniki takie, jak: adsorpcja, strącanie chemiczne, wymiana jonowa a także bardziej zaawansowane procesy membranowe (NF, RO czy ED). W Tabeli 6 przedstawiono przykładowe metody wraz z możliwościami ich zastosowania.

**Tabela 6.** Metody usuwania fluorków i ich zalecane wykorzystanie [95]

Metoda	Zalecane zastosowanie					
	Cele domowe + niskie koszty	Cele komunalne + niskie koszty	Cele domowe + wysoki stopień usunięcia fluorków	Cele komunalne + wysoki stopień usunięcia fluorków	Cele domowe + woda słonawa	Cele komunalne + woda słonawa
Adsorpcja na aktywowanym tlenku glinu	Yellow	Yellow	Green	Green	Red	Red
Wymiana jonowa	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Red	Red
Odwrócona osmoza	Red	Red	Green	Green	Green	Green
Elektrodializa	Red	Red	Red	Green	Red	Green
Strącanie chemiczne	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Red	Red

Yellow	Metoda średnio zalecana	Red	Metoda jest nieodpowiednia	Green	Metoda najbardziej odpowiednia
--------	-------------------------	-----	----------------------------	-------	--------------------------------

Adsorpcja, strącanie chemiczne i wymiana jonowa, to metody, które cechują się niskimi kosztami. W przypadku, gdy pożądanym jest wysoki stopień eliminacji fluorków zaleca się stosowanie odwrotnej osmozy, adsorpcji na aktywowanym tlenku glinu czy też elektrodializy. Do usuwania fluorków z wód słonawych zalecana jest jedynie odwrotna osmoza i elektrodializa.

### 4.1. Fizyczno-chemiczne metody usuwania fluorków z roztworów wodnych

#### 4.1.1. Adsorpcja

Jedną z efektywnych i stosunkowo tanich metod defluoryzacji jest adsorpcja. W teorii na proces adsorpcji składają się trzy zasadnicze etapy [96]:

- I) dyfuzja lub transport fluorków do zewnętrznej powierzchni adsorbentu (zewnętrzny transport masy),
- II) zaadsorbowanie fluorków na powierzchni ziaren adsorbentu,
- III) prawdopodobna wymiana jonów fluorkowych z elementami strukturalnymi wewnątrz ziaren adsorbentu lub (w przypadku materiałów porowatych) transport fluorków do ich wewnętrznej powierzchni.

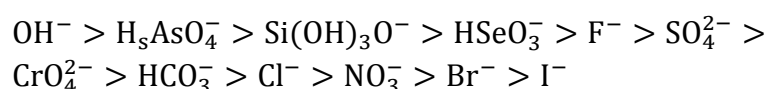
Poniziej przedstawiono i opisano adsorbenty, które mogą mieć zastosowanie w defluoryzacji roztworów wodnych.

#### 4.1.1.1. Tlenek glinu

W celu uzyskania wysokiej efektywności adsorpcji z wykorzystaniem tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) konieczna jest jego wcześniejsza aktywacja. Przeważnie w tym celu prowadzi się pirolizę gibbsytu (lub materiałów bazujących na nim) lub  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [96].

Shimelis i in. [97] przeprowadzili doświadczenia, których celem była ocena znaczenia aktywacji tlenku glinu w usuwaniu fluorków. Przeprowadzili proces adsorpcji wykorzystując uwodniony tlenek glinu aktywowany termicznie i bez aktywacji. Sprawdzano wpływ takich parametrów, jak: czas kontaktu, dawka adsorbentu, pH, stężenie fluorków oraz aktywacja termiczna. Stwierdzono, że wzrost temperatury aktywacji do 200 °C miał pozytywny wpływ na skuteczność usuwania fluorków. Aktywacja w wyższej temperaturze (powyżej 200 °C) prowadziła do obniżenia efektywności procesu. W trakcie badań nad wpływem pH zaobserwowano, że oba rodzaje adsorbentów pozwoliły uzyskać wysoki stopień usunięcia fluorków w zakresie pH 4,0–9,0. Zdolność sorpcyjna wynosiła odpowiednio 23,7 mg F<sup>-</sup>/g i 7,0 mg F<sup>-</sup>/g odpowiednio dla adsorbentu aktywowanego termicznie i bez wstępnej aktywacji.

Johnston i in. [98] zaobserwowali, że szereg selektywności adsorpcji anionów na aktywowanym tlenku glinu w zakresie pH 5,5–5,8 kształtował się następująco:



#### 4.1.1.2. Mezoporowaty tlenek glinu wzbogacony tlenkiem wapnia

Dayananda i in. [99] w charakterze adsorbentu zastosowali tlenek glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wzbogacony tlenkiem wapnia (CaO). Stosowano adsorbenty zmieszane w różnych procentach wagowych – udział CaO wynosił 5, 10, 15, 20 i 30%. Początkowe stężenie fluorków w roztworze wynosiło 30 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Dawkę adsorbentu ustalono na poziomie 3 mg/dm<sup>3</sup>. Czysty tlenek glinu zaadsorbował 28% fluorków. Zastosowanie tlenku glinu zaprawionego tlenkiem wapnia (w którym CaO stanowiło 20% wagowych adsorbentu – roboczo określony  $\text{CaO}20@\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pozwoliło obniżyć stężenie fluorków o 90%. Natomiast, kiedy tlenek wapnia stanowił tylko 5% wagowych usunięto zaledwie 13% jonów fluorkowych. Przeprowadzono także badania z roztworami o stężeniu 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Czysty tlenek glinu usunął 56% jonów F<sup>-</sup>. Natomiast  $\text{CaO}20@\text{Al}_2\text{O}_3$  obniżył ich stężenie o 90%, podobnie jak w przypadku stężenia fluorków 30 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>.

#### 4.1.1.3. Tlenek glinu pokryty dwutlenkiem manganu

Maliyekkal i in. [100] przeprowadzili badania z tlenkiem glinu pokrytym dwutlenkiem manganu ( $\text{MnO}_2$ ) i wykazali, że możliwe było obniżenie stężenia fluorków poniżej



dopuszczalnego poziomu  $1,5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . Nowy adsorbent działał szybciej niż aktywowany tlenek glinu i wykazywał większą pojemność sorpcyjną ( $2,85 \text{ mg F}^-/\text{g}$  w stosunku do  $1,08 \text{ mg F}^-/\text{g}$  dla tlenku glinu).

#### 4.1.1.4. Gleby

Przeprowadzono badania [101] z wykorzystaniem gleb pobranych z Etiopii. Przebadano pięć próbek gleb wydobytych z rejonu Addis Abeba. Stężenie fluorków w trakcie badań zostało obniżone z 15 do  $1 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ .

#### 4.1.1.5. Alotropy węgla

Do usunięcia fluorków po odpowiedniej modyfikacji, można również zastosować alotropy węgla – grafit i fulereny [96]

Yan-Hui Li i in. [102] zastosowali do usuwania fluorków zorientowane nanorurki węglowe. Wytworzyli je poprzez katalityczny rozkład ksyłenu z wykorzystaniem ferrocenu jako katalizatora. Materiał był zdolny zaadsorbować  $4,5 \text{ mg F}^-/\text{g}$ . Stężenie fluorków w roztworze wynosiło  $15 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ , a odczyn był równy 7. Stwierdzono, że obniżenie odczynu roztworu przyczyniło się do zwiększania dodatniego ładunku powierzchniowego adsorbentu.

Ramos i in. [103] badali zastosowanie klasycznego węgla aktywowanego i impregnowanego tlenkiem glinu do usuwania fluorków. Impregnowany węgiel przygotowano poprzez mieszanie z azotanem glinu w stałym pH. Proces poprzedzała kalcynacja w strumieniu azotu w temperaturze  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Węgiel poddany kalcynacji wykazywał 3–5 razy większą wydajność adsorpcji niż węgiel nie poddany modyfikacji. Stwierdzono też, że zwiększanie temperatury kalcynacji w zakresie  $300\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$  prowadziło do pogorszenia efektywności adsorpcji.

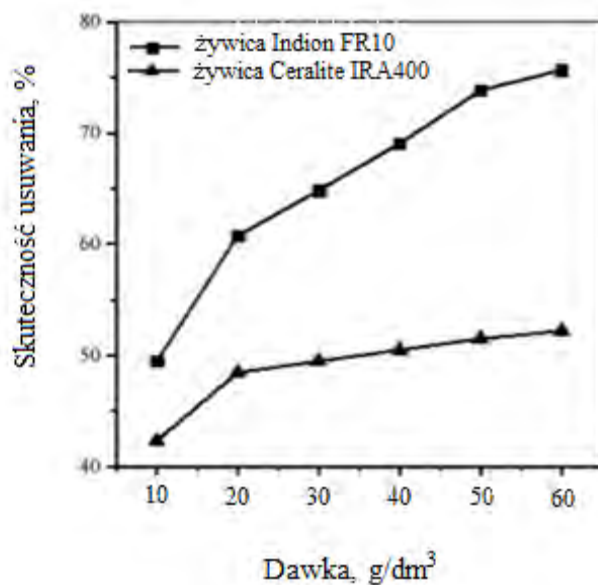
#### 4.1.1.6. Dwuskładnikowy adsorbent: tlenek glinu – tlenek cyrkonu

Wykonano badania [104], które wykazały, że w charakterze adsorbentu fluorków można wykorzystać także adsorbent złożony z dwóch tlenków: tlenku glinu i tlenku cyrkonu ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ). Jednym z badanych aspektów był wpływ temperatury kalcynacji adsorbentu na jego pojemność sorpcyjną. Zauważono wzrost pojemności sorpcyjnej z  $41,27$  do  $45,67 \text{ mg/g}$  po zwiększeniu temperatury kalcynacji z  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  do  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ . Jednak w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  stwierdzono znaczny spadek skuteczności adsorbentu do  $14,43 \text{ mg/g}$ . Istotnym parametrem mającym wpływ na proces adsorpcji była wartość pH. Wykazano, że zwiększenie odczynu z 2 do 9 prowadziło do znacznego obniżenia pojemności sorpcyjnej z  $46,38$  do  $19,8 \text{ mg/g}$ . Tłumaczono to zmianą potencjału zeta z wartości dodatniej przy pH 2–2,6 do ujemnej przy wzroście odczynu  $>2,6$ . Sprawdzone również wpływ początkowego stężenia fluorków na efektywność adsorpcji. Pracowano z roztworami, których stężenie wahało się od 50 do  $150 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . Zwiększając stężenie roztworu do  $120 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  zaobserwowano wzrost skuteczności adsorpcji. Po przekroczeniu tej wartości stężenia, efektywność działania  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  zmalała, co było związane z wyczerpaniem się miejsc aktywnych adsorbentu.

#### 4.1.2. Wymiana jonowa

Zawartość jonów fluorkowych w roztworach wodnych może być obniżona również w procesie wymiany jonowej. Bhatt i in. [105] zbadali przydatność różnych żywic – Purolite S940, Purolite S950 oraz Duolite ES467 w usuwaniu fluorków. Stężenie  $F^-$  w oczyszczanych roztworach wynosiło 10, 20, 30, 40 oraz 50  $mg F^-/dm^3$ . Ilość zaadsorbowanych fluorków w przeliczeniu na masę żywicy wynosiła od 4,80 do 12,17  $mg F^-/g$  (w przypadku Purolite S940). Wartości te wynosiły 4,27–6,02  $mg F^-/g$  i 0,46–1,73  $mg F^-/g$  odpowiednio w przypadku jonitu Purolite S950 i Duolite ES647. Stwierdzono, że najlepsze rezultaty uzyskano, kiedy odczyn wynosił 2–3. Natomiast wzrost pH prowadził do zmniejszenia efektywności adsorpcji. Sprawdzone także wpływ obecności soli NaCl,  $Na_2SO_4$  i  $NaHCO_3$  na efektywność procesu. Obecność chlorku sodu i siarczanu sodu nie wpływała na skuteczność usuwania fluorków. Natomiast obecność wodorowęglanu sodu prowadziła do generowania jonów węglanowych do roztworu. Skutkowało to obniżeniem pH roztworu i w efekcie obniżeniem wydajności defluoryzacji.

Meenakshi i in. [106] przeprowadzili badania nad usuwaniem fluorków z wykorzystaniem żywicy Indion FR 10 (o właściwościach helatujących) oraz Ceralite IRA400 (pracujące w cyklu chlorkowym). Są to komercyjne żywice przeznaczone do usuwania fluorków. Zastosowane dawki żywicy wynosiły 10, 20, 30, 40, 50 i 60  $g/dm^3$ . Początkowe stężenie jonów fluorkowych wynosiło 3  $mg F^-/dm^3$ . Głównym celem badań było dobranie dawki żywicy umożliwiającej obniżenie stężenia fluorków do 1  $mg F^-/dm^3$ . Wyniki skuteczności defluoryzacji od dawki żywicy przedstawiono na rys. 14.

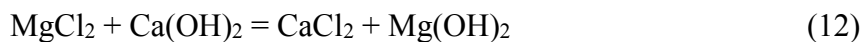


Rys. 14. Wpływ dawki żywicy jonowymiennej na skuteczność usuwania fluorków (na podstawie [106])

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że optymalną dawką żywicy jest 20  $g/dm^3$ . Rezultaty pozwoliły także stwierdzić, że lepszą efektywnością działania cechowała się żywica Indion FR 10.

### 4.1.3. Strącanie chemiczne/koagulacja, elektrokoagulacja

Jedną z metod usuwania fluorków jest strącanie chemiczne. Proces ten można przeprowadzić z wykorzystaniem soli magnezowych i wodorotlenku wapniowego. Reakcje przebiegają zgodnie ze schematem [31]:



Melidis i in. [16] usuwali fluorki z roztworów wodnych strącając je wodorotlenkiem wapnia. Badania prowadzono na ściekach z przetwórstwa aluminium pobranych z rejonów Xanthi (Grecja). Stężenie fluorków było na poziomie 66,5–79,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W trakcie doświadczeń sprawdzono wpływ dwóch wartości pH (10,5 i 12,5) na skuteczność eliminacji jonów F<sup>-</sup>. Przy pH równym 10,5 końcowe stężenie fluorków wynosiło 13,5–16,9 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (średnia wartość 15 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), co odpowiadało skuteczności usuwania fluorków równej 79,7±1,5%. W przypadku, gdy odczyn roztworu wynosił 12,5 usunięto 88,3±2,6% fluorków. Było to równoznaczne z końcowym stężeniem fluorków równym 4,9–11,0 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (wartość średnia 9,1 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>).

Jony fluorkowe mogą także zostać usunięte z wody dzięki zastosowaniu metody Nangolda [107]. Istota techniki Nangolda polega na dodaniu do oczyszczanej wody wodorotlenku wapnia razem z solami glinu, a następnie przeprowadzeniu flokulacji i sedymentacji/filtracji. W pierwszym etapie zachodzi reakcja:



Po pierwszym etapie procesu w wodzie pozostaje pewna ilość fluorków (do 8 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>). Z tego powodu konieczne jest przeprowadzenie drugiego etapu, którego istotą jest dodanie koagulantu (chlorku poliglinu lub siarczanu glinu). Stosowane dawki koagulantów glinowych powinny być 20-krotnie wyższe niż zastosowana dawka wodorotlenku wapniowego. Najwyższą skuteczność usuwania fluorków (96%) zaobserwowano przy pH w zakresie 5,5–7,5. Metoda Nangolda posiada dwie istotne wady – powstawanie rozpuszczalnych kompleksów glin-fluor i pozostawanie resztkowych ilości Al (przy czym dopuszczalne stężenie glinu w wodzie przeznaczonej do picia nie może przekraczać 0,2 g/m<sup>3</sup>).

W przypadku, kiedy do usuwania fluorków stosuje się wyłącznie koagulanty glinowe (siarczan glinu lub chlorek poliglinu) wymagane jest zastosowanie wysokich dawek koagulantów (35÷135 g/gF<sup>-</sup>) [108]. Wykazano, że jony F<sup>-</sup> podczas strącania mogą być usunięte w drodze dwóch mechanizmów – bezpośredniego strącania w postaci AlF<sub>3</sub> (przed zajęciem hydrolizy koagulantu) lub poprzez przyłączanie jonów fluorkowych do wodorotlenków glinu (wytworzonych w trakcie hydrolizy). Stężenie fluorków w procesie strącania koagulantami zostało obniżone z 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> do 0,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i z 15 do 3,6 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (odczyn wynosił 7).

Przeprowadzono badania [109], w trakcie których do usuwania fluorków ze ścieków z przemysłu elektronicznego zastosowano węglan wapnia. W trakcie procesu początkowe stężenie fluorków wynosiło 3–4 mg/dm<sup>3</sup> i zostało obniżone o 98%. Przewiduje się, że podczas

stosowania materiałów wapiennych do usuwania fluorków są one usuwane zarówno w efekcie strącania, jak i adsorpcji na powierzchni stosowanych reagentów. Ponadto, kwasy przyczyniają się do zwiększenia powierzchni adsorpcyjnej stosowanego minerału, a co za tym idzie zwiększają skuteczność usuwania fluorków. Przeprowadzono badania [110] z wykorzystaniem kalcytu w obecności 0,1 M kwasu octowego. Początkowe stężenie fluorków było równe 50 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i zostało obniżone o 96%. Jednocześnie w przypadku początkowej zawartości fluorków równej 2,6 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> stężenie fluorków obniżono do 1,2 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>.

Stężenie fluorków można również obniżać w procesie elektrokoagulacji. Badania w tym zakresie przeprowadził Govindan i in. [111] stosując elektrody glinowe i żelazowe oraz roztwory modelowe zawierające NaF i NaCl. Początkowe stężenie fluorków wynosiło 0,53 mmol/dm<sup>3</sup>, a proces prowadzono w obecności jonów Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> i Al<sup>3+</sup>. Stwierdzono, że skuteczność usuwania fluorków zwiększyła się z 60% (dla elektrody Al) i 18% (dla elektrody Fe) do 87% (dla obu rodzajów elektrod) w obecności jonów Al<sup>3+</sup>, zaś największą eliminację fluorków (99%) zaobserwowano podczas procesu elektrokoagulacji z elektrodą glinową w obecności jonów Mg<sup>2+</sup>.

Badania sprawdzające przydatność procesu elektrokoagulacji do usuwania fluorków zostały także wykonane przez Sandovala i in. [40]. Stężenie fluorków było równe 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, a w instalacji zastosowano elektrody aluminiowe. Testowano wpływ gęstości prądowej na efektywność usuwania jonów F<sup>-</sup>. Sprawdzano efekty oczyszczania przy wartościach gęstości prądowych w zakresie 4–7 mA/cm<sup>2</sup>. Zadawalające efekty usuwania fluorków (<1,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) uzyskano dla gęstości prądowych w zakresie 5–7 mA/cm<sup>2</sup>, przy czym stężenie glinu pozostałego było poniżej 0,15 mg Al./dm<sup>3</sup>. Najmniejsze zużycie energii (0,37 kWh/m<sup>3</sup>) odnotowano dla procesu prowadzonego przy gęstości prądowej 5 mA/cm<sup>2</sup>, podczas którego obniżono stężenie jonów F<sup>-</sup> z 10 do 1 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>.

## 4.2. Techniki membranowe

Do usuwania fluorków z roztworów wodnych można zastosować techniki membranowe. Można wśród nich wyszczególnić takie procesy, jak: odwrócona osmoza (RO), elektrodializa (ED), dializa Donnana (DD), nanofiltracja (NF) oraz układ hybrydowy koagulacja–mikrofiltracja.

### 4.2.1. Odwrócona osmoza

Jony fluorkowe mogą być usunięte z wody z wykorzystaniem procesu odwróconej osmozy (RO). Jednakże należy pamiętać, że poza usunięciem fluorków, woda może być nadmiernie odsolona, co może niekorzystnie wpływać na jakość wody do spożycia. Proces RO pozwala zatrzymać nawet do 99% soli [112].

Jedna z instalacji do odwróconej osmozy działa w Finlandii (Kuivalia) [113]. Została uruchomiona w 2003 r., a jej wydajność osiąga 6000 m<sup>3</sup>/d. Zawartość fluorków w oczyszczanej wodzie wynosi 1,3–1,8 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Proces umożliwia obniżenie ich zawartości do 0,03 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>.

W Tabeli 7 przedstawiono parametry wody przed i po procesie RO.

**Tabela 7.** Parametry wody przed i po procesie RO [112]

Wskaźnik jakości	Woda surowa, mg/dm <sup>3</sup>	Produkt, mg/dm <sup>3</sup>	Retentat, mg/dm <sup>3</sup>	Współczynnik retencji, %
Wapń	11,9	0,11	54	99,1
Magnez	1,62	0,01	6,9	99,4
Potas	1,29	0,23	5,3	82,2
Sód	3,8	0,34	15,8	91,1
Zasadowość (jako HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	30	11	136	63,9
Chlorki	9,5	0,19	26	98,0
Fluorki	1,9	0,03	4,1	98,4
Azotany	4,0	0,33	16	91,8
Siarczany	16	0,12	44	99,3
TOC	6,44	0,374	-	94,2
pH	6,6	5,3	6,7	-

Po przeprowadzeniu procesu wszystkie wskaźniki wody (oprócz zasadowości) mieściły się w normach wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. W instalacji zostały zastosowane membrany FilmTec XLE-440. Proces RO prowadzony jest przy niewielkim ciśnieniu transmembranowym (0,8 MPa), co pozwala uzyskać niskie zużycie energii i niewysokie koszty eksploatacyjne (0,09 €/m<sup>3</sup>). Stopień odzyskania wody w trakcie procesu wynosi 80%. Większość obecnych w wodzie składników jest usuwana z 90% skutecznością.

Autorzy prac [114] zastosowali proces RO do usunięcia fluorków ze ścieków z produkcji nawozów, w których stężenie fluorków wynosiło 17,7 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Zastosowanie membran LFC-1 (Hydranautics), ULP (Koch) oraz XLE (Dow/FilmTec) pozwoliło usunąć jony fluorkowe w 76-96%. Jednocześnie membrany okazały się podatne na zjawisko foulingu. Strumień permeatu w trakcie procesu ze ściekami był około 50% niższy niż w trakcie oczyszczania wody. Jednakże płukanie membran zasadami i kwasami pozwoliło na uzyskanie ich pierwotnych parametrów pracy.

Proces RO okazał się także przydatny w oczyszczaniu ścieków z przemysłu elektronicznego, w których początkowa zawartość fluorków była równa 460-1000 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> [115]. W badaniach wykorzystano spiralne membrany poliamidowe, które pozwoliły na 98% usunięcie jonów fluorkowych. Ciśnienie transmembranowe było równe 3,0 MPa. Powstałe po procesie RO ścieki zatężano, co umożliwiło zmniejszenie objętości ścieków z 6 m<sup>3</sup>/d do 0,36 m<sup>3</sup>/d. Jednocześnie proces zatężania pozwolił uzyskać oszczędności na poziomie 3000 €/d.

#### 4.2.2. Nanofiltracja

Diawara i in. [116] usuwali fluorki z roztworów składających się z mieszaniny różnych soli (NaF, NaCl, NaNO<sub>3</sub> i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Wykorzystali w tym celu trzy poliamidowe komercyjne membrany nanofiltracyjne: NF-70 (Filmtec), Desal-5-DL (Osmonics) oraz MT-08 (PCI). Ciśnienie transmembranowe wynosiło 0,8 MPa. W badaniach zastosowano roztwory modelowe

zawierające różne kombinacje wymienionych wyżej soli tak, by symulowały one naturalne wody słonawe. W przypadku roztworów zawierających tylko fluorek sodu (NaF) współczynnik retencji dla trzech badanych membran wahał się od 83 do 91% i był większy niż w przypadku separacji chlorków (69–92%). Natomiast retencja zarówno jonów Cl<sup>-</sup>, jak i F<sup>-</sup> była niższa niż separacja jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Było to skutkiem większej energii hydratacji i większego promienia jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Skuteczności usuwania poszczególnych jonów zawiera Tabela 8.

**Tabela 8.** Współczynniki retencji jonów fluorkowych, chlorkowych, azotanowych i siarczanowych dla roztworów modelowych (pH=6, ciśnienie 0,8 MPa) [112]

Membrana	Fluorki (5 mg/dm <sup>3</sup> )		Chlorki (450 mg/dm <sup>3</sup> )		Azotany (50 mg/dm <sup>3</sup> )		Siarczany (200 mg/dm <sup>3</sup> )
	F <sup>-</sup> , % <sup>1</sup>	Mieszanina , % <sup>2</sup>	Cl <sup>-</sup> , % <sup>1</sup>	Mieszanina, % <sup>2</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , % <sup>1</sup>	Mieszanina, % <sup>2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , % <sup>1</sup>
NF 70	91	92	92	97	90	85	98
Desal 5DL	83	67	69	67	59	33	99
MT 08	90	92	85	88	63	70	99

1 - Retencja jonu w roztworze zawierającym pojedynczą sól

2- Retencja jonu w roztworze zawierającym jony fluorkowe, chlorkowe oraz azotanowe

Zwiększenie stężenia siarczanów od 50 do 200 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/dm<sup>3</sup> prowadziło do obniżenia retencji fluorków w trakcie badań z wykorzystaniem membran NF 70 i Desal. Obecność siarczanów prowadziła do zwiększenia siły jonowej roztworu. W efekcie promień hydratacji jonu fluorkowego ulegał zmniejszeniu. W rezultacie wartość retencji fluorków była obniżona. Nie odnotowano tego zjawiska w przypadku obecności jonów chlorkowych. W przypadku, gdy w roztworze obecne były azotany sodu zamiast siarczanów sodu, zaobserwowano polepszenie szybkości transportu jonów fluorkowych. Uzyskane rezultaty pozwoliły stwierdzić, że skład oczyszczanego roztworu (kompozycja jonów) ma wpływ na wartość retencji jonów fluorkowych. Siła jonowa miała również duże znaczenie w selektywności ze względu na ładunek membrany oraz na intensywność oddziaływań na poziomie membrana-substancja rozpuszczona.

Tahaikt i in. [117] porównali skuteczność usuwania fluorków dla trzech komercyjnych membran nanofiltracyjnych z poliamidu NF90 (Filmtec), NF270 (Filmtec) i TR60 (Toray). Ich wartości *cut-off* wynosiły odpowiednio 90, 270 i 400 Da. Badane roztwory zawierały fluorki w stężeniu 3,32; 6,32 i 22,32 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Ciśnienie transmembranowe wynosiło 1,0 MPa. Stężenie fluorków w permeacie przedstawiono w Tabeli 9.

**Tabela 9.** Stężenia fluorków w wodzie surowej i permeacie po NF dla różnych membran [112]

Roztwór	Stężenie fluorków, mg F <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>			
Woda surowa	2,32	3,32	6,32	22,32
Permeat po NF270	0,40	0,53	0,75	3,87
Permeat po TR60	0,60	0,70	0,90	4,00
Permeat po NF90	0,05	0,05	0,09	0,20

Membrany NF270 i TR60 wykazują podobne właściwości separacyjne. Mogą być bezpośrednio wykorzystywane do usuwania fluorków, gdy ich stężenie w oczyszczanych roztworach jest stosunkowo niskie. Natomiast membrana NF90 przypominająca membranę osmotyczną, jest zalecana w przypadku jednostopniowego oczyszczania wód charakteryzujących się podwyższoną zawartością fluorków.

Zastosowanie nanofiltracji do eliminacji jonów fluorkowych z roztworów wodnych było również testowane przez Chakraborttyego i in. [118]. W badaniach zastosowano poliamidowe membrany kompozytowe NF-1, NF-2 oraz NF-20. Stężenie fluorków wynosiło 20 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Doświadczenia prowadzono przy różnych ciśnieniach od 0,5 do 1,6 MPa. Wzrost ciśnienia prowadził do zwiększenia retencji jonów fluorkowych. Po przekroczeniu wartości 1,4 MPa zwiększenie stopnia retencji było niewielkie. Najwyższy współczynnik retencji otrzymano dla membrany NF-1 (98,5%). Najmniejszą skuteczność oczyszczania (91%) wykazano w procesie z membraną NF-2. W trakcie badań również zaobserwowano, że zwiększenie pH wpływało na polepszenie efektywności usuwania fluorków.

Shen i in. [44] przeprowadzili badania na skutecznością usuwania fluorków w obecności materii organicznej. Zastosowano membrany nanofiltracyjne NF90, NF270, TFC-SR2 i TFC-SR3. W badaniach wykorzystano próbki wody z Tanzanii o stężeniu fluorków od 2,6 do 239,9 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Zawartość materii organicznej wyrażona jako OWO wynosiła 0,8–270 mg C/dm<sup>3</sup>. Membrany NF270 i TFC-SR3 charakteryzowały się porównywalną wielkością porów równą 0,38 nm. Jednak cechował je różny ładunek powierzchniowy. Membrana TFC-SR3 miała większy negatywny ładunek powierzchniowy, co w efekcie prowadziło do wyższej retencji jonów fluorkowych. W przypadku NOM nie stwierdzono, by rodzaj membrany miał wpływ na skuteczność separacji, gdyż cząsteczki materii organicznej były znacznie większe niż pory membrany. Zatem separacja NOM odbywała się głównie przy udziale mechanizmu sitowego. Wraz ze wzrostem stopnia odzyskania wody, jony fluorkowe były usuwane efektywniej. Wartość retencji wahała się od 6,25 do 50%.

Owusu-Agyeman i in. [45] zbadali możliwość usunięcia fluorków w procesie NF/RO wykorzystując dwa typy membran NF/RO – NF270 i BW30. Celem badań było sprawdzenie wpływu pH i siły jonowej na mechanizm retencji fluorków i NOM. Badania przeprowadzono na wodzie pobranej z rzeki Ngare Nanuyki (Tanzania). Stężenie fluorków i naturalnej materii organicznej wynosiło odpowiednio 59,7 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i 114 mg C/dm<sup>3</sup>. Badania wykazały, że w przypadku membrany NF-270 separacja była zależna od pH. Przy odczynie 3 przewodność elektrolityczna została zmniejszona o 20%, natomiast przy pH 11 efektywność procesu wzrosła do 80%. Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku fluorków. Polepszenie skuteczności usuwania było spowodowane wpływem rosnącego pH na zwiększenie ujemnego ładunku powierzchniowego membrany, co przyczyniło się do zwiększenia siły odpychania elektrostatycznego pomiędzy powierzchnią membrany a jonami F<sup>-</sup>. W przypadku membrany BW30, jakość permeatu była lepsza w porównaniu z membraną NF270. Przy pH wynoszącym 3 usunięto około 40% fluorków, co odpowiadało końcowemu stężeniu fluorków 30 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Po zwiększeniu odczynu do 4 retencja fluorków znacznie wzrosła (do 80%). Było to prawdopodobnie wynikiem zmiany formy występowania fluorków z HF do F<sup>-</sup>. Forma F<sup>-</sup> jest uwodniona – w efekcie zwiększył się promień hydratacji fluorków. To pozwoliło na separację fluorków z wykorzystaniem mechanizmu sitowego. W przypadku, gdy pH roztworu było

$\geq 7$  wartość retencji wynosiła 98%, a końcowe stężenie jonów  $F^-$  nie przewyższało  $1,5 \text{ mg } F^-/\text{dm}^3$ . W celu zbadania wpływu siły jonowej na mechanizm separacji do roztworów dodano różne ilości  $\text{NaCl}$  – od 2 do  $10 \text{ g}/\text{dm}^3$ . Zwiększenie siły jonowej roztworu, w przypadku badań z membraną NF270 doprowadziło do obniżenia wartości retencji jonów  $F^-$  z 70 do 50%. Było to związane z tym, że odpychanie elektrostatyczne odgrywało główną rolę w mechanizmie separacji w przypadku nanofiltracji. Wzrost siły jonowej roztworu prowadził do neutralizacji powierzchniowego ładunku membrany i osłabienia oddziaływania elektrostatycznego. Natomiast nie wykazano wpływu obecności soli mineralnej na stopień zatrzymania materii organicznej, gdyż NOM była separowana przez każdą membranę na drodze mechanizmu sitowego. Nie zaobserwowano wpływu siły jonowej na wartość retencji w przypadku membrany BW30. Fluorki w każdym z przypadków były usunięte z 99% skutecznością.

#### 4.2.3. Dializa Donnana

Hichour i in. [119] przeprowadzili badania nad usuwaniem fluorków za pomocą dializy Donnana (DD). W trakcie doświadczeń zastosowali pięć rodzajów membran anionowymiennych typu (AEM): AFX, AFN, AMX, DSV i ACS-Tokuyama Co. Najskuteczniejszym działaniem charakteryzowała się membrana DSV. Zawartość jonów  $F^-$  została obniżona z  $19 \text{ mg } F^-/\text{dm}^3$  do  $1 \text{ mg } F^-/\text{dm}^3$ . Takie stężenie fluorków uzyskiwano niezależnie od obecności anionów takich, jak wodorowęglany, chlorki czy siarczany. Wykazano, że w charakterze jonu napędowego lepiej się sprawdza jon chlorkowy w porównaniu z jonem siarczanowym.

Durmaz i in. [120] przeprowadzili proces dializy Donnana z membranami anionowymiennymi AFN, AHA i SB-6407. W trakcie doświadczeń badano strumień jonów. W pierwszym etapie jako roztwór odbierający zastosowano  $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$  i badano działanie membrany AHA. Roztwór zasilający stanowił 0,1; 0,05 oraz  $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$  roztwór  $\text{NaF}$ . Strumień jonów  $F^-$  wynosił odpowiednio 133,36; 104,15 oraz  $43,56 \text{ mmol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ . Zbadano także wpływ roztworu odbierającego na strumień jonów. W charakterze koncentratu zastosowano  $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$ ;  $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ NaHCO}_3$  i  $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ . Strumień jonów fluorkowych był równy odpowiednio 133,52; 136,35 oraz  $70,07 \text{ mmol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ . W ostatnim etapie sprawdzono wpływ rodzaju membrany na przebieg procesu. Uwzględniając szybkość transportu jonów fluorkowych, membrany można było uszeregować w następującej kolejności  $\text{AFN} > \text{AHA} > \text{SB-6407}$ .

Boubakri i in. [23] do usuwania fluorków zastosowali dializę Donnana z membranami anionowymiennymi AM3 (Tokuyama Soda Co.). Przy początkowym stężeniu jonów fluorkowych od 5 do  $15 \text{ mg } F^-/\text{dm}^3$  osiągnięto skuteczność usuwania fluorków na poziomie 34–75,5%, przy strumieniu jonów fluorkowych wahającym się od 0,196 do  $2,4 \text{ mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ .

#### 4.2.4. Bezpośrednia kontaktowa destylacja membranowa

Przeprowadzono badania [121], które wykazały, że do usuwania fluorków można także wykorzystać proces bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej (DCMD). Wykorzystano hydrofobowe poliwinylidenowe membrany typu *hollow fiber*. W trakcie badań pracowano z roztworami modelowymi. Stężenie fluorków w oczyszczanych roztworach



modelowych wynosiło 5–5000 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Strumień permeatu miał względnie stałą wartość i oscylował w granicach 10,5 kg/m<sup>2</sup>·h. W tym zakresie stężeń fluorków nie zaobserwowano znaczącego wpływu początkowych stężeń na retencję fluorków. Przewodność permeatu wynosiła 2 μS/cm przy niskich stężeniach fluorków. Po podwyższeniu zawartości fluorków do 5000 mg F/dm<sup>3</sup> przewodność permeatu zwiększyła się do 3 μS/cm. Zjawisko to mogło być częściowo spowodowane zwilżaniem membran. W większości przypadków retencja sięgała 100%, a stężenie fluorków było poniżej poziomu wykrywalności.

Badania wykorzystujące proces DCMD przeprowadził również Boubakri i in. [17]. Doświadczenia zostały przeprowadzone z wykorzystaniem mikroporowatych membran wykonanych z poli(fluorku winylidenu). Przy początkowym stężeniu 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> ich zawartość została obniżona do 0,06–0,1 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, czyli proces pozwolił na zatrzymanie 99,9% fluorków. Analizując wpływ prędkości przepływu roztworu stwierdzono, że jej zwiększenie z 0,007 do 0,057 m/s przyczyniło się do podwyższenia strumienia permeatu z 4,38 do 10 kg/m<sup>2</sup>·s. Zawartość jonów F<sup>-</sup> z 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> została w każdym z przypadków obniżona poniżej 0,14 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Jest to równoznaczne ze skutecznością usuwania przewyższającą 98,6%. Sprawdzono również oddziaływanie siły jonowej roztworu zasilającego na skuteczność usuwania fluorków i strumień permeatu. W tym celu do roztworów dodano NaCl (0–40 g/dm<sup>3</sup>). Badania wykazały, że obecność soli mineralnej nie oddziaływała na efektywność usuwania fluorków. Niezależnie od zawartości NaCl wyprodukowany permeat charakteryzował się zawartością fluorków na poziomie 0,06 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Przewodność permeatu natomiast nie przekraczała 12 μS/cm.

#### 4.2.5. Elektrodializa

Ergun i in. [122] zastosowali elektrodializę do usuwania fluorków. Badania przeprowadzili z wykorzystaniem roztworów modelowych stosując anionowymienne membrany SB-6407 (Gelman). Maksymalny transport jonów fluorkowych zaobserwowano przy pH wynoszącym 6. Szybkość transportu jonów wzrastała wraz ze zwiększeniem stężenia jonów F<sup>-</sup> w oczyszczanej wodzie. Zaobserwowano także inhibujący wpływ obecności chlorków i siarczanów w oczyszczanej wodzie na skuteczność usuwania fluorków. Wykonano również serię doświadczeń z wykorzystaniem wody naturalnej. Zaobserwowano zmniejszenie stężenia fluorków z 20,6 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> do 0,8 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, co jest równoznaczne ze skutecznością ich usuwania na poziomie 96%.

Amor i in. [123] przeprowadzili badania z wykorzystaniem membran CMX (standardowe kationowymienne) i ACS (monoanionoselektywne). W badaniach zastosowano roztwory modelowe, które składem miały symulować wodę z rejonów południowej Algierii. Stężenie fluorków w oczyszczanych roztworach wynosiło 3 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Zbadano wpływ przyłożonego napięcia oraz natężenia przepływu i temperatury roztworu na skuteczność procesu. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem napięcia (od 5 poprzez 10 do 15 V) zwiększała się skuteczność usuwania fluorków – końcowe stężenie fluorków w diluacie wynosiło odpowiednio 2,87; 0,67 i 0,21 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Zaobserwowano, że zwiększenie natężenia przepływu roztworu przez stos ED z 50 do 180 dm<sup>3</sup>/h również przyczyniło się do zwiększenia skuteczności ED. Zawartość fluorków została obniżona odpowiednio do 1,79 i 0,67 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>.

Podwyższenie temperatury roztworu (z 16, poprzez 25 do 40 °C) prowadziło do zwiększenia skuteczności defluoryzacji. Końcowe stężenia jonów fluorkowych wynosiły odpowiednio 1,95; 0,67 oraz 0,60 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>.

Zeni i in. [123] wykorzystali w procesie ED dwie anionowymienne membrany (AMP) i foto-polimerową MZA (Asahi Glass Co.) do defluoryzacji wód ze studni artezyjskich. Stwierdzono, że zwiększenie gęstości prądowej z 0,1 do 0,7 A/dm<sup>2</sup> spowodowało polepszenie skuteczności usuwania jonów F<sup>-</sup> z 69 do 97%.

Proces ED w skali pilotowej zastosowano również do usuwania fluorków z wód podziemnych w Maroku [125]. W tym rejonie stężenie fluorków w wodzie jest warunkowane porą roku. Porównano działanie dwóch komercyjnych anionowymienionych membran AXE i ACS (Tokuyama Co.). Lepsze rezultaty uzyskano z membraną ACS. Ilość fluorków została obniżona z 1,8 do 0,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Natomiast w stosunkowo małym stopniu wyeliminowano siarczany. Stwierdzono także, że ze względów bezpieczeństwa odzysk wody w trakcie procesu powinien wynosić 40%.

Kabay i in. [126] do usuwania fluorków zastosowali proces elektrodializy z membranami AMX i CMX. Badania były prowadzone na modelowych roztworach o stężeniu 25, 50, 75, 100 i 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Oceniono wpływ substancji towarzyszących (jonów chlorkowych i siarczanowych) na skuteczność procesu. Zaobserwowano, że skuteczność usuwania fluorków wzrastała wraz ze zwiększaniem ich początkowego stężenia. Było to spowodowane zwiększaniem przewodności elektrolitycznej roztworu, co prowadziło do podwyższenia jego siły jonowej. Zużycie energii zmieniało się od 0,02 do 0,33 kWh/m<sup>3</sup>. Badano roztwory zawierające jony fluorkowe i chlorkowe, jony fluorkowe i jony siarczanowe oraz mieszaninę wszystkich jonów. Zaobserwowano, że jony Cl<sup>-</sup> były konkurencyjne wobec jonów F<sup>-</sup>. Z drugiej strony separacja jonów fluorkowych przebiegała szybciej niż w przypadku jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Stwierdzono także, że stopień usunięcia jonów jednowartościowych był wyższy niż jonów dwuwartościowych (siarczanów). Był to wynik różnej selektywności membran wobec poszczególnych jonów. Jony siarczanowe były silniej zatrzymywane w materiale membrany, zaś ich wolniejszy transport był spowodowany większym ładunkiem jonowym i większym promieniem hydratacji. Wskaźnik zużycia energii w zależności od składu roztworu wahał się od 0,17 do 0,49 kWh/m<sup>3</sup>.

Banasiak i in. [127] do defluoryzacji zastosowali elektrodializę z membranami CMX-SB i AMX-SB. Skład odsalanego roztworu był następujący: NaF (5 mg/dm<sup>3</sup>), NaCl (5 g/dm<sup>3</sup>), NaNO<sub>3</sub> (100 mg/dm<sup>3</sup>) i H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (10 mg/dm<sup>3</sup>). Zbadano wpływ naturalnej materii organicznej (NOM) na skuteczność procesu. Doświadczenia wykonano w obecności trzech typów NOM – kwasów humusowych, kwasu taninowego oraz kwasu alginowego. Stężenie materii organicznej w trakcie wszystkich procesów wynosiło 12,5 mg C/dm<sup>3</sup>. Skuteczność usuwania fluorków była niezależna od pH i wyniosła 65,6±12,0% (bez NOM). Wykazano, że azotany były usuwane o 28% efektywniej niż fluorki. W obecności materii organicznej stopień usunięcia fluorków wzrósł do 72,5–74,8%. Na podstawie sporządzonych bilansów masowych stwierdzono, że kwasy humusowe i taninowe przyczyniły się do adsorpcji fluorków w/na membranach odpowiednio w ilości 0,1 i 0,6 mmol (co stanowiło 4,7 i 28,8% początkowej zawartości jonów F<sup>-</sup>). Przeprowadzone testy wykazały, że również materia organiczna była deponowana na membranach, przy czym większą podatność na blokowanie wykazywały

membrany anionowymienne w porównaniu z membranami kationowymiennymi. Wykazano, że promień hydratacji energia hydratacji jonów, to parametry które odgrywają znaczącą rolę w transporcie jonów w procesie ED. Obecność materii organicznej prowadzi do zwiększenia skuteczność usuwania fluorków, przy jednoczesnym spadku wartości strumienia jonów. Obecność NOM prowadzi do wzrostu zużycia energii, co jest efektem zwiększenia oporności stosu membranowego.

Przeprowadzono także proces defluoryzacji z wykorzystaniem elektrodializy z membranami produkcji Tokuyama Soda Co [128]. W badaniach wykorzystano wodę pobraną z Pine Hill (Australia). Zawartość fluorków w oczyszczanej wodzie wynosiła 2,8 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Końcowe stężenie F<sup>-</sup> nie przekraczało 1,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Jednym z problemów, które wystąpiły w trakcie badań było zjawisko *scalingu*.

Lahnid i in. [129] oszacowali koszty usuwania jonów fluorkowych z wody przeznaczonej do spożycia dla przemysłowej instalacji o wydajności 100 m<sup>3</sup>/h. Początkowe stężenie fluorków wynosiło 2,32 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i zostało obniżone do 1 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W instalacji zastosowano membrany typu ACS i CMX-Sb. Zapotrzebowanie na energię oszacowano na 0,464 kWh/m<sup>3</sup>, w tym aż 0,4 kWh/m<sup>3</sup> to energia niezbędna do pompowania wody. Koszty inwestycyjne instalacji wynosiły 833,2 tys. €, zaś koszty eksploatacyjne – 0,154 €/m<sup>3</sup>.

Ozgun i in. [130] wykorzystali proces elektrodializy do usuwania fluorków w obecności jonów chlorkowych i siarczanowych. W badaniach zastosowano membrany jonowymienne – CMX i AMX (Tokuyama Co., Japan). Stężenie fluorków wynosiło 2 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Stwierdzono, że wzrost ilości jonów Cl<sup>-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (w stosunku do ilości jonów F<sup>-</sup>) w roztworze przyczynił się do poprawy skuteczności usuwania fluorków. Podczas ED roztworów zawierających jony F<sup>-</sup> i Cl<sup>-</sup> oraz jony F<sup>-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w stosunku 1:25 usunięto odpowiednio 63 i 93% fluorków. Elektrodializa roztworu trójskładnikowego zawierającego jony F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (w stosunku 1:25:25) doprowadziło do separacji 96% fluorków.

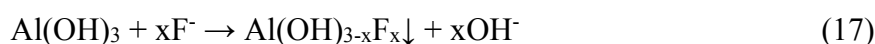
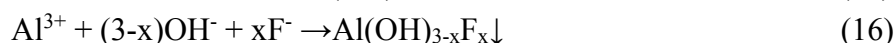
#### 4.2.6. Ultrafiltracja micelarna

Fluor charakteryzuje się wysoką elektrojemnością. W związku z tym przeprowadzono badania dotyczące usuwania fluorków w procesie ultrafiltracji micelarnej (MEUF) [80]. W charakterze surfaktantu wykorzystano chlorek cetylopirydyniowy (CPC). Oczyszczane roztwory zawierały fluorki w stężeniu 15 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Proces prowadzono w trybie *cross-flow*. Zastosowano membranę o granicznej rozdzielczości 10 kDa. Ciśnienie transmembranowe wynosiło 276 kPa. Przy stężeniu surfaktantu powyżej 36 mM skuteczność separacji fluorków wynosiła 90%. Zaobserwowano, że wraz ze zwiększaniem stężenia CPC dochodziło do obniżenia wartości strumienia permeatu. Uwzględniając wartość współczynnika retencji i wielkość strumienia permeatu stwierdzono, że optymalne stężenie surfaktantu wynosiło 40,5 mmol/dm<sup>3</sup> (14,5 g/dm<sup>3</sup>).

W literaturze brak jest innych doniesień na temat wykorzystania procesu MEUF w usuwaniu jonów F<sup>-</sup> z roztworów wodnych.

#### 4.2.7. Proces hybrydowy strącanie chemiczne-mikrofiltracja

W przypadku, kiedy istotne jest usunięcie jonów fluorkowych oraz spełnienie warunku dopuszczalnej zawartości glinu ( $\leq 0,2 \text{ g Al/m}^3$ ), odpowiednim rozwiązaniem może być hybrydowy proces koagulacja-mikrofiltracja. Problem z nadmiernym stężeniem glinu pozostałym w wodzie może występować, kiedy do usuwania fluorków stosuje się koagulację związkami glinu. Zhang i in. [131] w trakcie eksperymentów wykorzystali jako koagulant siarczan glinu i hydrofilowe mikrofiltracyjne membrany kapilarne z poli(fluorku)winydylenu, a ich średnica wewnętrzna wynosiła 0,5 mm. Rozmiar porów sięgał 0,22  $\mu\text{m}$ . Usuwanie fluorków w trakcie koagulacji przebiegało w etapach opisanych przez następujące reakcje:



Pierwszym z etapów była hydroliza  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (reakcja 15). Następnie dochodziło do współstrącania glinu i fluorków (reakcja 16). W ostatniej fazie (reakcja 17) jony fluorkowe były adsorbowane na wytrąconym wodorotlenku glinu. Utworzony kompleks glinowo-fluorkowy jest trudno rozpuszczalny i może być usunięty z wody w procesie mikrofiltracji. Wykazano, że przy odpowiedniej dawce koagulantu ( $120 \text{ mg/dm}^3$ ) i właściwym pH (6-7) możliwe jest zmniejszenie stężenia fluorków z 4 do 1  $\text{g F/m}^3$ , przy zawartości glinu pozostałego mniejszego niż  $0,05 \text{ g Al/m}^3$

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Cel pracy

Celem niniejszej pracy było określenie przydatności wybranych procesów membranowych (elektrodializy i ultrafiltracji micelarnej) do usuwania fluorków z roztworów wodnych.

Fluor jest powszechnie występującym pierwiastkiem, którego spożycie w nadmiarze prowadzi do wielu nieprawidłowości w funkcjonowaniu organizmu. Jednocześnie problem zanieczyszczeniem wód jonami fluorkowymi osiągnął skalę globalną i został odnotowany w wielu rejonach świata. Jego spożycie w nadmiarze prowadzi do wielu nieprawidłowości w funkcjonowaniu organizmu. Z tego powodu WHO ustaliło dopuszczalną zawartość jonów fluorkowych w wodzie do picia na poziomie  $1,5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . Koniecznym stało się poszukiwanie nowych i udoskonalanie istniejących metod usuwania fluorków z roztworów wodnych.

W rozprawie przedstawiono charakterystykę fluoru (w tym jego wpływ na żywe organizmy i źródła pochodzenia w środowisku). Omówiono także dostępne metody usuwania fluorków z roztworów wodnych (ze szczególnym uwzględnieniem procesów membranowych). Nakreślono także istotę procesu elektrodializy i ultrafiltracji micelarnej.

W trakcie doświadczeń zbadano wpływ początkowego stężenia fluorków oraz substancji towarzyszących (kwasów humusowych, soli mineralnej) na przebieg i skuteczność procesu elektrodializy. Dodatkowo, zbadano wpływ rodzaju membran anionowymiennych (standardowych i monoanionoselektywnych) na skuteczność i przebieg procesu. Wykonano również serię eksperymentów dotyczących wpływu gęstości prądowej na skuteczność odsalania i defluoryzacji. Celem badań z zastosowaniem ultrafiltracji micelarnej było określenie wpływu początkowego stężenia fluorków, obecności soli mineralnej oraz rodzaju surfaktantu i membrany na efektywność i przebieg procesu.

W ostatniej części pracy zawarto podsumowanie dotyczące uzyskanych wyników.

Osiągnięte rezultaty pozwalają stwierdzić, że elektrodializa jest efektywną metodą usuwania fluorków ze środowiska wodnego. Natomiast proces ultrafiltracji micelarnej może być zastosowany w charakterze oczyszczania wstępnego.

### Teza

Postawiona teza badawcza brzmi: „Procesy membranowe mogą być wykorzystywane jako efektywna metoda usuwania jonów fluorkowych ze środowiska wodnego”.

W trakcie badań analizowano przebieg i skuteczność procesu elektrodializy oraz ultrafiltracji micelarnej podczas usuwania jonów fluorkowych.

W trakcie elektrodialitycznego usuwania fluorków rozpatrzono wpływ takich parametrów, jak:

- rodzaj membran anionowymiennych (zastosowano konwencjonalne oraz monoanionoselektywne membrany anionowymienne),
- początkowe stężenie fluorków,
- zawartość soli mineralnej,
- skład koncentratu (zawierał sól mineralną i fluorki w różnych stężeniach, bądź jedynie sól mineralną)
- zawartości materii organicznej (kwasów humusowych).

W przypadku usuwania fluorków w procesie MEUF zbadano wpływ:

- początkowego stężenia fluorków,
- rodzaju i stężenia surfaktantu,
- rodzaju membrany i jej granicznej rozdzielczości (*cut-off*),
- obecności soli mineralnej.

Program badań przedstawiono poniżej:

1. Usuwanie fluorków w procesie elektrodializy (ED) obejmowało następujące etapy:
  - zbadanie wpływu zawartości soli mineralnej, rodzaju membran anionowymiennych i gęstości prądowej na proces elektrodialitycznego odsalania wody,
  - określenie oddziaływania soli mineralnej, rodzaju membran anionowymiennych i stężenia materii organicznej na przebieg procesu elektrodialitycznego odsalania wody,
  - zbadanie wpływu początkowego stężenia fluorków, zawartości soli mineralnej, składu koncentratu i rodzaju membran anionowymiennych na przebieg defluoryzacji w procesie ED;
  - ocenę oddziaływania początkowego stężenia fluorków, zawartości soli mineralnej, składu koncentratu, rodzaju membran anionowymiennych i stężenia materii organicznej na przebieg defluoryzacji w procesie ED.
2. Usuwanie fluorków w procesie ultrafiltracji micelarnej (MEUF) obejmowało następujące etapy:
  - ocenę wpływu rodzaju membrany, początkowego stężenia fluorków, rodzaju i stężenia surfaktantów na przebieg usuwania jonów fluorkowych,
  - określenie wpływu soli mineralnej i jej stężenia na wartość krytycznego stężenia micelizacji (CMC),
  - zbadanie wpływu początkowego stężenia fluorków, stężenia soli mineralnej, rodzaju membrany oraz rodzaju surfaktantu na skuteczność usuwania fluorków w procesie MEUF.

## 5. Materiały i metodyka

### 5.1. Usuwanie fluorków w procesie elektrodializy

#### 5.1.1. Reagenty

Eksperymenty elektrodialitycznego usuwania fluorków były prowadzone z wykorzystaniem roztworów modelowych bazujących na fluorku sodu. Roztwory zawierały fluorek sodu, chlorek sodu i materię organiczną.

Źródłem jonów fluorkowych był fluorek sodu – cz.d.a. NaF (masa molowa 41,99 g/mol). Producentem była firma Chempur. Stężenie fluorków w roztworach modelowych wynosiło 5, 10, 100 oraz 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Są to wartości stężeń występujące w wodach naturalnych, w których doszło do zanieczyszczenia jonami fluorkowymi (rozdz. 1.4).

Jako materię organiczną wykorzystano sproszkowane kwasy humusowe (Sigma Aldrich). Ich stężenie wynosiło 5, 10 oraz 15 mg/dm<sup>3</sup>. Korespondowało to z barwą roztworu na poziomie 25, 50 oraz 75 mg Pt/dm<sup>3</sup>. Ich zawartość była charakterystyczna dla wód powierzchniowych [46].

Stężenie chlorku sodu (NaCl cz.d.a, masa molowa 58,44 g/mol, Sigma Aldrich) wynosiło 0,5 i 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>, co jest wartością charakterystyczną dla wód o niskim stopniu zasolenia [132]. W przypadku, gdy oczyszczane roztwory zawierały wyłącznie fluorek sodu stężenie elektrolitu było zbyt niskie i dochodziło do szybkiego wzrostu napięcia w układzie (brak wystarczającej ilości nośników ładunków podczas procesu). Z tego powodu zwiększono zasolenie oczyszczanych roztworów poprzez dodanie soli mineralnej.

#### 5.1.2. Membrany

Podczas badań procesu ED zastosowano klasyczne membrany kationowymienne (PC-SK) i anionowymienne (PC-SA). Przeprowadzono także doświadczenia z membranami monoanionoselektywnymi (PC-MVA). Wszystkie membrany jonowymienne zostały dostarczone przez firmę PCA GmbH, Niemcy. Charakterystykę membran zawarto w Tabeli 10.

**Tabela 10.** Charakterystyka membran PC-SA, PC-SK oraz PC-MVA

Parametr	Typ membrany		
	kationowymienna PC-SK	anionowymienna PC-SA	monoanionoselektywna PC-MVA
Wymiary, mm	110 x 110		
Grubość, μm	90-130		110
Pojemność jonowymienna, mval/g	około 1,2	około 1,1	-
Oporność, Ωcm <sup>2</sup>	1-3	1-3	20
Odporność termiczna (maksymalna temperatura pracy), °C	60	60	40
Odporność chemiczna (zakres pH)	0-11	0-9	0-9
Odporność mechaniczna (maksymalne ciśnienie pracy), MPa	0,4-0,5	0,4-0,5	-
Selektywność (liczba przenoszenia) (0,1 M KCl/0,5 M KCl)	>0,95	>0,93	>0,97
Forma jonowa	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Grupa funkcyjna	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>

Powierzchnia czynna każdej z membran wynosiła 64 cm<sup>2</sup>.

Przed przystąpieniem do pracy z membranami były one poddane procesowi cyklowania. Oznacza to, że zostały one zanurzone kolejno w roztworze 0,1 N HCl; 0,1 N NaOH i ponownie w roztworze 0,1 N HCl. W każdym etapie membrany przebywały w roztworze przez okres 2 godzin. Po wyciągnięciu z roztworu kwasu solnego, membrany były płukane wodą destylowaną aż do zaniku jonów chlorkowych. Natomiast po zanurzeniu membran w roztworze NaOH były one płukane do momentu aż wartość pH nie przekraczała 8,3. Proces cyklowania miał na celu aktywowanie grup jonowymiennych membran, co było niezbędne do ich prawidłowego działania.

### 5.1.3. Instalacja

Badania procesu ED były prowadzone z wykorzystaniem instalacji PCCell BED-1-System (PCCell GmbH, Niemcy). Urządzenie pracowało w systemie okresowym („*batch mode*”). Instalacja była złożona z: elektrodializera PCCell 64002, zasilacza oraz zbiorników koncentratu, diluatu i roztworu elektrodowego. W charakterze roztworu elektrodowego zastosowano 0,05 mol/dm<sup>3</sup> NaCl.

Stos membranowy był utworzony z 10 par komór. Składał się z 11 membran kationowymiennych oraz 10 membran anionowymiennych. Odstęp między membranami wynosił 0,5 mm. Odległość membran od elektrod była równa 1 mm.

Objętość komór diluatu i koncentratu wynosiła 2 dm<sup>3</sup> (każda). Zewnętrzny zbiornik roztworu elektrodowego miał objętość 9 dm<sup>3</sup>.

Roztwory cyrkulowały w trzech niezależnych obiegach. Natężenie przepływu koncentratu, diluatu i roztworu elektrodowego utrzymywano w granicach 90 dm<sup>3</sup>/h, co zapewniało prędkość liniową cieczy w komorach równą 6,25 cm/s.

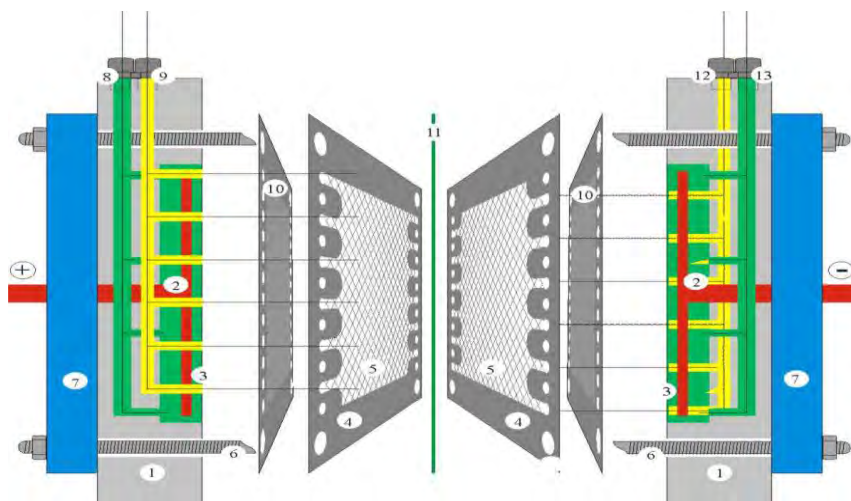
Tabela 11 przedstawia charakterystykę elektrodializera.

**Tabela 11.** Charakterystyka dwukomorowego elektrodializera PCCell 64002

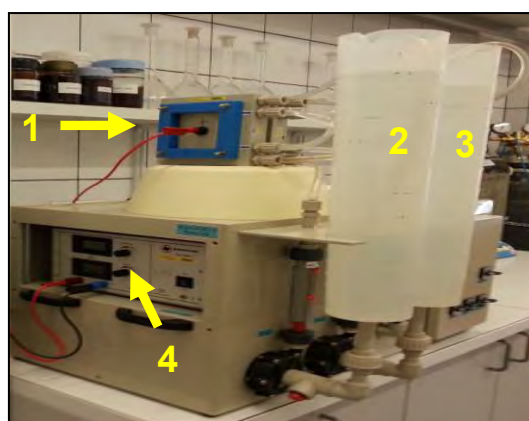
Rozmiar membrany, mm	110 x 110
Powierzchnia czynna jednej membrany, cm <sup>2</sup>	64
Grubość komory, mm	0,5
Liczba par komór	10 (maksymalnie do 20)
Anoda	platyna pokryta tytanem
Katoda	stal V4A
Obudowa elektrod	polipropylen

Na rys. 15 przedstawiono schemat budowy elektrodializera, natomiast zdjęcie na rys.16 ilustruje instalację PCCell BED-1-System.





**Rys. 15.** Budowa dwukomorowego elektrodializera typu PCCell 64002: 1 – polipropylenowa płyta końcowa, 2 – elektroda, 3 – komora elektrodowa, 4 – przekładka arkuszowa – uszczelnienie PCV, 5 – materiał przekładki, 6 - śruba, 7 – rama stalowa, 8 – wlot do komory anodowej , 9 – wlot do komory koncentratu, 10 – membrana kationowymienna, 11 – membrana anionowymienna, 12 – wlot do komory diluatu, 13 – wlot do komory katodowej



1 – stos membranowy 2 – zbiornik koncentratu 3 – zbiornik diluatu, 4 – zasilacz

**Rys. 16.** Instalacja ED PCCell BED-1-System

#### 5.1.4. Metodyka

W trakcie badań sprawdzano takie parametry, jak: stężenie fluorków, stężenie chlorków, przewodność, pH, barwę oraz absorbancję. W jednakowych przedziałach czasowych monitorowano wartość napięcia (co 5 min.). Parametr ten w późniejszym etapie umożliwił obliczenie zużycia energii w procesie ED. Strumienie diluatu i koncentratu cyrkulowały w stosie ED do momentu zakończenia procesu, czyli wzrostu napięcia do wartości 24 V.

Początkowe objętości diluatu ( $V_{dp}$ ) i koncentratu ( $V_{kp}$ ) były takie same ( $2 \text{ dm}^3$ ). Przyjęto, że objętości diluatu i koncentratu nie zmieniły się w trakcie procesu ( $V_{pd}=V_{kd}$  oraz  $V_{pk}=V_{kk}$ ).

Po każdej z serii badań instalację płukano  $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$  i  $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ , a następnie dwukrotnie wodą wodociągową oraz wodą destylowaną.

Zaobserwowanie znacznego spadku natężenia przepływu diluatu lub koncentratu (poniżej 50 dm<sup>3</sup>/h), było jednoznaczne ze spadkiem wydajności hydraulicznej instalacji. Świadczyło to o tym, że doszło do znacznego zablokowania membran przez zdeponowane jony i materię organiczną. W takim przypadku instalację płukano 0,1 mol/dm<sup>3</sup> HCl i 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH, a następnie rozkładano stos elektrodialityczny. Membrany oraz przekładki płukano wodą wodociągową, a następnie wodą destylowaną. Po ponownym złożeniu stosu kontynuowaniu badania.

W trakcie badań diluat zawierał w swym składzie wyłącznie sól mineralną (NaCl), sól mineralną i fluorki bądź chlorek sodu, jony fluorkowe oraz materię organiczną. Natomiast w koncentracie była obecna wyłącznie sól mineralna lub NaCl i fluorki.

Proces prowadzono przy stałym natężeniu prądu, które dla większości doświadczeń wynosiło 0,11 A, co odpowiadało gęstości prądowej wynoszącej 1,72 mA/cm<sup>2</sup>. W przypadku serii dotyczących wpływu gęstości prądowej na przebieg i efektywność procesu wartość natężenia prądu wynosiła 0,05; 0,11 oraz 0,15 A. Było to równoznaczne z gęstością prądową równą odpowiednio 0,78; 1,72 oraz 2,34 mA/cm<sup>2</sup>.

Stężenie fluorków było oznaczane metodą kolorymetryczną z odczynnikiem SPADNS. Zawiera on w swoim składzie kompleks barwnik-cyrkon. Obecne w roztworze jony fluorkowe wchodziły w reakcję z cyrkonem, co prowadziło do utworzenia bezbarwnego związku. Jest to równoznaczne z tym, że im większe było stężenie fluorków tym mniejsze zabarwienie próby. Do oznaczeń wykorzystano spektrofotometr Hach DR 3900 (Hach, USA). Długość fali, przy której odczytywano wartość absorbancji wynosiła 580 nm. Korzystano z programu nr 190, metoda 8029. Dokładność metody wynosiła ±9%.

Do pomiaru przewodności wykorzystano dwukanałowy multimetr HQ4D i standardową elektrodę IntelliCAL<sup>TM</sup> (Hach, USA). Błąd pomiaru wynosił 0,5%. Wartość pH mierzono standardową elektrodą IntelliCAL<sup>TM</sup> PHC101. Wartość odczynu w trakcie prowadzonych doświadczeń była zbliżona do neutralnego.

Barwę i absorbancję jako wskaźnik zawartości substancji organicznych mierzono spektrofotometrycznie. Wykorzystano w tym celu spektrofotometr U-1900 (Hitachi, Japonia). Barwę mierzono przy długości fali równej 350 nm. Natomiast absorbancję mierzono przy długości fali równej 254 nm. Dokładność pomiaru sięgała ±0,2%.

Stężenie jonów chlorkowych w roztworach było określane z wykorzystaniem metody Mohra (PN-ISO 9297:1994).

Zapotrzebowania na energię ( $E_c$ ) obliczano na podstawie wzoru [133]:

$$E_c = I \cdot \int_0^t (U \cdot dt), \quad \text{Wh} \quad (1)$$

gdzie:

$E_c$  – zużycie energii w procesie ED (Wh),  $I$  – natężenie prądu przepływającego przez stos (A)

$U$  – napięcie (V),  $t$  – czas (h).

Wskaźnik zużycia energii wyrażony w kWh/m<sup>3</sup> obliczano korzystając ze wzoru (2):

$$E_v = \frac{E_c}{V_d}, \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \quad (2)$$

gdzie:

$E_c$  - zużycie energii elektrycznej, Wh

$V_d$  - objętość odsalanego roztworu,  $\text{m}^3$  (0,002  $\text{m}^3$ )

W trakcie obliczeń wzięto pod uwagę energię niezbędną do odsalania. Natomiast nie uwzględniono pozostałego zapotrzebowania na energię (np. na pracę pomp).

Stopień usunięcia fluorków (lub chlorków) wyznaczono ze wzoru (3):

$$\eta_{F^-} = \frac{C_{pd} - C_{kd}}{C_{pd}} \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie:

$\eta_{F^-}$  – stopień usunięcia fluorków (lub chlorków), %

$C_{dp}$  – początkowe stężenie fluorków w diluacie (lub chlorków),  $\text{mg F}^-/\text{dm}^3$  ( $\text{mg Cl}^-/\text{dm}^3$ )

$C_{dk}$  – końcowe stężenie fluorków w diluacie (lub chlorków),  $\text{mg F}^-/\text{dm}^3$  ( $\text{mg Cl}^-/\text{dm}^3$ )

Stopień odsolenia roztworów obliczono na podstawie równania (4):

$$\eta_o = \frac{p_o - p_k}{p_o} \cdot 100\% \quad (4)$$

gdzie:

$\eta_o$  – stopień odsolenia, %;

$p_o$  – początkowa przewodność diluatu,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;

$p_k$  – końcowa przewodność diluatu,  $\mu\text{S}/\text{cm}$

Zmianę barwy i absorbancji mierzonej przy długości fali 254 nm oznaczono podstawie równania (5):

$$\eta_{a,b} = \frac{p_{a,b} - k_{a,b}}{p_{a,b}} \cdot 100\% \quad (5)$$

gdzie:

$\eta_{a,b}$  – zmiana barwy/absorbancji (%)

$p_{a,b}$  – początkowa absorbancja diluatu mierzona przy długości fali 254 nm lub barwa ( $\text{mg Pt}/\text{dm}^3$ )

$k_{a,b}$  – końcowa absorbancja diluatu mierzona przy długości fali 254 nm lub barwa ( $\text{mg Pt}/\text{dm}^3$ )

Stężenie kwasów humusowych wyznaczono na podstawie wartości absorbancji w 254 nm.

Ilość zdeponowanych kwasów humusowych/fluorków w układzie obliczono na podstawie równania (6):

$$M = (V_{pd}C_{pd} + V_{pk}C_{pk}) - (V_{kd}C_{kd} + V_{kk}C_{kk}) \quad (6)$$

gdzie:  $M$  – masa KH/fluorków zakumulowana w/na membranach jonowymiennych (mg),  $V_{pd}, V_{kd}$  – końcowa i początkowa objętość diluatu ( $dm^3$ ),  $V_{pk}, V_{kk}$  – końcowa i początkowa objętość koncentratu ( $dm^3$ ),  $C_{pd}, C_{kd}$  – początkowe i końcowe stężenie KH/fluorków w diluacie ( $mg/dm^3$ ),  $C_{pk}, C_{kk}$  – początkowe i końcowe stężenie KH/fluorków w koncentracie ( $mg/dm^3$ ).

Strumień jonów w procesie był obliczony zgodnie z równaniem (7):

$$J_{an} = \frac{V_{pd}C_{pd} - V_{kd}C_{kd}}{A_m t} \quad (7)$$

gdzie:  $J$  – strumień anionów  $F^-$  lub  $Cl^-$  ( $mol/m^2h$ ),  $A_m$  – całkowita powierzchnia membran anionowymiennych ( $m^2$ ),  $V_{pd}, V_{kd}$  – odpowiednio początkowa i końcowa objętość diluatu ( $m^3$ ),  $C_{pd}, C_{kd}$  – odpowiednio początkowe i końcowe stężenie fluorków/chlorków w diluacie ( $mol/m^3$ ),  $t$  – czas procesu (h).

### 5.1.5. Graniczna gęstość prądowa

Zalecane jest, by proces ED był prowadzony przy gęstości prądowej stanowiącej 80% obliczeniowej granicznej gęstości prądowej.

Graniczna gęstość prądu została wyznaczona teoretycznie zgodnie z równaniem (8) [53]:

$$i_{lim} = \frac{k \times C_D^- \times F}{T_M^- - T^-} \quad (8)$$

gdzie:  $i_{lim}$  – graniczna gęstość prądu ( $A/m^2$ ),  $k$  – współczynnik wnikania masy ( $0,1 dm^3/m^2s$ ),  $C_D^-$  – stężenie anionów po procesie elektrodializy ( $val/dm^3$ ) (założono 85% skuteczność odsalania),  $F$  – stała Faradaya ( $96\ 500 As/val$ ),  $T_M^-$  – liczba przenoszenia anionów w membranie ( $0,97$  dla membran monoanionoselektywnych i  $0,93$  dla klasycznych membran anionowymiennych),  $T^-$  – liczba przenoszenia anionów w roztworze ( $0,45$ ).

Wartość obliczonej granicznej gęstości prądowej w zależności od stopnia zasolenia oczyszczanych roztworów przedstawiono w Tabeli 12 i Tabeli 13.

**Tabela 12.** Wpływ rodzaju membrany i składu roztworu na wartość granicznej gęstości prądowej ( $C_0 = 0,5 g NaCl/dm^3 + F^-$ )

	Skład roztworu ( $0,5 g NaCl/dm^3 + F^-$ )				
	0 mg $F^-/dm^3$	5 mg $F^-/dm^3$	10 mg $F^-/dm^3$	100 mg $F^-/dm^3$	200 mg $F^-/dm^3$
Membrany PC-SA	2,57	2,65	2,73	4,16	5,75
Membrany PC-MVA	2,38	2,45	2,52	3,84	5,31

**Tabela 13.** Wpływ rodzaju membrany i składu roztworu na wartość granicznej gęstości prądowej ( $C_0 = 1,0 \text{ g NaCl/dm}^3 + \text{F}^-$ )

	Skład roztworu ( $1 \text{ g NaCl/dm}^3 + \text{F}^-$ )				
	0 mg $\text{F}^-/\text{dm}^3$	5 mg $\text{F}^-/\text{dm}^3$	10 mg $\text{F}^-/\text{dm}^3$	100 mg $\text{F}^-/\text{dm}^3$	200 mg $\text{F}^-/\text{dm}^3$
Membrany PC-SA	5,15	5,23	5,31	6,73	8,32
Membrany PC-MVA	4,75	4,82	4,90	6,22	7,68

Zastosowane w badaniach gęstości prądowe (max.  $2,34 \text{ mA/cm}^2$ ) nie przekraczały obliczonych teoretycznych wartości granicznej gęstości prądowej, co miało na celu uzyskanie jak najlepszych efektów oczyszczania.

## 5.2. Usuwanie fluorków w procesie ultrafiltracji micelarnej (MEUF)

### 5.2.1. Reagenty

Badania prowadzono z wykorzystaniem modelowych roztworów wykonanych na bazie wody destylowanej. Zawierały one jony fluorkowe, surfaktanty oraz sól mineralną (NaCl). Zawartość fluorków wynosiła 10 i 100 mg F/dm<sup>3</sup>. Podobnie jak w przypadku doświadczeń z elektrodializą ich źródłem był fluorek sodu (NaF). Stężenie chlorku sodu wynosiło 0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>. Jako surfaktanty zastosowano octan oktadecyloaminy (ODA) i chlorek cetylopirydyniowy (CPC). W Tabeli 14 przedstawiono ich charakterystykę.

**Tabela 14.** Charakterystyka surfaktantów [134]

Surfaktant	Wzór sumaryczny	Krytyczne stężenie micelizacji (CMC)		Masa molowa miceli	LogK <sub>ow</sub>
		mM/dm <sup>3</sup>	(mg/dm <sup>3</sup> )	Da	
Octan oktadecyloaminy ODA	C <sub>20</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>2</sub>	0,90	296,9	-	6,99
Chlorek cetylopirydyniowy CPC	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> NCl	0,90	322,2	34,01	3,46

W początkowym etapie badania procesu MEUF przeprowadzono testy bez obecności soli mineralnej. Stężenie surfaktantów wynosiło wówczas 1, 2 oraz 3 CMC.

Ze względu na wpływ elektrolitu na wartość krytycznego stężenia micelizacji, wyznaczono wartość CMC metodą konduktometryczną w obecności chlorku sodu. Kierując się otrzymanymi wartościami (Tabela 16) testy w obecności soli mineralnej prowadzono ze stężeniem surfaktantów wynoszącym 3 CMC.

### 5.2.2. Membrany ultrafiltracyjne

Proces MEUF prowadzono z wykorzystaniem dwóch rodzajów membran ultrafiltracyjnych (Microdyn Nadir): celulozowej o *cut-off* 5 kDa (CEL5) oraz polieterosulfonowej o *cut-off* 4 kDa (PES4). Ich charakterystykę przedstawiono w Tabeli 15.

**Tabela 15.** Charakterystyka membran ultrafiltracyjnych

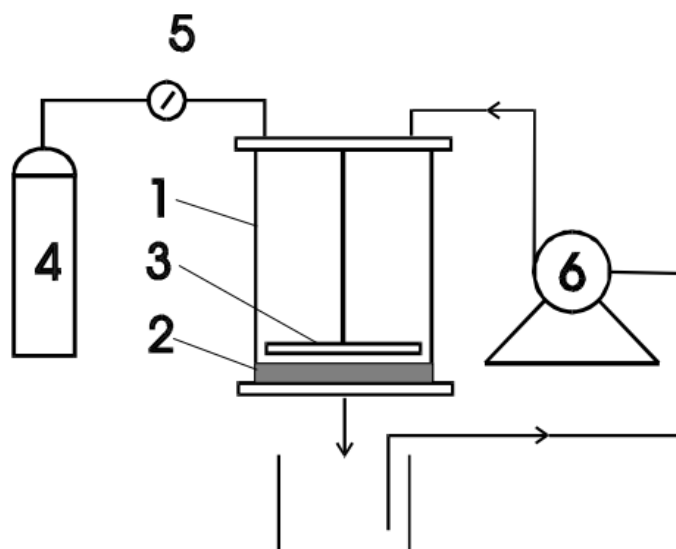
Symbol	Materiał membrany	Cut-off, kDa	Charakter membrany
PES 4	polieterosulfon	4	pośrednio hydrofilowa
CEL 5	celuloza	5	hydrofilowa

Średnica membran wynosiła 76 mm. Oznaczało to, że czynna powierzchnia filtracyjna każdej z nich wynosiła 4,52·10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>.

### 5.2.3. Instalacja

Proces ultrafiltracji micelarnej prowadzono w instalacji Amicon 8400. Objętość każdej z komór wynosiła 350 cm<sup>3</sup>. Roztwory były mieszane za pomocą mieszadła magnetycznego.

Schemat instalacji pokazano na rys. 17.



1 – komora filtracyjna, 2 –membrana ultrafiltracyjna, 3 – mieszadło magnetyczne, 4 – butla z gazem, 5 – regulator ciśnienia, 6 – pompa recyrkulacyjna

Rys. 17. Schemat instalacji do prowadzenie procesu MEUF

### 5.2.4. Metodyka

Wartość ciśnienia transmembranowego podczas doświadczeń wynosiła 0,2 MPa.

Przed przystąpieniem do badań membrany ultrafiltracyjne poddawano wpracowaniu. Na okres 24 h były zanurzone w wodzie destylowanej. Następnie membrany przez okres 2–3 h pracowały pod ciśnieniem transmembranowym 0,2 MPa. Po tym etapie sprawdzano strumień permeatu dla wody destylowanej przez okres 5 min. Uznawano go za ustalony, kiedy trzykrotnie uzyskano taką samą wartość strumienia. W przypadku serii doświadczeń badających wpływ soli mineralnej sprawdzano strumień permeatu dla roztworu chlorku sodu o stężeniu 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>. Następnie prowadzono serie badań z roztworami zawierającymi jony fluorkowe, surfaktanty i opcjonalnie chlorek sodu. W trakcie badań z roztworami fluorków (z CPC/ODA i z/lub bez chlorku sodu) strumień permeatu sprawdzano po okresie 1 h. W uzyskanym permeacie mierzono stężenie fluorków (metodą z odczynnikiem SPADNS). Roztwory były cyrkulowane w trakcie doświadczeń za pomocą pompy perystaltycznej. Początkowa objętość roztworów była równa 350 cm<sup>3</sup>. Po zaobserwowaniu spadku wydajności hydraulicznej, membrany poddawano płukaniu za pomocą 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH. Membrany płukano do momentu, aż strumień dla wody destylowanej po przepłukaniu był bliski pierwotnej wartości.

W pierwszym etapie badań sprawdzających wpływ stężenia i rodzaju surfaktantu na przebieg procesu MEUF stosowano wartości CMC zgodne z danymi literaturowymi (Tabela 14). Przed przystąpieniem do doświadczeń określających wpływ chlorku sodu wyznaczono CMC surfaktantów w obecności soli mineralnej (Tabela 16). W trakcie badań zastosowano wartości CMC uwzględniające wpływ chlorku sodu zgodne z Tabelą 16. CMC wyznaczono metodą konduktometryczną. Przygotowano w tym celu roztwory o różnym stężeniu surfaktantów (0,05; 0,1; 0,2; 0,25; 0,5; 0,75; 1, 2 oraz 3 g ODA/dm<sup>3</sup> lub 0,05; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,75; 0,8 oraz 1 g CPC/dm<sup>3</sup>) i fluorków (10 lub 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) oraz chlorku sodu (0,5 lub 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>). Następnie sporządzono wykresy przedstawiające zależność zmierzonej przewodności elektrolitycznej od stężenia roztworów (przykładowe wykresy przedstawiono na rys. 123 i rys. 124). Następnie przeprowadzono ekstrapolację krzywych poniżej i powyżej wartości CMC. Punkt ich przecięcia wyznaczał wartość krytycznego stężenia micelizacji.

Zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO) wyznaczano wykorzystując analizator HACH 550 TOC-TN. Zastosowano proces wysokotemperaturowego katalitycznego spalania. Przed wykonaniem oznaczenia 50 µl próbki zakwaszono 18,5% HCl.

W kolejnym kroku wyznaczano hydrauliczną wydajność membran dla zanieczyszczonych roztworów (strumień permeatu).

Strumień permeatu dla wody destylowanej ( $J_o$ ), roztworu chlorku sodu (0,5 lub 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>) lub roztworu fluorków ( $J$ ) wyznaczono zgodnie z wzorem (9) [135]:

$$J_{o,p} = \frac{V}{t \cdot F_{cz}}, \frac{m^3}{m^2 d} \quad (9)$$

gdzie:

$J_{o,p}$  – objętościowy strumień permeatu, odpowiednio dla wody destylowanej (lub 0,5/1 g NaCl/dm<sup>3</sup>) i badanych roztworów (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d);  $V$  – objętość wody lub roztworu fluorków przepływającego przez membranę w czasie  $t$  (m<sup>3</sup>);  $F_{cz}$  – powierzchnia czynna membrany (m<sup>2</sup>);  $t$  – czas procesu (d).

Do oceny podatności membran na blokowanie wyznaczano względną przepuszczalność –  $\frac{J}{J_o}$ . Przy czym  $J_o$  oznacza wartość strumienia dla wody destylowanej lub roztworu 0,5/1 g NaCl/dm<sup>3</sup> (w trakcie serii badań dotyczących wpływu stężenia NaCl na przebieg procesu MEUF), zaś  $J$  oznacza wartość strumienia permeatu uzyskaną dla roztworów zawierających SPC, fluorki i opcjonalnie NaCl.

Stopień zatrzymania fluorków (współczynnik retencji) wyznaczano ze wzoru (10):

$$R = \frac{c_n - c_p}{c_n} \cdot 100\% \quad (10)$$

gdzie:

$R$  – współczynnik retencji (%);  $C_n$  – stężenie fluorków w nadawie (mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>);  
 $C_p$  – stężenie fluorków w permeacie (mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>).



## 6. Wyniki badań i dyskusja

### 6.1. Odsalanie wody w procesie elektrodializy (ED)

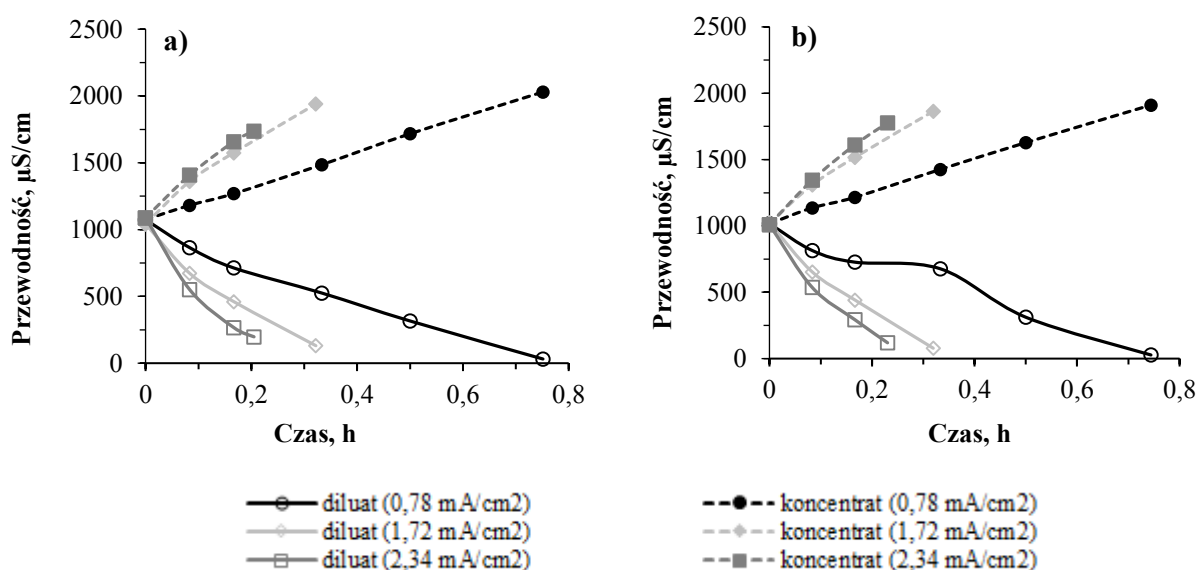
Przed przystąpieniem do badań nad usuwaniem fluorków z roztworów wodnych przeprowadzono doświadczenia z samym chlorkiem sodu (NaCl). Stężenie soli mineralnej wynosiło 0,5 i 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>. Proces ED prowadzono dla 3 wartości gęstości prądowej – 0,78; 1,72 oraz 2,34 mA/cm<sup>2</sup> (0,05; 0,11 oraz 0,15 A). W kolejnym etapie sprawdzono wpływ materii organicznej na proces ED w obecności chlorku sodu. Następnie przeprowadzono doświadczenia z roztworami zawierającymi także fluorki. Zasadnicze badania nad usuwaniem fluorków w procesie ED przeprowadzono przy gęstości prądowej wynoszącej 1,72 mA/cm<sup>2</sup>.

#### 6.1.1. Elektrodialityczne odsalanie roztworów NaCl

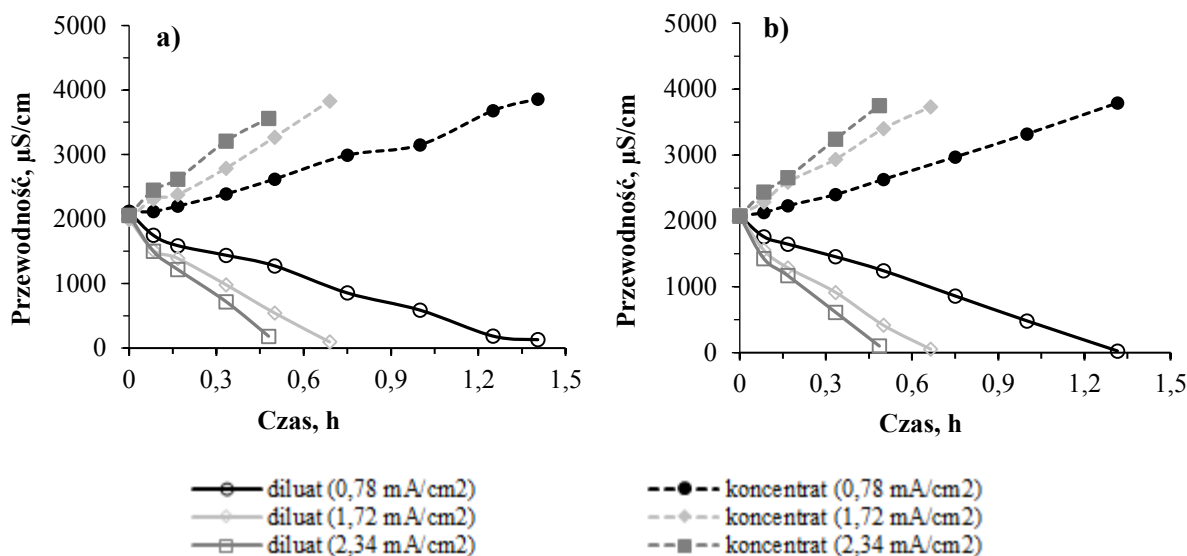
##### 6.1.1.1. Wpływ gęstości prądowej na stopień odsolenia

W pierwszym etapie badań odsalano roztwory o stężeniu 0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>. Początkowo przeprowadzono badania z roztworami bez zawartości materii organicznej. Badania prowadzono przy gęstościach prądowych wynoszących 0,78; 1,72 i 2,34 mA/cm<sup>2</sup>. Zmianę przewodności i stopnia odsolenia w czasie przedstawiają rys. 18–21.

Zarówno diluat, jak i koncentrat zawierały wyłącznie chlorek sodu (0,5 lub 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>).

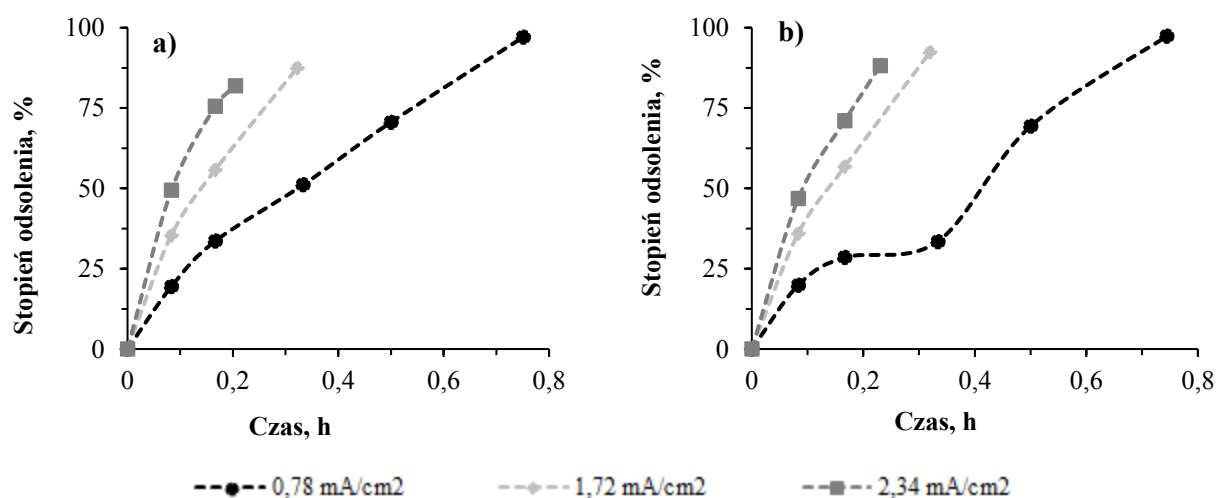


Rys. 18. Zmiana przewodności w czasie w zależności od gęstości prądowej,  $C_0 = 0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$   
a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA

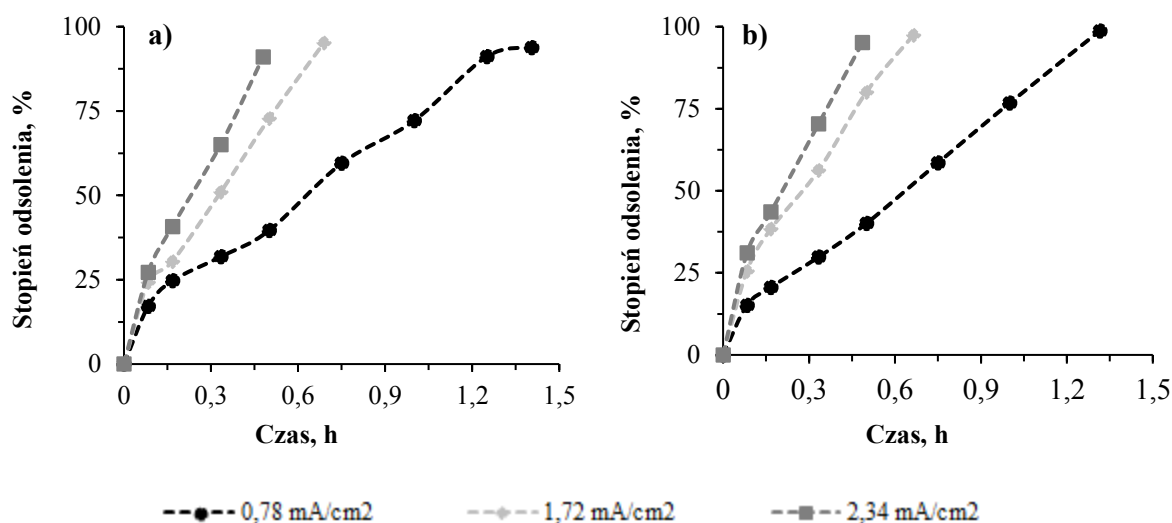


**Rys. 19.** Zmiana przewodności w czasie w zależności od gęstości prądowej,  $C_0 = 1,0 \text{ g NaCl/dm}^3$   
 a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA

Podczas badań z roztworami o stężeniu  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  z membranami PC-SA przewodność diluatu została obniżona do  $31,3\text{--}197,6 \mu\text{S/cm}$  (rys. 18). W przypadku membran PC-MVA finalna przewodność elektrolityczna diluatu wahała się od  $27,5$  do  $119,6 \mu\text{S/cm}$  (rys. 18b). Jednocześnie przewodność koncentratu po zakończeniu procesu z roztworem  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  wzrosła maksymalnie do  $2030 \mu\text{S/cm}$ . Niezależnie od rodzaju membrany efektywność odsalania malała wraz ze zwiększeniem gęstości prądowej (rys. 20 i 21). Dla roztworów zawierających  $1 \text{ g NaCl/dm}^3$  przewodność diluatu została obniżona do  $96,2\text{--}130,7 \mu\text{S/cm}$  i  $26,6\text{--}101,1 \mu\text{S/cm}$ , odpowiednio dla procesu ED z wykorzystaniem membran PC-SA i PC-MVA (rys. 19). Jednocześnie przewodność koncentratu po procesie wzrosła około dwukrotnie i maksymalnie wynosiła  $3860 \mu\text{S/cm}$ . Reasumując, obniżenie wartości gęstości prądowej prowadziło do zwiększenia skuteczności odsalania.

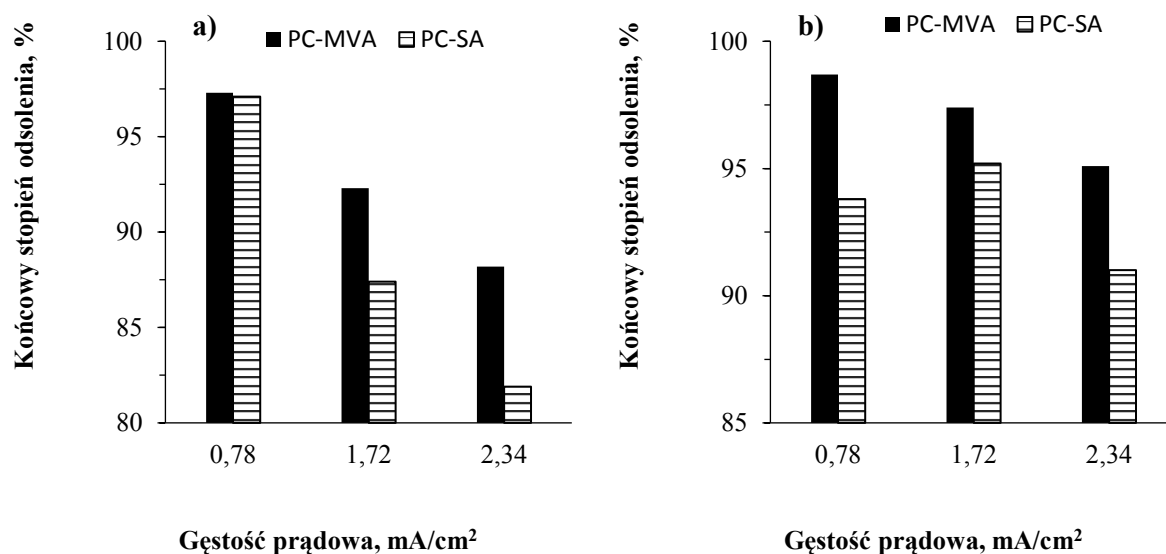


**Rys. 20.** Zmiana stopnia odsolenia w czasie w zależności od gęstości prądowej,  $C_0 = 0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$ ,  
 a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA



Rys. 21. Zmiana stopnia odsolenia w czasie w zależności od gęstości prądowej,  $C_0 = 1,0 \text{ g NaCl/dm}^3$ , a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA

Na rys. 22 przedstawiono końcowy stopień odsolenia w zależności od rodzaju membrany, gęstości prądowej i stężenia chlorku sodu.



Rys. 22. Końcowy stopień odsolenia w zależności od gęstości prądowej a)  $C_0 = 0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  b)  $C_0 = 1,0 \text{ g NaCl/dm}^3$

Efektywność odsalania roztworu  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  w procesie ED z membranami monoanionselektywnymi PC-MVA wynosiła 88,2–97,3%, zaś zastosowanie membran konwencjonalnych PC-SA pozwoliło na 81,9–91,7% odsolenie (rys. 22a). Silniej stężone roztwory ( $1 \text{ g NaCl/dm}^3$ ) zostały odsolone w 95,1–98,7% w procesie z membranami PC-MVA. Membrany PC-SA umożliwiły zmniejszenie stopnia zasolenia roztworów o 91–95,2%

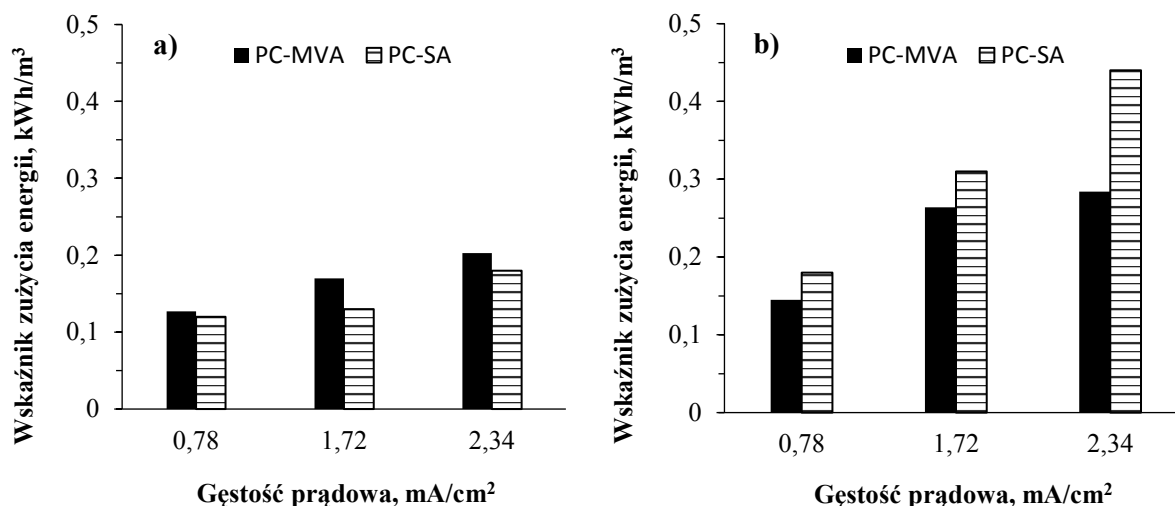
(rys. 22b). Ponownie wykazano, że wzrost gęstości prądowej miał negatywny wpływ na efekty oczyszczania.

W przypadku badań z membranami PC-SA i roztworami o stężeniu 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> proces odsalania trwał 12, 19 i 45 min, natomiast dla membran PC-MVA czas procesu wynosił 14, 19 i 44 min. Były to wartości uzyskane odpowiednio dla gęstości prądowej równej 2,34; 1,72 i 0,78 mA/cm<sup>2</sup>. Po zwiększeniu ilości soli mineralnej do 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> proces ED z membranami PC-MVA zakończył się po 29, 40 oraz 79 min, kiedy gęstość prądowa wynosiła odpowiednio 2,34; 1,72 oraz 0,78 mA/cm<sup>2</sup>. W przypadku membran PC-SA wartości te wynosiły 29, 41 i 84 min. W porównaniu z roztworami zawierającymi 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> czas trwania procesu uległ około dwukrotnemu wydłużeniu. Wydłużenie czasu trwania procesu ED wraz ze zwiększaniem stężenia soli (przy stałej gęstości prądowej) wynika bezpośrednio z prawa Faradaya. Zgodnie z nim czas elektrodializy zależy od natężenia prądu i ilości jonów, które należy usunąć z roztworu podczas procesu. Jednocześnie w przypadku obu stężeń soli wykazano, że zwiększenie gęstości prądowej w trakcie procesu przyczyniało się do pogorszenia skuteczności odsalania w trakcie elektrodializy. Można to wytłumaczyć zjawiskiem polaryzacji stężeniowej. Pod koniec procesu prawdopodobnie dochodziło do wyczerpania się jonów w warstwie polaryzacyjnej utworzonej przy powierzchni membrany w komorze diluatu, przy jednoczesnym podwyższeniu stężenia NaCl w warstwie polaryzacyjnej w komorze koncentratu. To natomiast prowadziło do zwiększenia oporności komór i całego stosu, tym szybciej, im większe było natężenie prądu i zatrzymanie procesu ED. Przy wyższych gęstościach prądowych w oczyszczanym roztworze nadal była obecna sól [136].

Zaobserwowano, że w przypadku doświadczeń z roztworami o stężeniu 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> osiągnięto nieco wyższy stopień odsolenia. Zawartość soli mineralnej w oczyszczanych roztworach wpływa na wartość oporności stosu elektrodialitycznego [137]. Wraz ze zwiększaniem stopnia zasolenia oporność układu maleje, co przekłada się na lepszą skuteczność odsalania i sprawniejsze prowadzenie procesu. Jednocześnie wykazano, że lepszymi właściwościami separacyjnymi charakteryzowały się membrany PC-MVA i pozwoliły uzyskać większy stopień odsolenia. Było to związane z ich silniej usieciowaną strukturą wewnętrzną i większą liczbą przenoszenia jonów (Tabela 10), co pozwalało na skuteczniejszy transport jonów i uzyskanie lepszych efektów oczyszczania wody.

#### **6.1.1.2. Zapotrzebowanie energii**

Zużycie energii niezbędnej do odsolenia roztworu NaCl w procesie ED w zależności od gęstości prądowej przedstawiono na rys. 23.



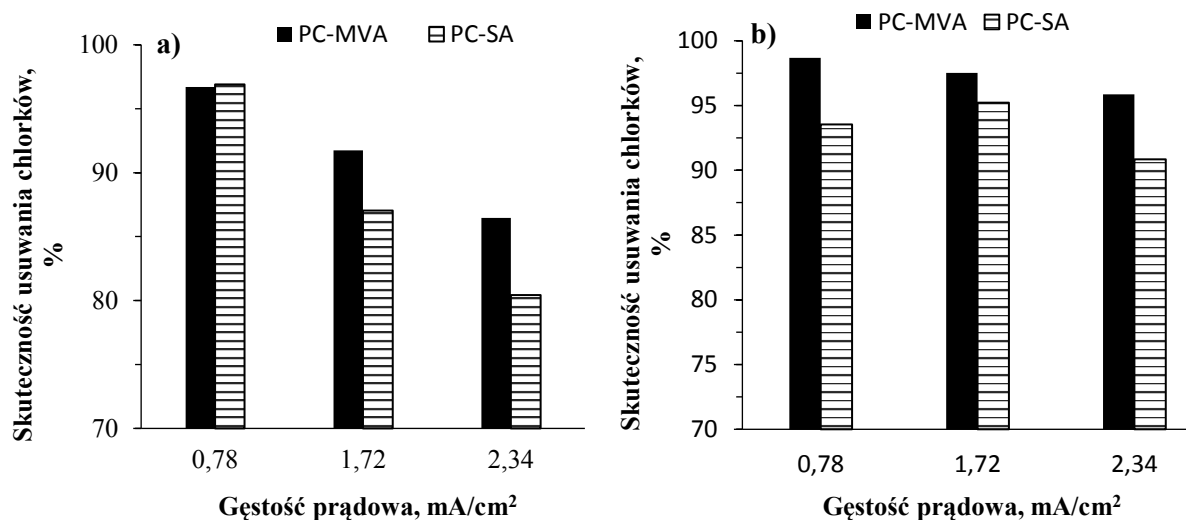
**Rys. 23.** Wskaźnik zużycia energii w zależności od gęstości prądowej i rodzaju membran  
 a)  $C_0 = 0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  b)  $C_0 = 1,0 \text{ g NaCl/dm}^3$

Wskaźnik zużycia energii w procesie ED z membranami PC-SA i roztworami o stężeniu  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  wahał się od  $0,12$  do  $0,18 \text{ kWh/m}^3$ . W przypadku membran monoanionoselektywnych wartość ta wynosiła  $0,127\text{--}0,203 \text{ kWh/m}^3$  (rys. 23a). Zapotrzebowanie na energię wzrastało wraz ze zwiększaniem gęstości prądowej niezależnie, od rodzaju membrany jonowymiennej. Zużycie energii w trakcie badań z roztworami o stężeniu  $1,0 \text{ g NaCl/dm}^3$  było wyższe niż w przypadku roztworów zawierających  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$ . Wskaźnik zużycia energii wahał się od  $0,145$  do  $0,284 \text{ kWh/m}^3$  (membrany PC-MVA) oraz od  $0,18$  do  $0,44 \text{ kWh/m}^3$  (membrany PC-SA) (rys. 23b). W obu przypadkach wzrost gęstości prądowej prowadził do zwiększenia zapotrzebowania na energię.

Zaobserwowano, że wskaźnik zużycia energii w procesie ED z membranami monoanionoselektywnymi PC-MVA i roztworami soli  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  był nieznacznie wyższy niż w procesie ED z konwencjonalnymi membranami PC-SA. Membrany monojonoselektywne charakteryzują się dużą opornością elektryczną, co wynika z ich struktury. Mają one grubą, silnie usieciowaną warstwę polimerową o ładunku przeciwnym do zasadniczego ładunku membrany [53, 136]. Dzięki temu możliwa jest separacja jonów jednowartościowych od jonów wielowartościowych. Membrana PC-MVA charakteryzuje się kilkukrotnie większą opornością niż membrana PC-SA i stąd wyższe zapotrzebowanie energii w procesie elektrodialitycznego odsalania. Jednakże przy wyższym stężeniu soli ( $1 \text{ g NaCl/dm}^3$ ) prawidłowość ta nie została potwierdzona. Wydaje się to niezrozumiałe, tym bardziej że dalsze serie badań wykazywały na ogół większe zużycie energii w procesie ED z membranami PC-MVA niż z membranami PC-SA (rys. 30, 43, 53). Istotnym czynnikiem wpływającym na zapotrzebowanie na energię była gęstość prądowa w trakcie procesu. Ponadto, więcej energii do przeprowadzenia procesu elektrodialitycznego odsalania było wymagane podczas badań z roztworem zawierającym  $1 \text{ g NaCl/dm}^3$ . Jest to zgodne z prawami fizyki, zgodnie z którymi zasolenie roztworu wpływa na czas procesu i zużycie energii.

### 6.1.1.3. Skuteczność usuwania chlorków

W trakcie doświadczeń badano także skuteczność usuwania jonów chlorkowych (rys. 24). Ich początkowa zawartość wynosiła 303 mg/dm<sup>3</sup> lub 606 mg/dm<sup>3</sup> (w zależności od stężenia NaCl).



**Rys. 24.** Skuteczność usuwania chlorków w zależności od gęstości prądowej i rodzaju membran a) C<sub>0</sub> = 303 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>) b) C<sub>0</sub> = 606 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (1 g NaCl/dm<sup>3</sup>)

W procesie ED z membranami monoanionoselektywnymi PC-MVA i początkową zawartością jonów chlorkowych na poziomie 303 mg/dm<sup>3</sup> stopień ich usunięcia wynosił 86,5–96,7%, podczas gdy ED z tradycyjnymi membranami PC-SA pozwoliła na 80,4–96,9% eliminację jonów chlorkowych. W obu przypadkach zwiększenie gęstości prądowej prowadziło do obniżenia skuteczności usuwania jonów Cl<sup>-</sup> (rys. 24a).

Podczas elektrodialitycznego odsalania roztworu o stężeniu 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> (606 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) usunięto 95,9–98,7% chlorków z zastosowaniem membran PC-MVA i 90,9–95,2% w trakcie serii z membranami PC-SA. Podczas eksperymentów z monoanionoselektywnymi membranami skuteczność eliminacji malała wraz ze zwiększaniem gęstości prądowej. Dla procesu ED ze standardowymi membranami anionowymi zależność stopnia usunięcia chlorków od gęstości prądowej nie była już tak jednoznaczna i najlepsze efekty uzyskano przy gęstości prądowej 1,72 mA/cm<sup>2</sup> (rys. 24b).

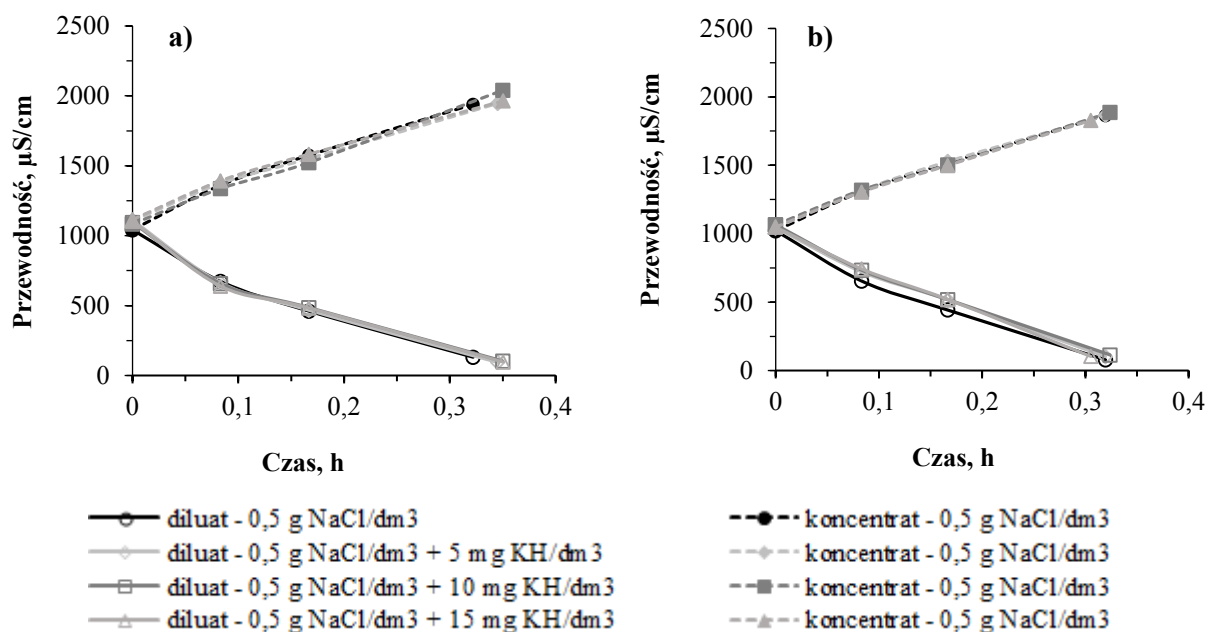
Zaobserwowano, że skuteczność usuwania chlorków była nieco większa dla roztworów zawierających 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>, (w porównaniu z roztworami zawierającymi 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>). Potwierdza to wcześniejsze spostrzeżenia, że większa siła jonowa odsalanego roztworu wpływa korzystnie na transport jonów z komór diluatu do komór koncentratu. Jony chlorkowe były nieco skuteczniej usuwane przez membrany monoanionoselektywne. Są to membrany przeznaczone do transportowania jonów (anionów) jednowartościowych, co pozwala na ich separację od jonów wielowartościowych. Korzystniejsze warunki transportu jonów chlorkowych przez membrany monoselektywne wiążą się z większą wartością liczby przenoszenia (0,97 dla membrany PC-MVA w stosunku do wartości 0,93 dla membrany PC-SA, Tabela 10), co znalazło odzwierciedlenie w wyższej skuteczności usuwania jonów Cl<sup>-</sup> przez membrany PC-MVA (rys. 24b). Jednocześnie wykazano negatywny wpływ zwiększenia wartości gęstości prądowej na proces odsalania i eliminację jonów chlorkowych, co było spowodowane niepożądanym zjawiskiem polaryzacji stężeniowej. Mechanizm tego zjawiska szczegółowo przedstawiono w rozdziale 6.1.1.1.

## 6.1.2. Elektrodialityczne odsalanie roztworów NaCl w obecności substancji humusowych

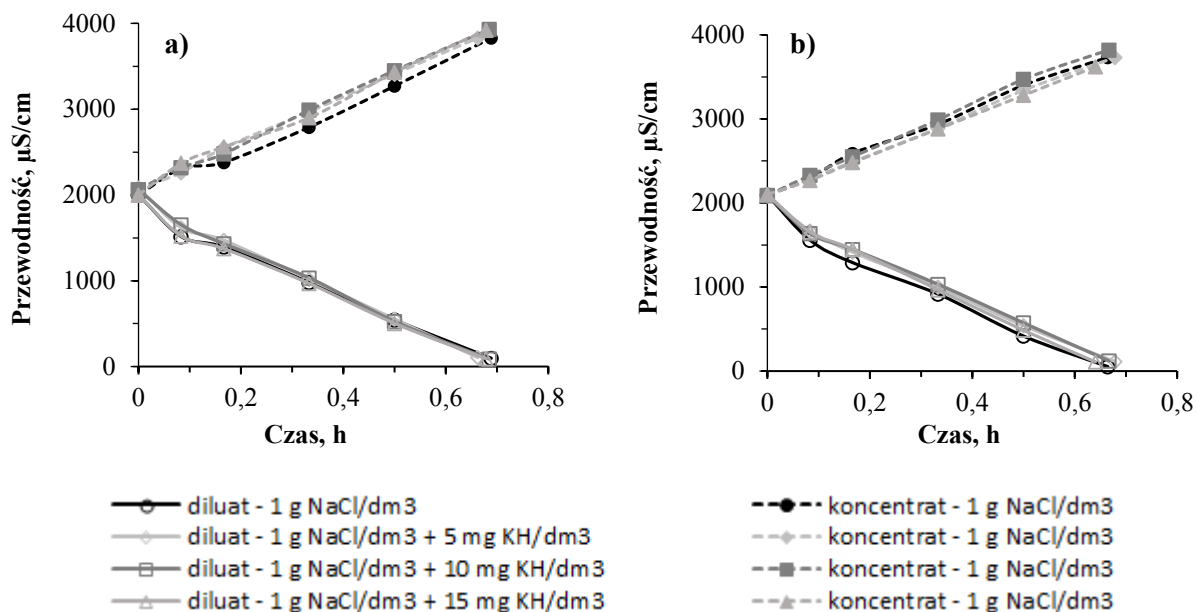
### 6.1.2.1. Wpływ substancji humusowych na stopień odsolenia

W badaniach wykorzystano roztwory zawierające chlorek sodu ( $0,5; 1,0 \text{ g NaCl/dm}^3$ ) i substancje humusowe ( $5, 10 \text{ i } 15 \text{ mg/dm}^3$ ). Koncentrat zawierał wyłącznie chlorek sodu w stężeniu  $0,5; 1,0 \text{ g NaCl/dm}^3$ . W trakcie badań poddano testom dwa rodzaje membran – PC-SA (standardowa anionowymienna) i PC-MVA (monoanionoselektywne). Zastosowanie dwóch typów membran miało na celu porównanie ich skuteczności w oczyszczaniu roztworów. Jednocześnie zamierzono zbadać w jakim stopniu membrany są podatne na zjawisko *foulingu* spowodowane obecnością kwasów humusowych. Graniczna gęstość prądowa dla roztworów o stężeniu  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  była równa  $2,57 \text{ i } 2,38 \text{ mA/cm}^2$ , odpowiednio dla membran PC-SA i PC-MVA. Dla roztworów o stężeniu  $1 \text{ g NaCl/dm}^3$  graniczna gęstość prądowa była równa  $5,15 \text{ i } 4,75 \text{ mA/cm}^2$ , odpowiednio dla membran PC-SA i PC-MVA. W celu osiągnięcia jak najlepszych efektów oczyszczania wody zaleca się, by pracować przy wartości gęstości prądowej nie przekraczającej  $80\% i_{lim}$ . Stąd gęstość prądowa w trakcie badań wynosiła  $1,72 \text{ mA/cm}^2$ . Kwasy humusowe są powszechne w wodach naturalnych, a ich stężenie w wodach powierzchniowych przeważnie nie przekracza  $30 \text{ mg/dm}^3$  [46]. Naturalna materia organiczna (NOM) obecna w wodzie (np. KH) może wchodzić w interakcję z rozpuszczonymi zanieczyszczeniami i tworzyć rozpuszczalne (lub nierozpuszczalne) związki kompleksowe. Z drugiej strony substancje humusowe w znaczny sposób przyczyniają się do zjawiska *foulingu* w procesie ED. W efekcie kwasy humusowe są w stanie wpływać na transport jonów w trakcie procesu, jak i oporność elektryczną membran. Ze względu na wpływ fluorków na zdrowie i konieczność ich eliminacji, gdy występuje w nadmiarze, racjonalnym wydaje się zbadanie wpływu NOM na usuwanie fluorków [138, 139].

Wykresy przedstawiające zmianę przewodności i stopnia odsolenia w czasie przedstawiono na rys. 25–28.

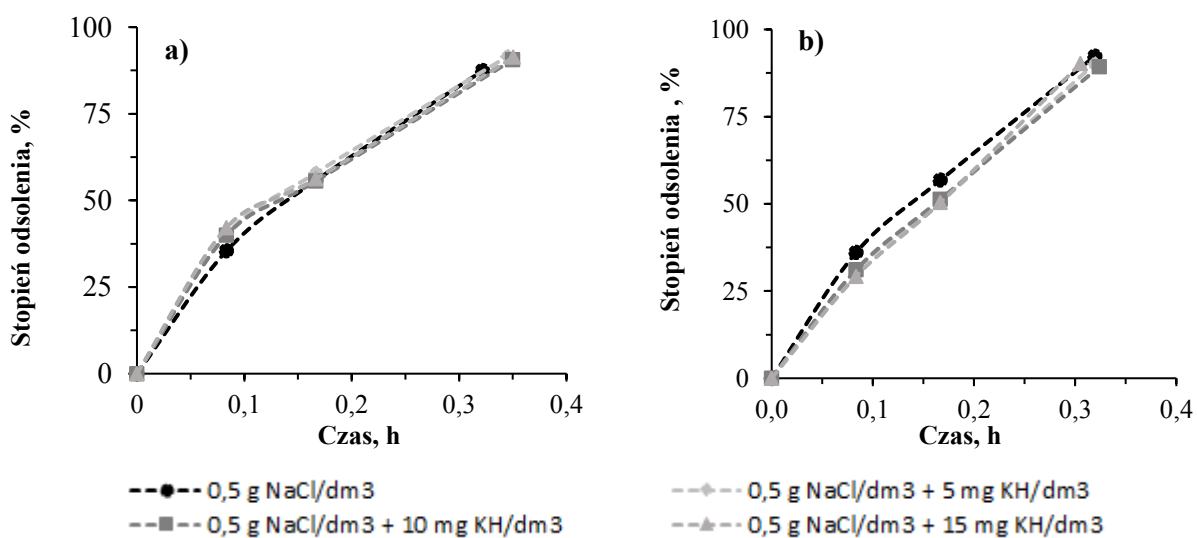


Rys. 25. Zmiana przewodności w czasie w zależności od stężenia kwasów humusowych a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA,  $C_0 = 0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$ ; gęstość prądowa  $1,72 \text{ mA/cm}^2$



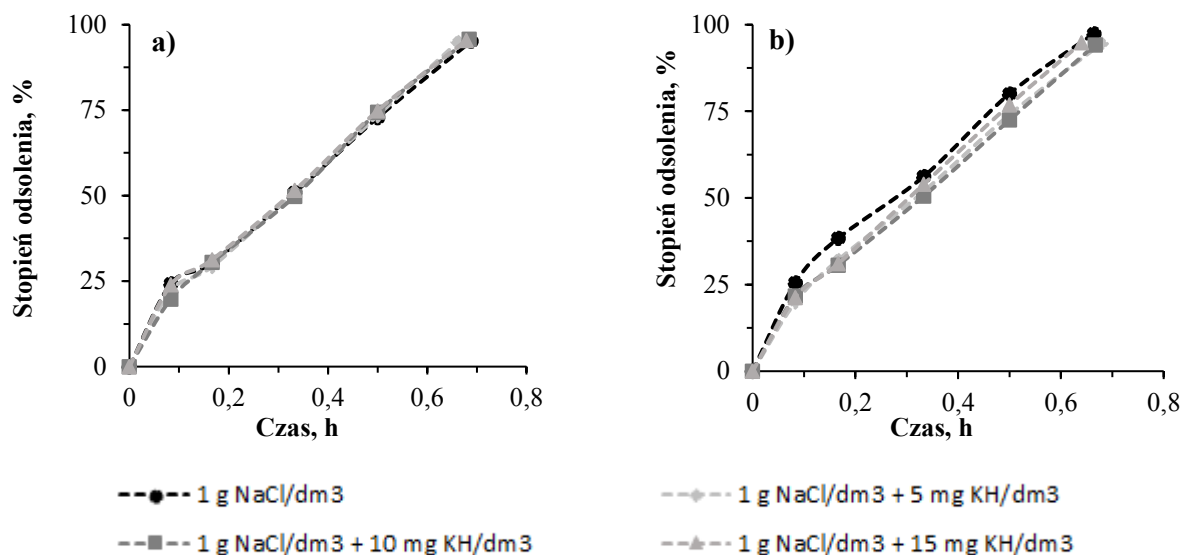
Rys. 26. Zmiana przewodności w czasie w zależności od stężenia kwasów humusowych a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA,  $C_0 = 1,0 \text{ g NaCl/dm}^3$ ; gęstość prądowa  $1,72 \text{ mA/cm}^2$

Przewodność oczyszczanych roztworów o zawartości  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  trakcie badań z membranami PC-SA została zmniejszona do  $93,5\text{--}103,2 \text{ } \mu\text{S/cm}$ . Jednocześnie przewodność koncentratu wzrosła do  $1946\text{--}2040 \text{ } \mu\text{S/cm}$  (rys. 25a). W trakcie badań z membranami monoanionoselektywnymi końcowa przewodność diluatu wynosiła  $102\text{--}114,4 \text{ } \mu\text{S/cm}$ . Równoległe zaobserwowano wzrost przewodności koncentratu po procesie do  $1887 \text{ } \mu\text{S/cm}$  (rys. 25b). Podczas badań z roztworami o stężeniu  $1 \text{ g NaCl/dm}^3$  końcowa przewodność diluatu wahała się od  $87,7$  do  $104,7 \text{ } \mu\text{S/cm}$  i od  $94,2$  do  $94,8 \text{ } \mu\text{S/cm}$ , odpowiednio w procesie z membranami PC-SA i PC-MVA (rys. 26). Przewodność koncentratu natomiast wzrosła maksymalnie do  $3920 \text{ } \mu\text{S/cm}$ . Zaobserwowano, że obecność KH we wszystkich przypadkach w nieznaczny sposób prowadziła do pogorszenia końcowej jakości diluatu.



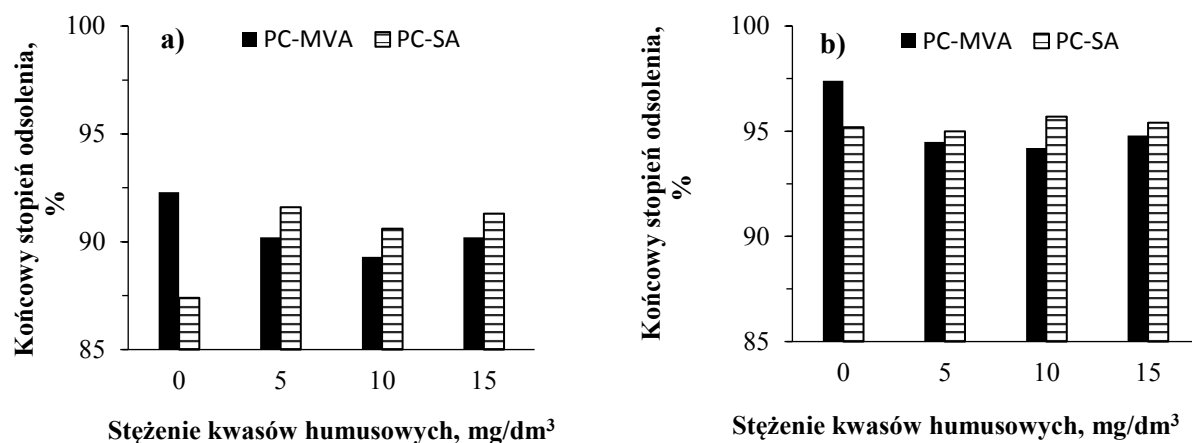
Rys. 27. Zmiana stopnia odsolenia w czasie w zależności od stężenia kwasów humusowych a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA,  $C_0 = 0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$ ; gęstość prądowa  $1,72 \text{ mA/cm}^2$





**Rys. 28.** Zmiana stopnia odsolenia w czasie w zależności od stężenia kwasów humusowych a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA,  $C_0 = 1,0 \text{ g NaCl/dm}^3$ ; gęstość prądowa  $1,72 \text{ mA/cm}^2$

Rys. 29 przedstawia wartość końcowego stopnia odsolenia w zależności od stężenia kwasów humusowych.



**Rys. 29.** Końcowy stopień odsolenia w zależności od stężenia kwasów humusowych i rodzaju membrany a)  $C_0 = 0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  b)  $C_0 = 1,0 \text{ g NaCl/dm}^3$ ; gęstość prądowa  $1,72 \text{ mA/cm}^2$

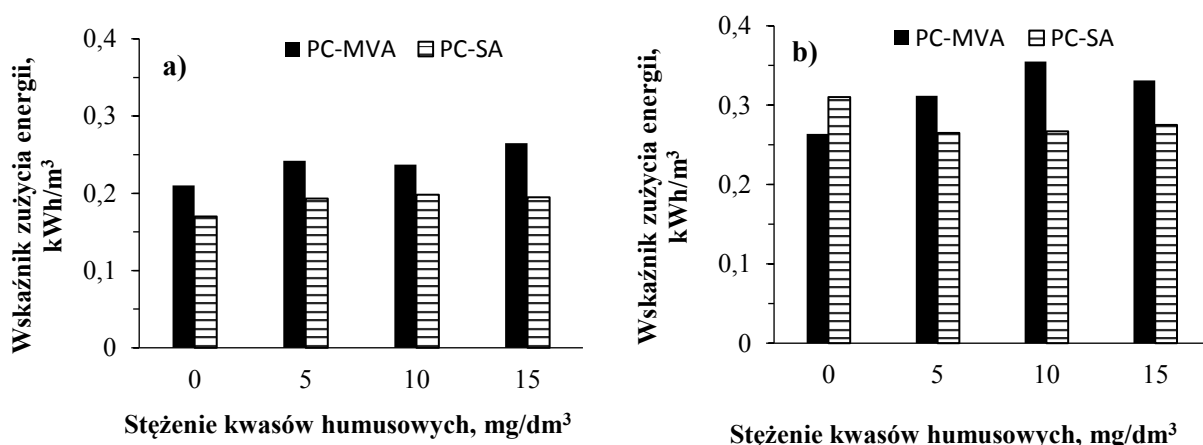
W trakcie badań z roztworami zawierającymi  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  zasolenie roztworów maksymalnie obniżono o 91,6% w procesie z membranami PC-SA i o 92,3% w procesie z membranami PC-MVA (rys. 29a). Stopień odsolenia roztworów o stężeniu  $1 \text{ g NaCl/dm}^3$  mieścił się w granicach 95,0–95,7% i 94,2–97,4%, odpowiednio w procesie z membranami PC-SA i membranami PC-MVA (rys. 29b).

W trakcie badań z roztworami  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  membranami PC-MVA proces trwał 19,1; 19,4 oraz 18 min, kiedy stężenie kwasów humusowych było odpowiednio równe 5, 10 i 15  $\text{mg KH/dm}^3$ . W przypadku ED z membranami PC-SA nie zaobserwowano znacznego wpływu obecności KH na czas trwania procesu, który dla każdej z serii badań wynosił około 21 min (rys. 27). Czas trwania procesu uległ prawie dwukrotnemu wydłużeniu dla testów

z roztworami 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> i wynosił 40; 41 oraz 41 min, kiedy zawartość materii organicznej sięgała odpowiednio 5, 10 i 15 mg/dm<sup>3</sup> (doświadczenia z membranami PC-SA). W przypadku membran PC-MVA proces ED trwał odpowiednio 41, 40 oraz 38 min (rys. 28). Uzyskane wyniki korespondują z prawem Faradaya, zgodnie z którym czas procesu będzie zależny od ilości jonów, które należy usunąć. Ponownie, jak w sekcji 6.1.1.1. wykazano, że zwiększenie zasolenia oczyszczanych roztworów przyczyniało się do wzrostu efektywności odsalania. W trakcie badań wykazano nieznaczne wydłużenie trwania procesu w obecności materii organicznej. Było to prawdopodobnie spowodowane zdeponowaniem cząsteczek kwasów humusowych na/w powierzchni membran, zwłaszcza membran PC-SA. W efekcie doszło do zwiększenia oporności elektrycznej stosu. To natomiast prowadziło do wydłużenia czasu trwania procesu wraz ze zwiększeniem stężenia KH. Zaobserwowano, że obecność materii organicznej przyczyniała się do pogorszenia skuteczność odsalania jedynie w przypadku serii badań z membranami PC-MVA. Z kolei, podczas odsalania roztworów NaCl zawierających kwasy humusowe z wykorzystaniem membran PC-SA zaobserwowano polepszenie stopnia odsolenia, zwłaszcza dla roztworu zawierającego 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> (rys. 29a). Prawdopodobnie zaobserwowane zależności związane są oddziaływaniami pomiędzy makrocząsteczkami KH a jonami Cl<sup>-</sup>. W przypadku znacznego zagęszczania KH w warstwie granicznej przy membranie PC-SA może dochodzić do zmniejszenia promienia hydratacyjnego jonów Cl<sup>-</sup> i ich ułatwionego transportu do komór koncentratu. Membrany PC-MVA, jako mniej podatne na fouling, przyczyniają się do pozostania cząsteczek KH w masie roztworu (diluatu), a to może utrudniać transport jonów Cl<sup>-</sup> do komór koncentratu.

### 6.1.2.2. Zapotrzebowanie energii

Wskaźniki zużycia energii dla elektrodialitycznego odsalania roztworów soli z substancjami humusowymi przedstawiono na rys. 30.



**Rys. 30.** Wskaźnik zużycia energii w zależności od stężenia kwasów humusowych i rodzaju membran a) C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> b) C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>

W przypadku membran PC-MVA proces wymagał nakładów energii w ilości 0,17–0,265 kWh/m<sup>3</sup>, kiedy oczyszczano roztwory o zawartości soli 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>.

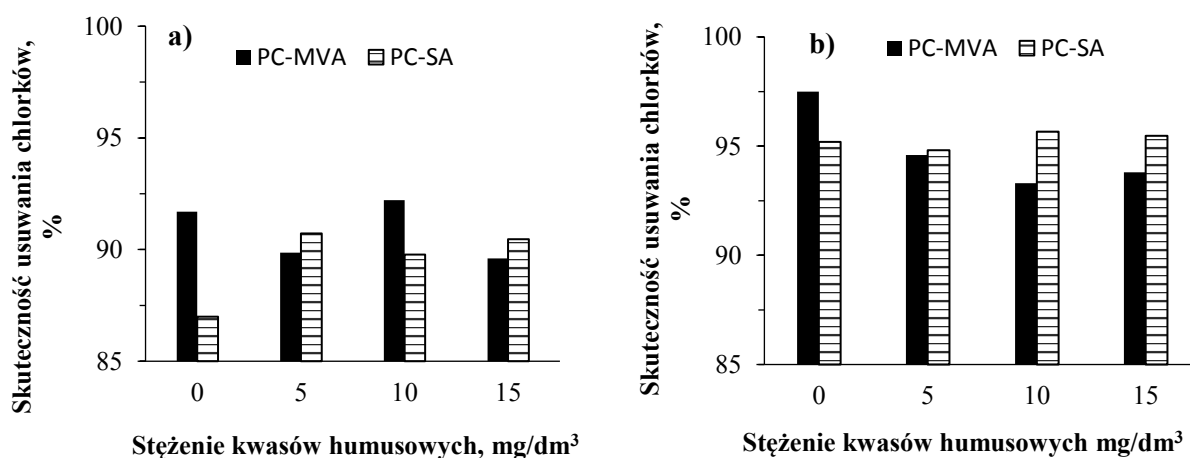
W przypadku klasycznych membran PC-SA była ona nieco niższa i wahała się od 0,193 do 0,21 kWh/m<sup>3</sup>. W procesie ED zarówno z membranami PC-MVA, jak i PC-SA zwiększenie zawartości materii organicznej prowadziło do zwiększenia zapotrzebowania na energię.

Po zwiększeniu zawartości soli do 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> zużycie energii w trakcie badań z membranami PC-SA wynosiło 0,265–0,31 kWh/m<sup>3</sup>. Obecność kwasów humusowych spowodowała nieznaczne obniżenie wskaźnika zużycia energii, który utrzymywał się na stałym poziomie niezależnie od stężenia KH. W przypadku membran PC-MVA zapotrzebowanie na energię było wyższe i wahało się od 0,264 do 0,355 kWh/m<sup>3</sup>. Wartości uzyskane dla roztworów zawierających kwasy humusowe były wyższe niż dla roztworów bez obecności materii organicznej.

Uwzględniając wyniki uzyskane w sekcji 6.1.1.2. można stwierdzić, że w przypadku roztworów o stężeniu 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> zapotrzebowanie na energię było większe o około 50% (w stosunku do energii niezbędnej do odsolenia roztworów 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>). Wykazano także, że zapotrzebowanie na energię było na ogół nieznacznie wyższe w przypadku roztworów zawierających substancje organiczne. Potwierdza to przypuszczenia, że obecność kwasów humusowych prowadzi do zwiększenia zapotrzebowania na energię. W trakcie procesu dochodziło do deponowania materii organicznej na powierzchni membran (rozdział 6.1.2.4.), a to natomiast prowadziło do zwiększenia oporności stosu membranowego. Rezultatem był wzrost zapotrzebowania na energię. Większe zapotrzebowanie na energię w przypadku membran PC-MVA było wynikiem posiadania przez te membrany silniej usieciowanej struktury wewnętrznej membrany w stosunku do membrany PC-SA (jak wyjaśniono w rozdz. 6.1.1.1.).

### 6.1.2.3. Skuteczność usuwania chlorków

Skuteczność usuwania jonów chlorkowych w obecności kwasów humusowych dla obu badanych membran przedstawiono na rys. 31. Testy prowadzono dla roztworów soli o stężeniu 0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>, co odpowiednio odpowiadało zawartości jonów chlorkowych w ilości 303 i 606 mg Cl/dm<sup>3</sup>.



**Rys. 31.** Skuteczność usuwania chlorków w zależności od stężenia kwasów humusowych i rodzaju membran a) C<sub>0</sub> = 303 mg Cl/dm<sup>3</sup> (0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>) b) C<sub>0</sub> = 606 mg Cl/dm<sup>3</sup> (1 g NaCl/dm<sup>3</sup>); gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>

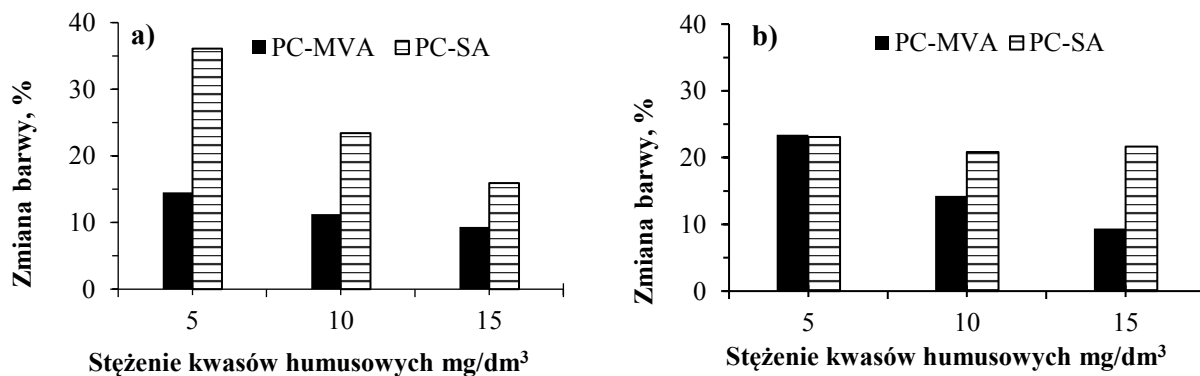
W trakcie badań z membranami PC-SA i zawartością chlorków w ilości 303 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> stopień usunięcia chlorków wahał się od 87 do 90,7%. Obecność materii organicznej w niewielkim stopniu zwiększyła efekty oczyszczania w procesie ED. Z wykorzystaniem membran PC-MVA stopień eliminacji jonów chlorkowych był równy 89,6–92,2%. W tym wypadku obecne w roztworach kwasy humusowe prowadziły do nieznacznego obniżenia skuteczności usuwania jonów Cl<sup>-</sup>.

Podczas eksperymentów z roztworami o stężeniu 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> (606 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) w procesie z membranami PC-MVA usunięto 93,3–97,5% jonów chlorkowych. Ponownie materia organiczna w nieznacznym stopniu obniżyła stopień eliminacji jonów Cl<sup>-</sup>. Z zastosowaniem membran PC-SA stężenie chlorków obniżono od 94,8 do 95,7%. Przy zawartości KH w ilości 10 mg/dm<sup>3</sup> chlorki były eliminowane najskuteczniej. Podobnie, jak w przypadku słabiej stężonych roztworów, skuteczność usuwania jonów Cl<sup>-</sup> wzrastała o kilka procent w obecności materii organicznej.

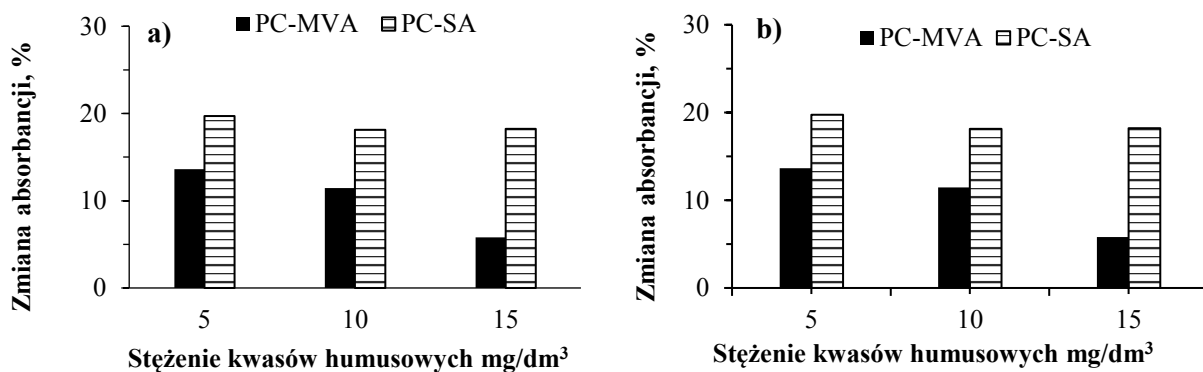
Ponownie wykazano (rozdział 6.1.1.3.), że zwiększenie siły jonowej roztworu prowadziło do podwyższenia skuteczności usuwania jonów chlorkowych. Zaobserwowano, że nieco lepszymi właściwościami transportowymi w obecności KH cechowały się membrany PC-SA. Wykazano również, że w procesie z membranami PC-MVA obecność materii organicznej w niewielkim stopniu prowadziła do obniżenia efektów oczyszczania. Odwrotną tendencję stwierdzono podczas badań z membranami PC-SA. Zaobserwowane zależności związane z usuwaniem jonów Cl<sup>-</sup> w obecności KH dla obu membran (PC-MVA i PC-SA) stanowią odzwierciedlenie wyników badań dotyczących stopnia odsolenia (rys. 29) i zostały szczegółowo wyjaśnione w rozdziale 6.1.2.1.

#### 6.1.2.4. Zmiana barwy i absorbancji podczas procesu ED

Jak już wspomniano (rozdz. 6.1.2.1.), w celu oceny podatności membran jonowymiennych na *fouling* organiczny, monitorowano barwę i absorbancję diluatu i koncentratu podczas procesu ED. Zaobserwowano, że w trakcie badań barwa i absorbancja oczyszczanych roztworów uległy obniżeniu. Przy zawartości KH na poziomie 5, 10 i 15 mg KH/dm<sup>3</sup> barwa sięgała odpowiednio 25, 50 i 75 mg Pt/dm<sup>3</sup>. Wartość obniżenia tych parametrów w zależności od rodzaju zastosowanych membran i stężenia materii organicznej przedstawiono na rys. 32 i rys. 33.

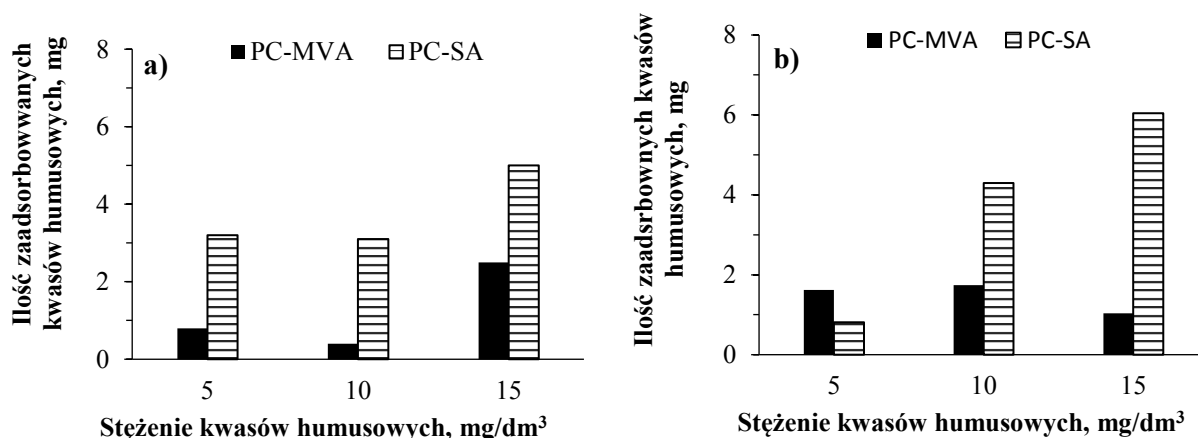


**Rys. 32.** Stopień obniżenia barwy a) 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> b) 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup> w zależności od stężenia kwasów humusowych i rodzaju membran; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>



**Rys. 33.** Stopień obniżenia absorpcji w zależności od stężenia kwasów humusowych i rodzaju membran a) 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> b) 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>

W trakcie doświadczeń z roztworem 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> barwa uległa obniżeniu o 9,3–14,5% (badania z membranami PC-MVA) i 15,9–36,1% (w trakcie doświadczeń z membranami PC-SA). Jednocześnie zaobserwowano, że absorpcja uległa obniżeniu maksymalnie o 19,7%, kiedy prowadzono badania z konwencjonalnymi membranami. W trakcie doświadczeń z membranami monoanionoselektywnymi zmiana absorpcji wynosiła maksymalnie 13,6%. Prowadząc badania z roztworami o zawartości 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> ponownie zaobserwowano, że w przypadku membran PC-MVA stopień obniżenia barwy i absorpcji był mniejszy niż w trakcie badań z membranami PC-SA. W przypadku konwencjonalnych membran anionowymiennych barwa i absorpcja uległy obniżeniu odpowiednio o 23,1% i 19,7%. Dla testów ED z membranami PC-MVA odnotowano zmniejszenie absorpcji maksymalnie o 13,6%. Jednocześnie zmiana barwy wynosiła do 23,4%. Na podstawie wartości absorpcji obliczono stężenia kwasów humusowych pod koniec procesu. Następnie bazując na uzyskanych wartościach oszacowano ilość zaadsorbowanych kwasów humusowych w strukturze membran (rys. 34).



**Rys. 34.** Ilość zaadsorbowanych kwasów humusowych w zależności od stężenia soli mineralnej i rodzaju membran a) C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> b) C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>

W obecności 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> ilość zdeponowanych kwasów w układzie była równa 3,1–6,0 mg i 0,4–2,5 mg, odpowiednio dla membran PC-SA i PC-MVA. Po zwiększeniu stężenia chlorku sodu do 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup> w procesie ED z membranami PC-SA doszło do

zdeponowania 0,81–4,06 mg KH. W trakcie doświadczeń z membranami PC-MVA wartość ta była niższa i wahała się od 1,04 do 1,74 mg.

Zaobserwowano obniżenie barwy diluatu, przy jednoczesnym braku barwy koncentratu. Uzyskane wyniki świadczą o tym, że doszło do zaadsorbowania kwasów humusowych na powierzchni membran lub w ich wnętrzu. Zgodnie z przewidywaniami, ilość zaadsorbowanych KH wzrastała wraz ze stężeniem materii organicznej w badanych roztworach (rys. 34). Porównując rezultaty uzyskane w trakcie doświadczeń z roztworem 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> stwierdzono, że w obecności większej ilości NaCl dochodziło do zaadsorbowania nieco większej ilości materii organicznej. Przy wyższym stężeniu jonów istniała możliwość utworzenia większej ilości związków kompleksowych. Następnie dochodziło do ich zatrzymania na powierzchni membran lub w ich strukturze. Jednocześnie obecność elektrolitu prowadziła do zmniejszenia sił odpychania elektrostatycznego pomiędzy membraną a cząsteczkami materii organicznej. W efekcie, kiedy siła jonowa roztworu wzrastała, zjawisko depozycji cząsteczek kwasów humusowych na powierzchni membran ulegało nasileniu [140]. W przypadku zwiększonej siły jonowej roztworu następowało również obniżenie oddziaływania pomiędzy cząsteczkami kwasów humusowych. Zjawisko to ułatwiało tworzenie się dużych agregatów materii organicznej, co przyczyniało się do nasilenia zjawiska foulingu. Mniej podatne na blokowanie były membrany monoanionoselektywne (PC-MVA). Było to związane z tym, że membrany monoanionoselektywne mają silniej usieciowaną strukturę wewnętrzną. Ponadto, na ich powierzchni znajduje się dodatkowa warstwa (np. wykonana z polielektrolitu), która posiada ładunek przeciwny do ładunku membrany [136, 141]. W rezultacie cząsteczki kwasów humusowych były w mniejszym stopniu zdeponowane na powierzchni membran (lub w ich strukturze) podczas procesu ED (w porównaniu z membranami PC-SA).

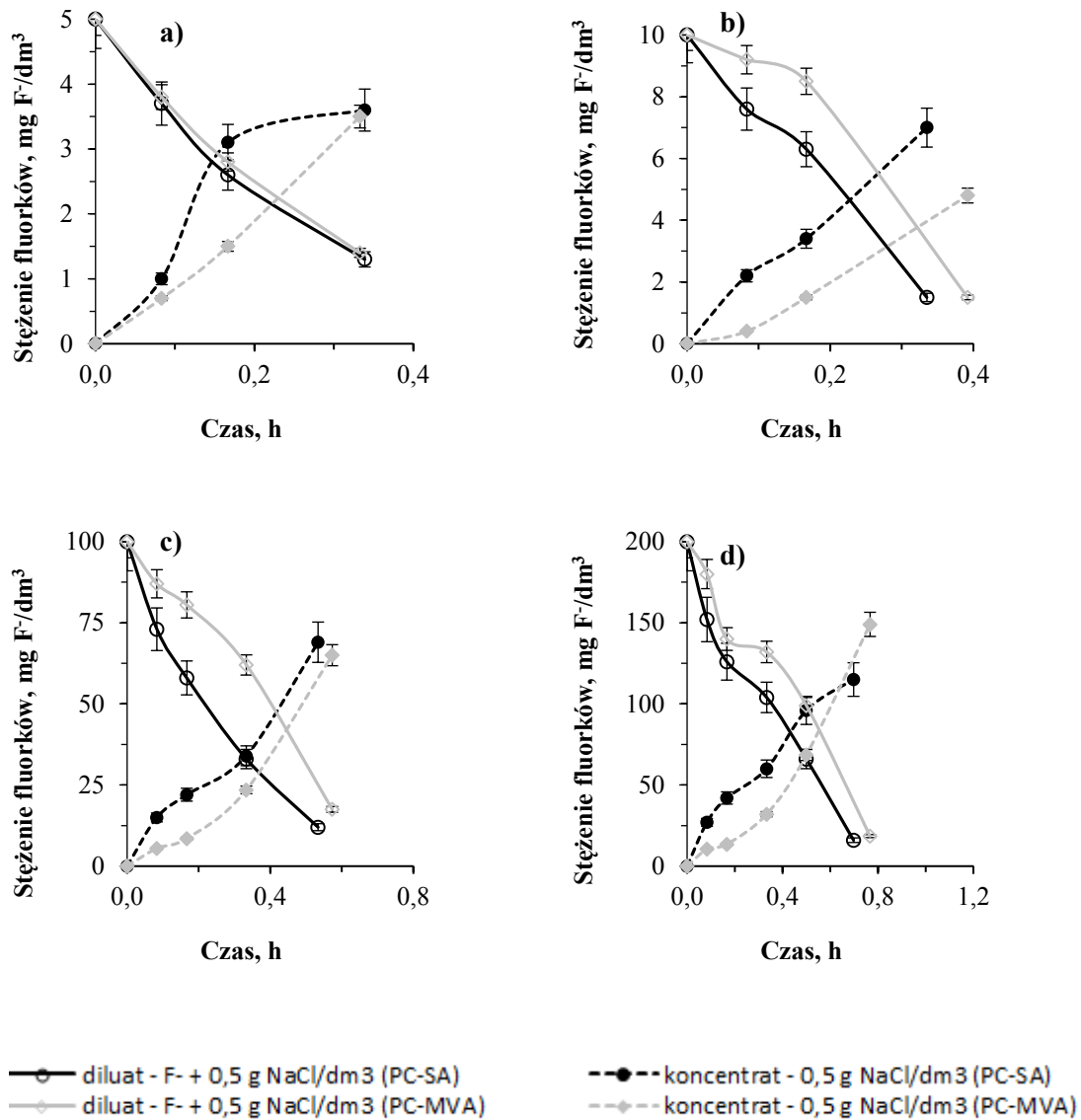
## **6.2. Usuwanie fluorków w procesie elektrodializy**

### **6.2.1. Usuwanie fluorków z roztworów zawierających NaCl (różny początkowy skład koncentratu i diluatu)**

Zbadano skuteczność usuwania fluorków w roztworze NaCl w zależności od składu koncentratu. Testy przeprowadzono dla koncentratu o takim samym początkowym składzie, co skład diluatu (rozdział 6.2.2) oraz dla koncentratów zawierających wyłącznie NaCl (0,5 lub 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>) – rozdział 6.2.1. Stężenie fluorków w oczyszczanych roztworach wynosiło 5, 10, 100 i 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Są to wartości stężeń typowe dla wód zanieczyszczonych jonami fluorkowymi (zgodnie z danymi zawartymi w rozdziale 1.4.). Stężenie chlorku sodu wynosiło 0,5 lub 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>. Badania prowadzono przy stałej gęstości prądowej 1,72 mA/cm<sup>2</sup>. Jest to wartość nie przekraczająca 80% granicznej gęstości prądowej (Tabele 12, 13), co ma na celu uzyskanie jak najlepszych efektów oczyszczania.

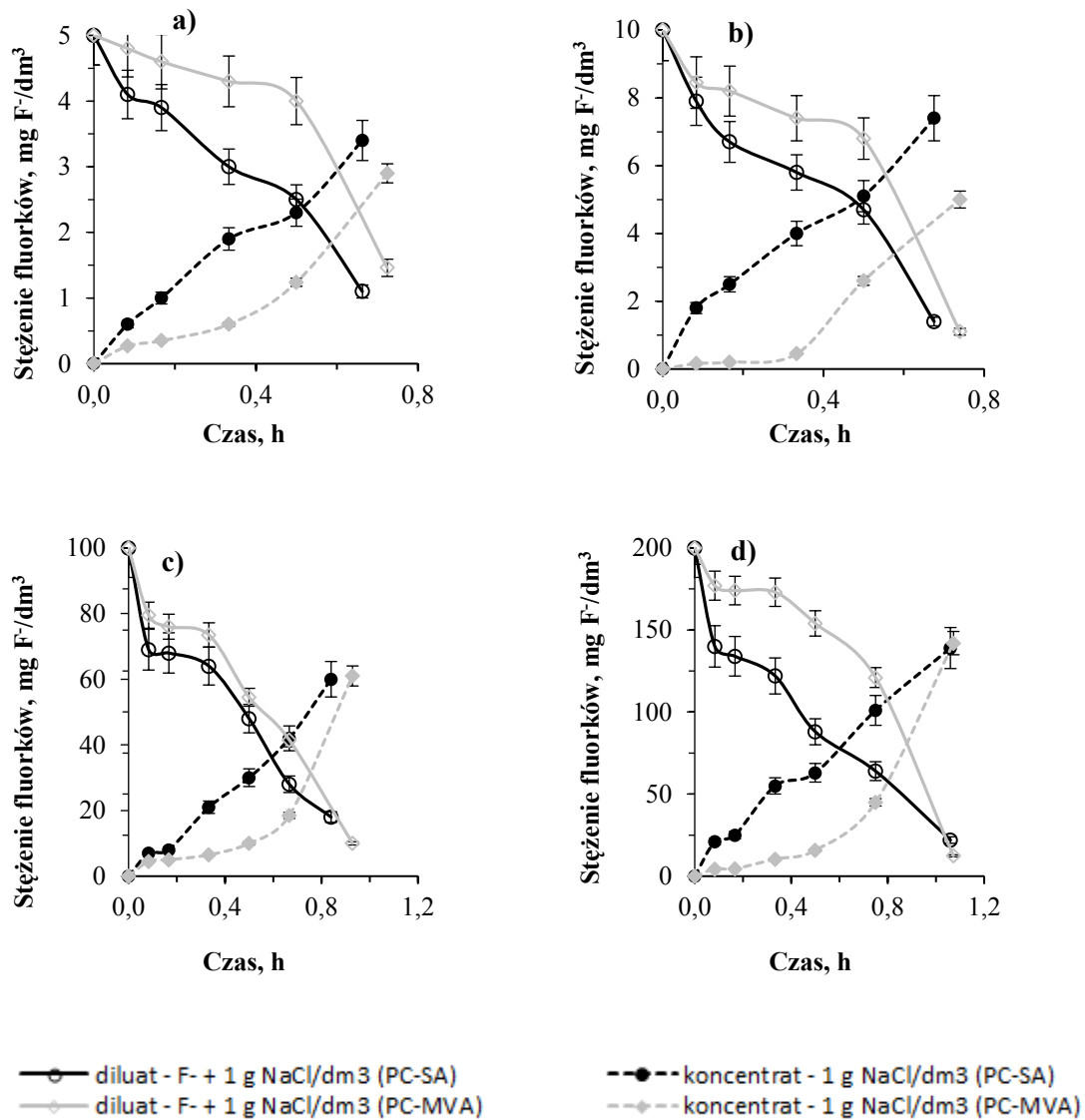
#### **6.2.1.1. Wpływ początkowego stężenia fluorków na stopień defluoryzacji**

Przeprowadzono badania nad usuwaniem fluorków w roztworze NaCl. W początkowym etapie w skład diluatu wchodziły jony fluorkowe (5, 10, 100 oraz 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) oraz chlorek sodu w stężeniu 0,5 lub 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>. W koncentracie był wyłącznie obecny chlorek sodu (0,5 lub 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>). Zmianę stężenia fluorków w czasie przedstawiono na rys. 35–36.



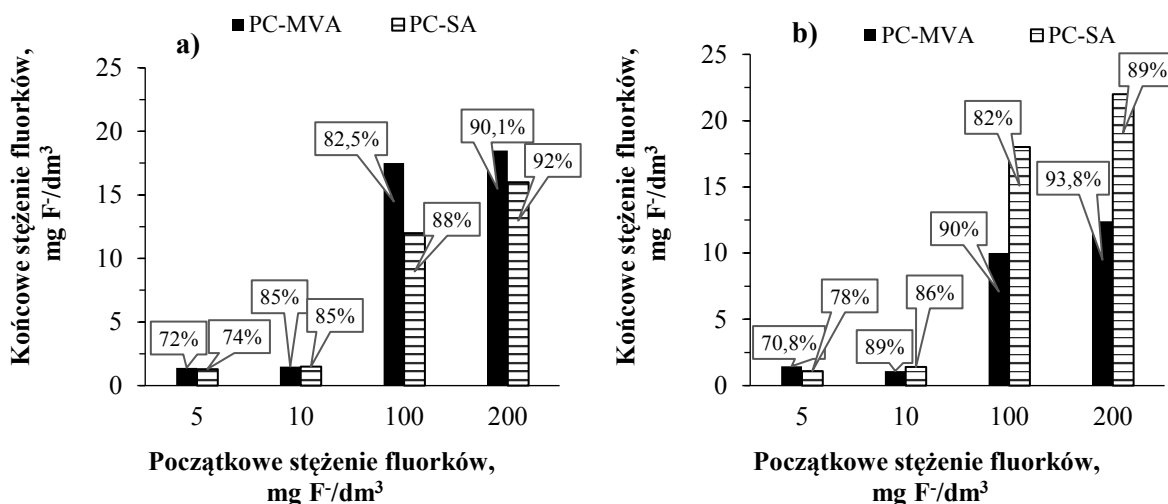
**Rys. 35.** Zmiana stężenia fluorków w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membran a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, słupki błędów ±9%, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>





**Rys. 36.** Zmiana stężenia fluorków w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membran a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, słupki błędów ±9%, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

Rys. 37 przedstawia końcowe stężenie fluorków w zależności od początkowej zawartości jonów fluorkowych.



**Rys. 37.** Końcowe stężenie fluorków i skuteczność usuwania fluorków (w %) w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membran a)  $C_0 = 0,5$  g NaCl/dm<sup>3</sup> b)  $C_0 = 1,0$  g NaCl/dm<sup>3</sup>; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>

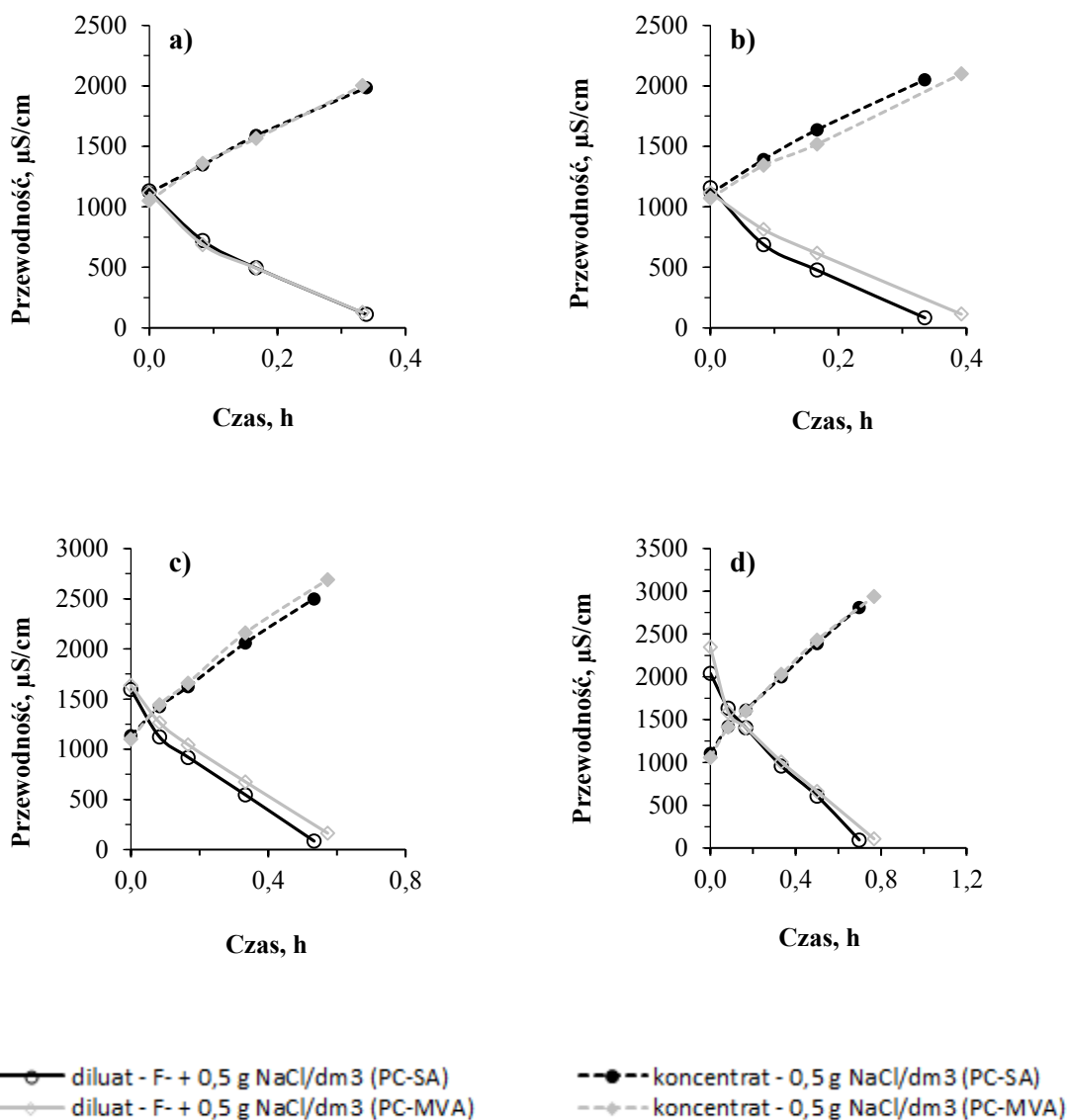
Zawartość fluorków udało się obniżyć w większości przypadków z 5, 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> poniżej dopuszczalnej normy 1,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (niezależnie od typu membrany i stężenia soli mineralnej) (rys. 37). Stężenie fluorków w koncentracie po procesie wzrosło maksymalnie do 3,6 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i 7,0 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, kiedy początkowa zawartość fluorków w diluacie była równa odpowiednio 5 i 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 35a i b). Zadowalające efekty oczyszczania uzyskano także w przypadku podwyższonych stężeń fluorków. W obecności 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> z wykorzystaniem membran PC-MVA końcowe stężenie udało się obniżyć ze 100 i 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> odpowiednio do 17,5 i 18,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W przypadku konwencjonalnych membran anionowymiennych wartości te były równe odpowiednio 12 i 16 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 37a). Jednocześnie w koncentracie odnotowano maksymalny wzrost stężenia fluorków do 69 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, kiedy początkowa zawartość fluorków była równa 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i do 149 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> przy początkowym stężeniu 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 35 c i d). Po zwiększeniu zawartości soli mineralnej do 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> jony fluorkowe były usuwane w równie wysokim stopniu. Końcowa zawartość fluorków odpowiadała wymaganiom wody do picia, kiedy ich początkowe stężenie było niskie (5, 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) – rys. 37b. Zawartość jonów F<sup>-</sup> w koncentracie wzrosła maksymalnie do 3,4 i 7,4 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, kiedy początkowa zawartość fluorków była równa odpowiednio 5 i 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 36a i b). Stężenie fluorków zostało obniżone ze 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> do 10 i 18 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, odpowiednio dla testów ED z membranami PC-SA i PC-MVA. Po zwiększeniu zawartości fluorków do 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> efektywność defluoryzacji wynosiła do 89,0 i 93,8%, odpowiednio dla membran PC-SA i PC-MVA.

Zaobserwowano, że czynnikiem mającym główny wpływ na czas trwania procesu było stężenie soli mineralnej i fluorków w oczyszczanych roztworach (co jest zgodne z prawem Faradaya). Był on znacznie krótszy w obecności 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>. Dla testów z membranami PC-MVA zakończył się po 20; 23,5; 34 i 46 min, kiedy stężenie fluorków było odpowiednio równe 5, 10, 100 i 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W procesie ED z membranami PC-SA wartości te odpowiednio wynosiły 20, 20, 32 i 42 min (rys. 35). Po zwiększeniu zawartości chlorku sodu w oczyszczanych roztworach zaobserwowano znaczne wydłużenie procesu (około dwukrotne).

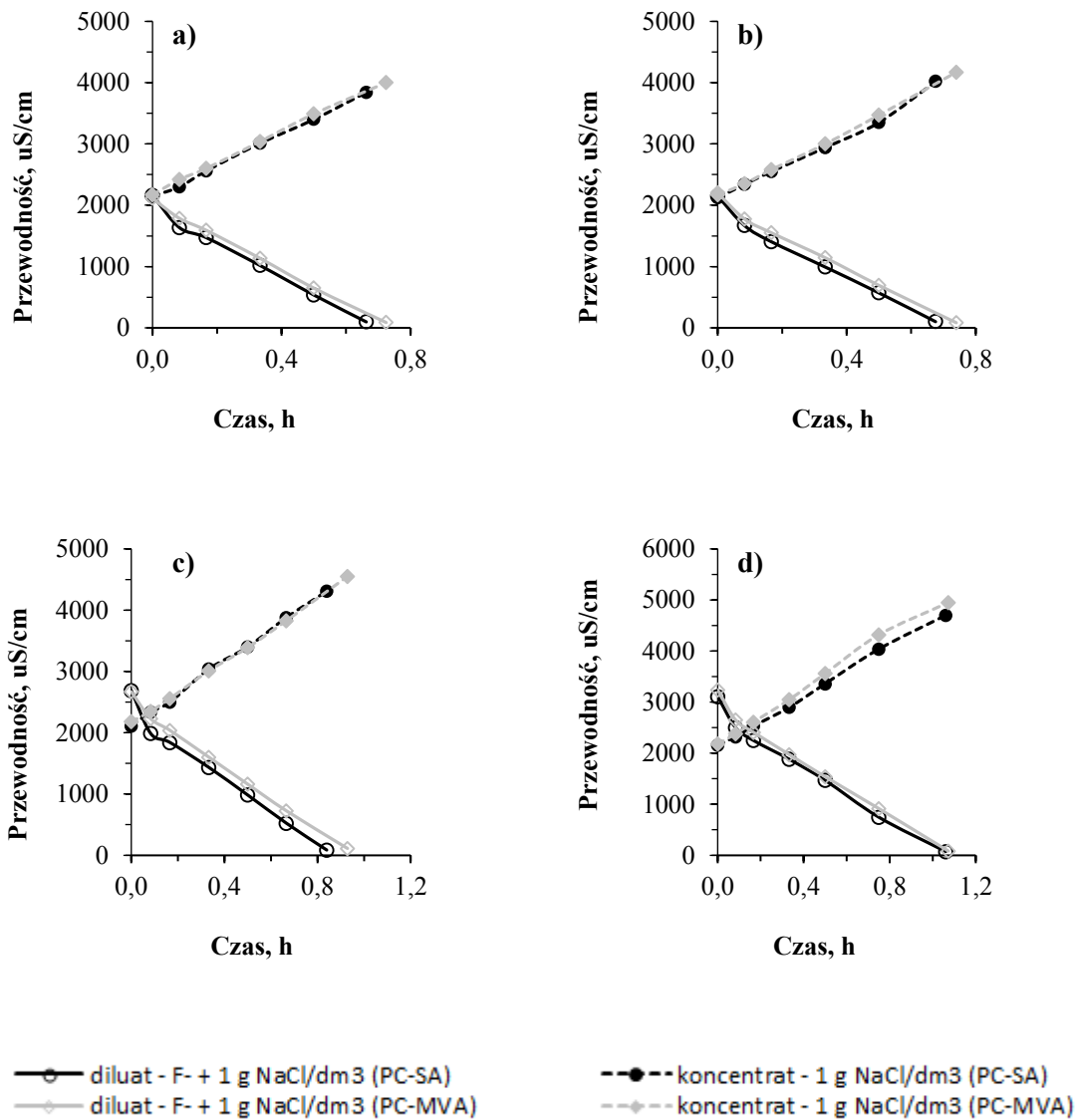
Podczas testów z konwencjonalnymi membranami anionowymiennymi proces w obecności 5, 10, 100 i 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> zakończył się po 40; 40,5; 50 i 64 min. Podczas badań z membranami monoanionowymiennymi proces trwał dłużej i zakończył się po 43,5; 44; 58 i 64 min (rys. 36). Porównując rezultaty uzyskane podczas odsalania roztworu chlorku sodu (rozdział 6.1.1.1) zaobserwowano, że stężenie fluorków miało istotny wpływ na długość procesu. Jest to zgodne z prawem Faradaya, według którego czas trwania procesu jest zależny od stopnia zasolenia roztworu. Dłuższy czas procesu z membranami monoanionowymiennymi był związany z ich większą opornością elektryczną i obecnością grubej, polimerowej warstwy na ich powierzchni. Wykazano, że czynnikiem mającym główny wpływ na efektywność usuwania fluorków było ich początkowe stężenie. W przypadku, kiedy stężenie fluorków w oczyszczanych roztworach było niskie (5, 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) końcowa zawartość jonów fluorkowych w diluacie nie przekraczała dopuszczalnej normy 1,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Jednakże podczas badań z silniej stężonymi roztworami (100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) efektywność defluoryzacji w dalszym ciągu była wysoka, chociaż końcowe stężenie jonów F<sup>-</sup> w diluacie przekraczało wartość 1,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W obecności 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> membrany PC-MVA cechowały się lepszymi właściwościami transportowymi. Po zwiększeniu stężenia chlorku sodu do 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> membrany PC-SA skuteczniej usuwały jony fluorkowe. Jednocześnie wykazano, że zwiększenie siły jonowej (stężenia soli mineralnej) miało pozytywny wpływ na efekty defluoryzacji – więcej fluorków usunięto w trakcie badań z roztworami o stężeniu 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> (większa siła jonowa roztworu korzystnie wpływała na transport jonów fluorkowych z komór diluatu do koncentratu).

### 6.2.1.2. Wpływ początkowego stężenia fluorków na stopień odsolenia

Zmiany przewodności elektrolitycznej diluatu i koncentratu podczas procesu elektrodializy roztworu fluorków (5, 10, 100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) zawierających 0,5 i 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup> przedstawiono na rys. 38 i 39, zaś zmianę stopnia odsolenia w czasie – na rys. 40 i 41.



**Rys. 38.** Zmiana przewodności w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membrany a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



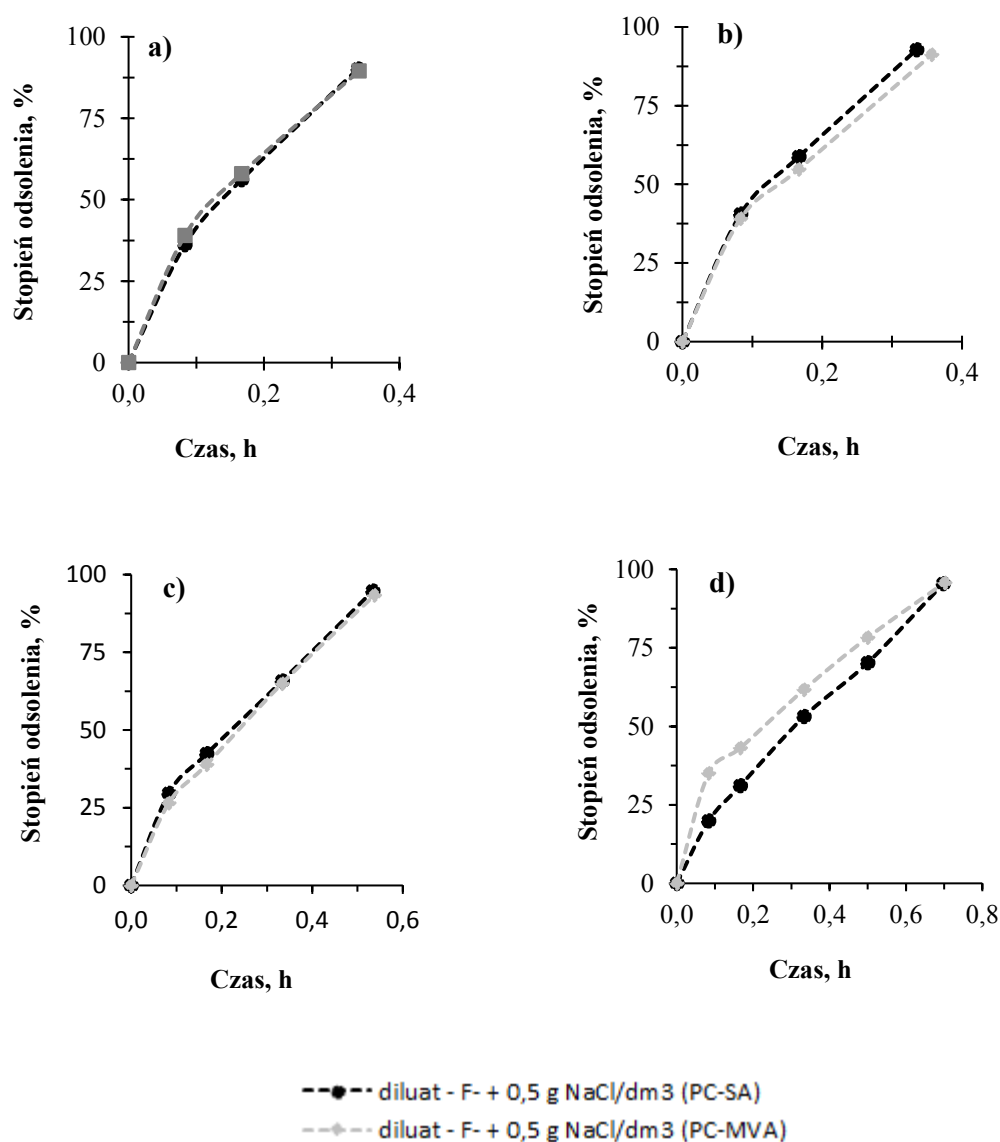
**Rys. 39.** Zmiana przewodności w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membrany a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>

Początkowo prowadzono badania z roztworami o stężeniu 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>. Przewodność roztworów zawierających 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> została maksymalnie obniżona do 111,1 μS/cm podczas testów z membranami PC-SA. Jednocześnie przewodność koncentratu wzrosła do 1985-2002 μS/cm (rys. 38a). Po zwiększeniu stężenia fluorków do 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> przewodność diluatu po procesie wynosiła od 83,4 do 112,9 μS/cm. Równolegle wykazano maksymalny wzrost przewodności koncentratu po procesie do 2100 μS/cm (rys. 38b). Porównywalną jakość diluatu po zakończeniu elektrodializy (84,6 μS/cm w procesie z membranami PC-SA) stwierdzono, kiedy zwiększono stężenie fluorków do 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Jednocześnie

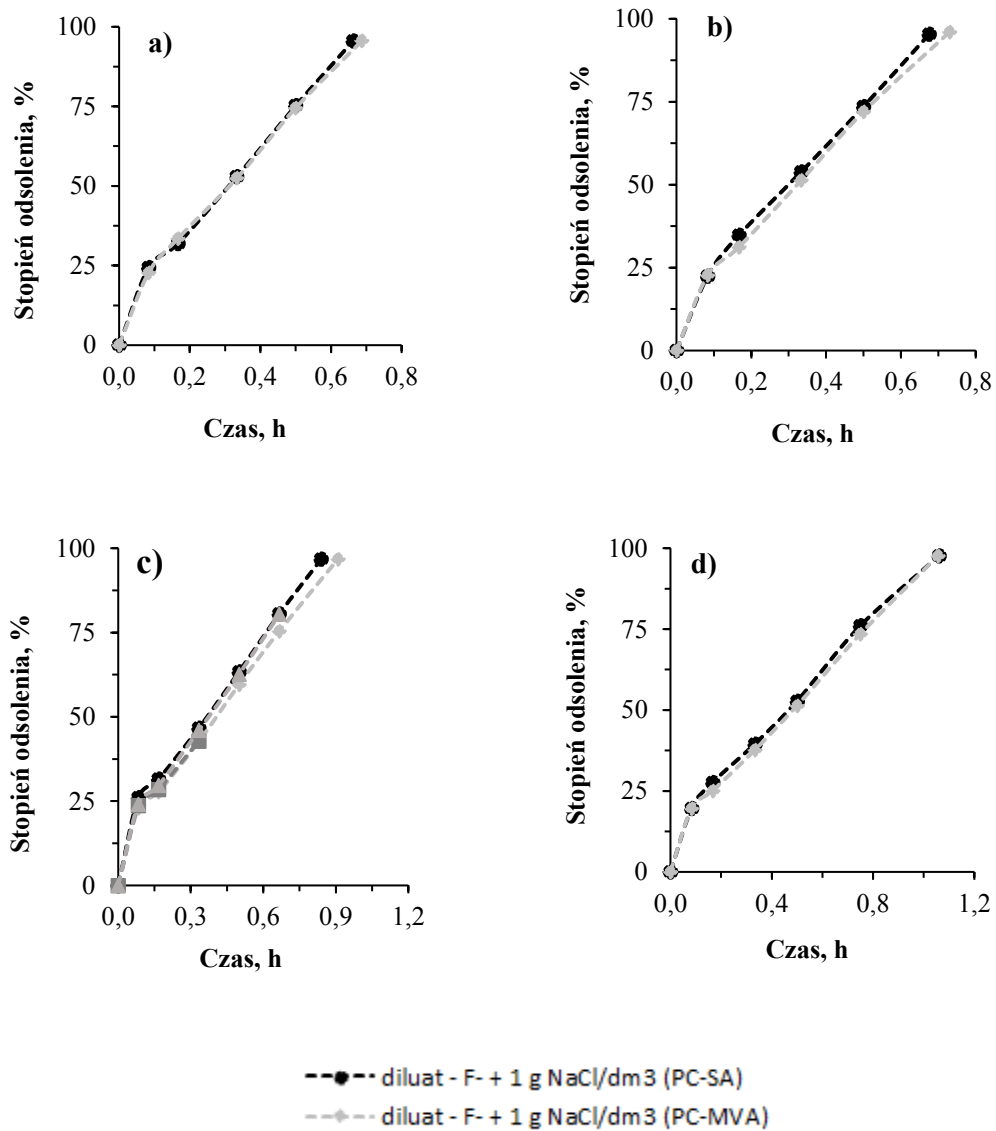
przewodność koncentratu uległa zwiększeniu maksymalnie do 2690  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (rys. 38c). W obecności 200 mg  $\text{F}/\text{dm}^3$  przewodność diluatu obniżono do 93,9–107,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , przy czym przewodność koncentratu wzrosła do 2940  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (rys. 38d).

W obecności 1 g  $\text{NaCl}/\text{dm}^3$  uzyskano porównywalne wyniki. Dla roztworu fluorków o stężeniu 5, 10, 100 i 200 mg  $\text{F}/\text{dm}^3$  najniższa osiągnięta przewodność po procesie wynosiła odpowiednio 86; 83,2; 87 i 73,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (rys. 39). Prawie w każdym wypadku lepsze efekty odsalania uzyskano z membranami PC-SA. Przewodność koncentratu po procesie była około dwukrotnie większa niż w przypadku roztworów mniej stężonych i wynosiła od 3840 do 4950  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

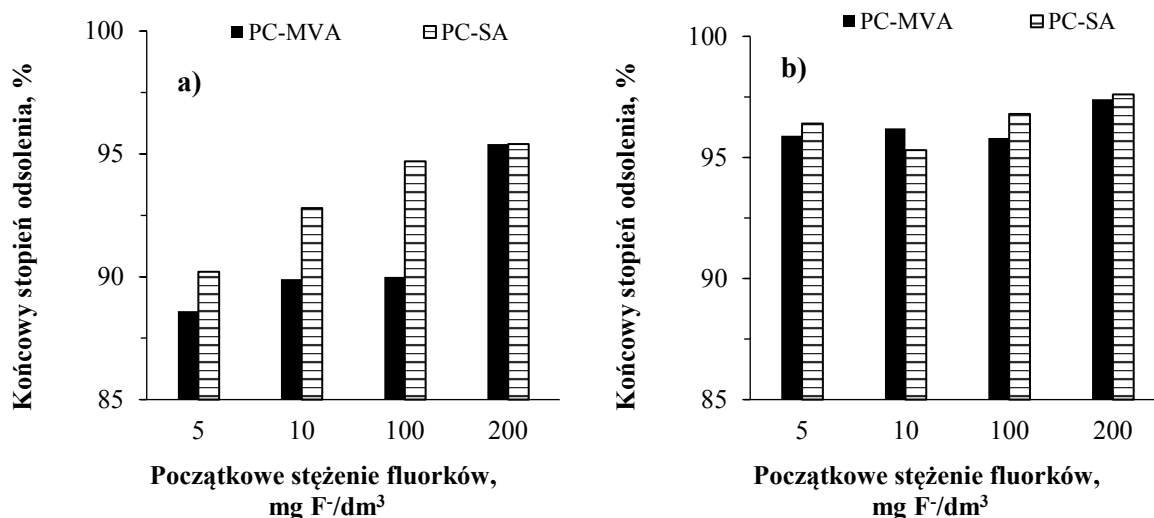
Na rys. 40 przedstawiono wartości końcowego stopnia odsolenia.



**Rys. 40.** Stopień odsolenia w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membrany a) 5 mg  $\text{F}/\text{dm}^3$  b) 10 mg  $\text{F}/\text{dm}^3$  c) 100 mg  $\text{F}/\text{dm}^3$  d) 200 mg  $\text{F}/\text{dm}^3$ ; gęstość prądowa 1,72  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  $C_0 = 0,5 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$



**Rys. 41.** Stopień odsolenia w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membrany a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>; C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 42.** Końcowy stopień odsolenia w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membrany a)  $C_0 = 0,5$  g NaCl/dm<sup>3</sup> b)  $C_0 = 1,0$  g NaCl/dm<sup>3</sup>; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>

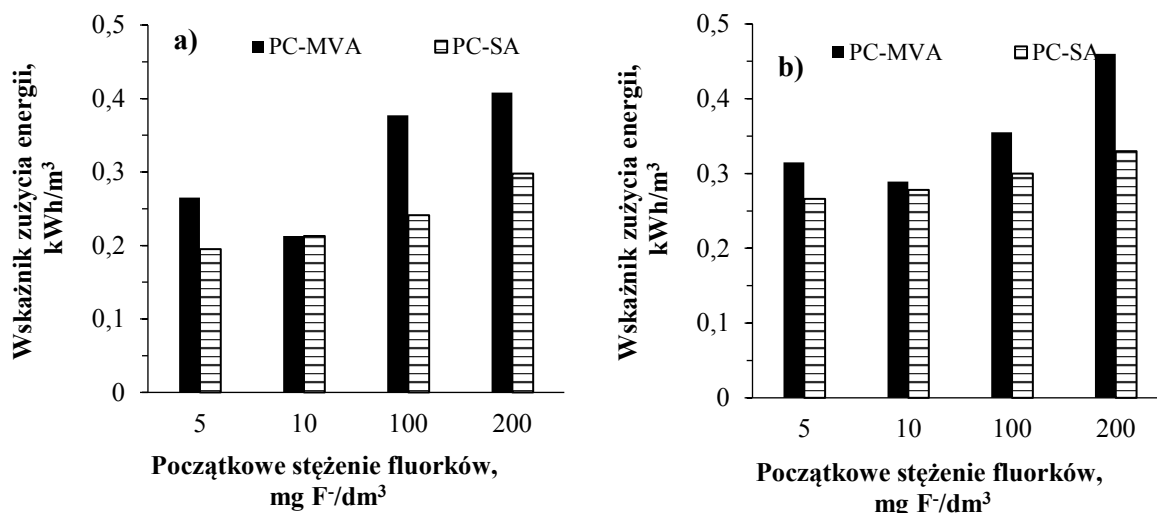
Niezależnie od stężenia chlorku sodu w trakcie testów osiągnięto wysokie skuteczności odsalania. W trakcie badań z roztworami o mniejszej zawartości chlorki sodu (0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>) stopień odsolenia wahał się od 88,6 do 95,4% w procesie ED z membranami PC-MVA. W trakcie doświadczeń z membranami PC-SA zasolenie roztworów zmniejszono o 90,2–95,4%. W obu przypadkach wzrost stężenia fluorków w oczyszczanych roztworach ewidentnie przyczyniał się do zwiększenia efektów oczyszczania. Skuteczność odsalania w procesie z membranami PC-MVA wynosiła od 95,8 do 97,4%, kiedy stężenie NaCl zwiększono do 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>. W badaniach z membranami PC-SA roztwory odsolono o 95,3–97,6%. Ponownie wzrost stężenia fluorków w oczyszczanych roztworach prowadził do zwiększenia stopnia odsolenia, niezależnie od typu membrany.

Zaobserwowano, że zarówno wzrost zawartości fluorków, jak i chlorku sodu w oczyszczanych roztworach prowadził do zwiększenia skuteczności odsalania. Dowodzi to, że zwiększenie siły jonowej roztworów prowadzi do zwiększenia skuteczności odsalania. Jednocześnie zakres uzyskanego stopnia odsolenia był porównywalny z rezultatami otrzymanymi w trakcie doświadczeń z roztworami zawierającymi wyłącznie chlorek sodu (rozdział 6.1.1.1.). Zaobserwowano też, że lepsze efekty oczyszczania uzyskiwano w procesie ED z membranami PC-SA (różnice rzędu kilku procent w porównaniu do procesu ED z membranami PC-MVA). Jednocześnie stopień odsolenia był wyższy niż stopień usunięcia jonów F<sup>-</sup>. Było to spowodowane tym, że jony chlorkowe, które także odpowiadały za zasolenie, ze względu na mniejsze rozmiary i większą mobilność, były efektywniej usuwane z roztworów.

### 6.2.1.3. Zapotrzebowanie energii w procesie ED

Zużycie energii podczas procesu ED roztworu fluorków (5, 10, 100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) zawierających 0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> dla obu rodzajów membran (PC-SA i PC-MVA) przedstawiono na rys. 43.





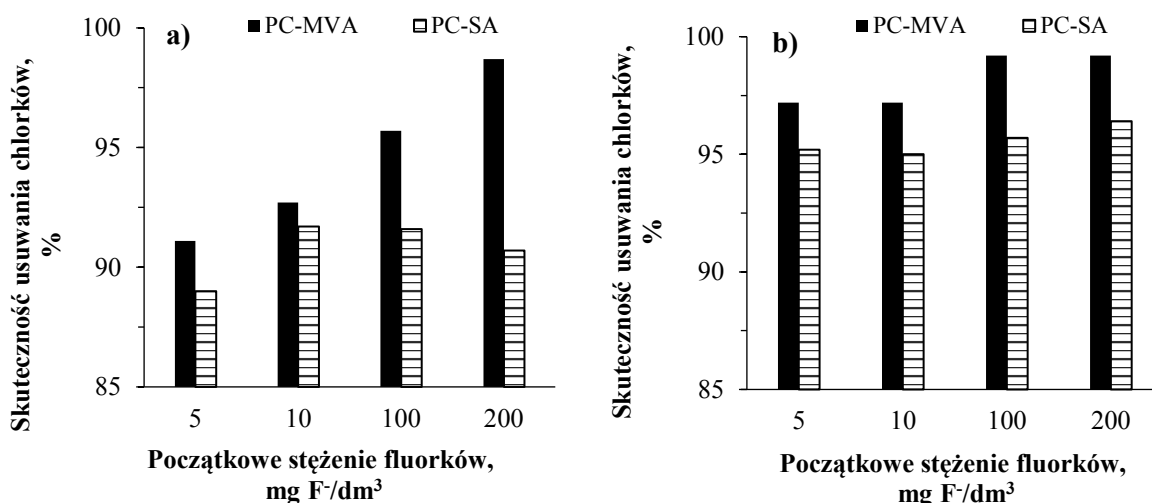
**Rys. 43.** Wskaźnik zużycia energii w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membran a)  $C_0 = 0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  b)  $C_0 = 1 \text{ g NaCl/dm}^3$ , membrany PC-MVA; gęstość prądu  $1,72 \text{ mA/cm}^2$

Zużycie energii w procesie z fluorków zawierającymi  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  i membranami PC-SA wahało się od  $0,195$  do  $0,298 \text{ kWh/m}^3$  (rys. 43a). W trakcie doświadczeń z membranami PC-MVA zapotrzebowanie na energię było wyższe ( $0,213$ – $0,408 \text{ kWh/m}^3$ ). Zaobserwowano wzrost zużycia energii, kiedy zawartość soli mineralnej wynosiła  $1 \text{ g NaCl/dm}^3$ . Wskaźnik zużycia energii wynosił maksymalnie do  $0,33$  i  $0,46 \text{ kWh/m}^3$ , odpowiednio dla membran PC-SA i PC-MVA.

Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że stężenie jonów fluorkowych i soli mineralnej mają decydujący wpływ na wartość zapotrzebowania na energię. Zwiększenie stężenia soli w badanych roztworach przyczyniało się do wzrostu zużycia energii w trakcie procesu. Uzyskane wyniki są zgodne z prawem Faradaya, według którego ilość jonów w roztworze wpływa na zużycie energii. Należy podkreślić, że wskaźniki zużycia energii podczas odsalania roztworów zawierających jedynie chlorek sodu (rys. 23) były odpowiednio mniejsze. Dodatkowo, zaobserwowano że w procesie ED z membranami PC-MVA zapotrzebowanie energii było zdecydowanie większe. Było to spowodowane większą opornością membran monoanionoselektywnych. Membrany te mają silniej usieciowaną strukturę wewnętrzną i grubą polielektrolitową warstwę na swojej powierzchni. W rezultacie były wymagane większe nakłady energetyczne do przeprowadzenia procesu.

#### 6.2.1.4. Skuteczność usuwania chlorków

Stężenie chlorków w oczyszczanych roztworach było równe  $303$  i  $606 \text{ mg Cl}^-/\text{dm}^3$ , kiedy zawartość NaCl wynosiła odpowiednio  $0,5$  i  $1,0 \text{ g NaCl/dm}^3$ . Skuteczność usuwania jonów  $\text{Cl}^-$  podczas procesu ED dwuskładnikowych roztworów (zawierających fluorki i chlorki) dla obu rodzajów membran przedstawiono na rys. 44.



**Rys. 44.** Skuteczność usuwania chlorków w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membran a)  $C_0 = 303 \text{ mg Cl}^-/\text{dm}^3$  ( $0,5 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$ ) b)  $C_0 = 606 \text{ mg Cl}^-/\text{dm}^3$  ( $1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$ ); gęstość prądowa  $1,72 \text{ mA}/\text{cm}^2$

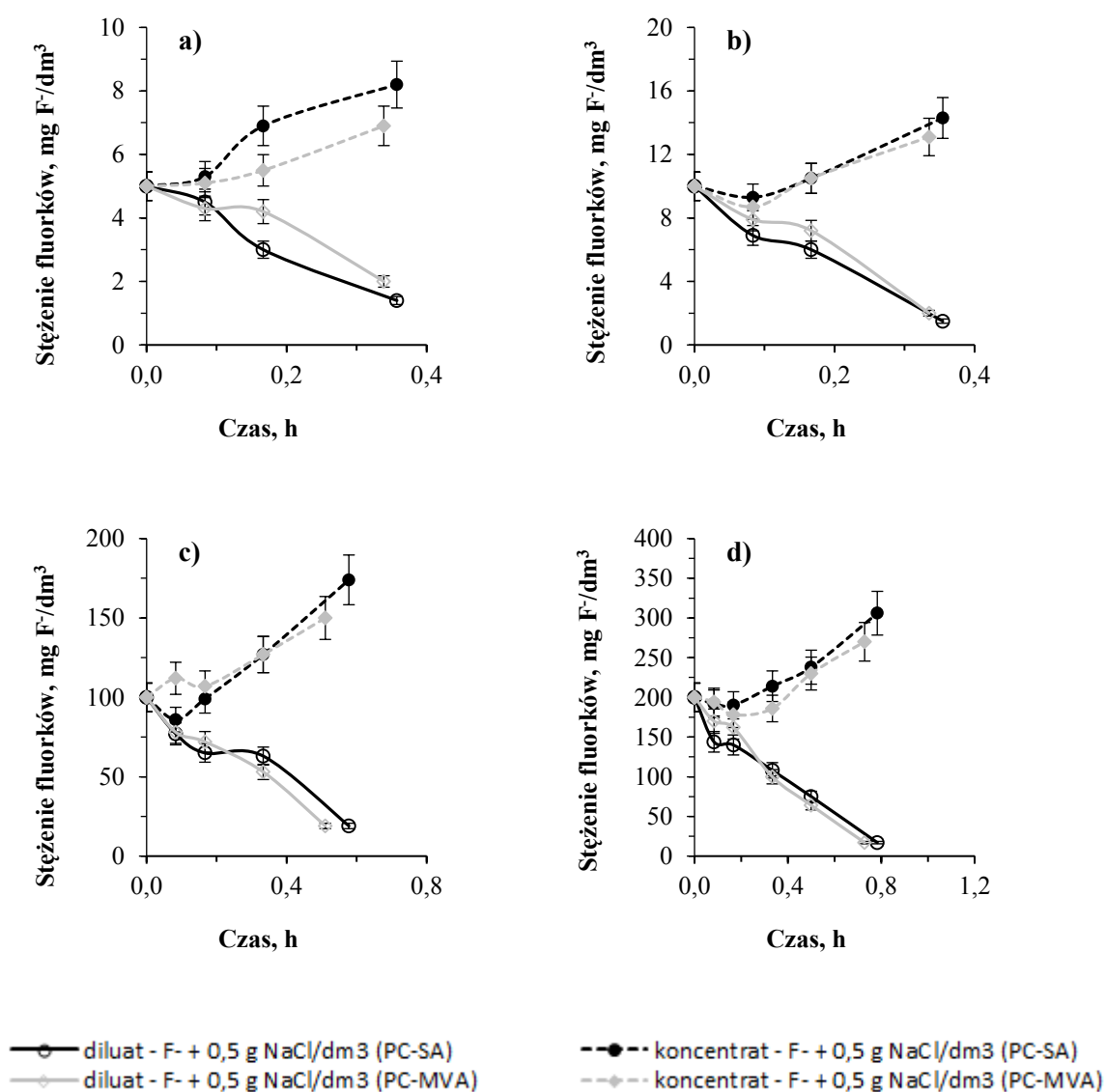
Skuteczność usuwania chlorków w procesie z membranami PC-MVA wynosiła do 98,7 i 99,2%, kiedy stężenie soli mineralnej wynosiło odpowiednio 0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>. Membrany PC-SA pozwoliły wyeliminować natomiast do 91,7 % chlorków w obecności 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> i do 96,4 %, kiedy stężenie NaCl było równe 1 g/dm<sup>3</sup>.

Wykazano, że wzrost stężenia jonów fluorkowych ewidentnie przyczyniał się do zwiększenia skuteczności usuwania chlorków. Podobnych obserwacji dokonał Ozgur i in. [130] stwierdzając, że w obecności jonów fluorkowych jony Cl<sup>-</sup> były efektywniej transportowane i usuwane podczas procesu ED. Zwiększenie siły jonowej prowadziło do zwiększenia skuteczności usuwania chlorków. Wpływ siły jonowej na skuteczność usuwania chlorków potwierdza też fakt, że były one usuwane skuteczniej z roztworów o stężeniu 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>. Jednocześnie zaobserwowano, że jony chlorkowe były skuteczniej usuwane w procesie ED z membranami PC-MVA, co wynika z ich silniej usieciowanej struktury wewnętrznej oraz większej liczby przenoszenia jonów (Tabela 10). Należy także zwrócić uwagę, że jony chlorkowe były usuwane skuteczniej niż jony fluorkowe (rozdz. 6.2.1.1., rys. 37) Było to spowodowane mniejszymi rozmiarami i większą ruchliwością jonów Cl<sup>-</sup> (odpowiednio 0,332 nm i 7,91 m<sup>2</sup>/sV) w porównaniu z jonami fluorkowymi (odpowiednio 0,352 nm i 5,7 m<sup>2</sup>/sV).

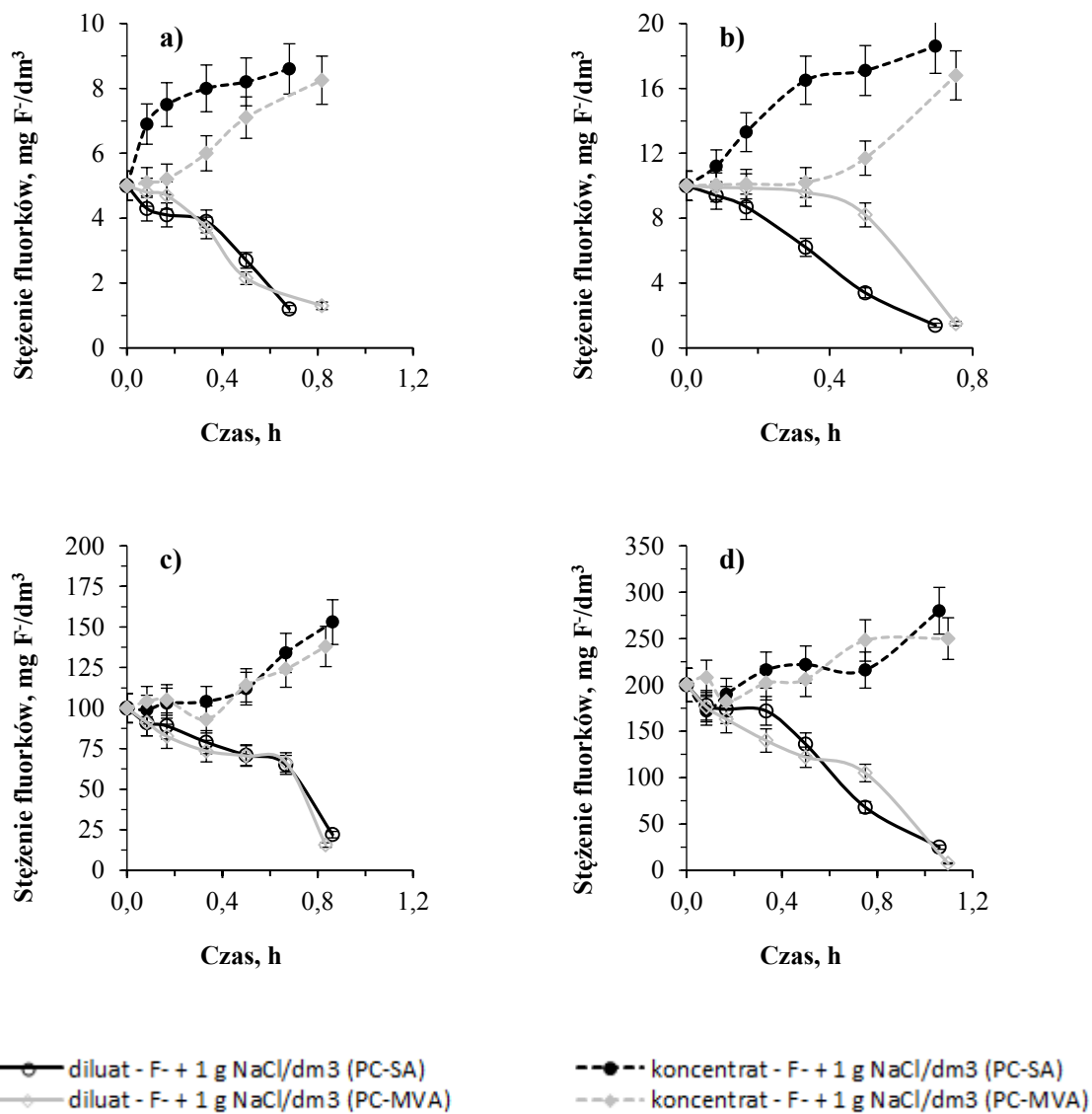
## 6.2.2. Usuwanie fluorków z roztworów zawierających NaCl (taki sam początkowy skład diluatu i koncentratu)

### 6.2.2.1. Wpływ stężenia fluorków na stopień defluoryzacji

Zmianę stężenia fluorków w czasie w procesie ED przedstawiono na rys. 45 i 46. Diluat w trakcie procesu zawierał jony fluorkowe (5, 10, 100 oraz 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) i sól mineralną (0,5 lub 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>). Koncentrat zawierał jony F<sup>-</sup> i chlorek sodu (0,5 lub 1 g/dm<sup>3</sup>).

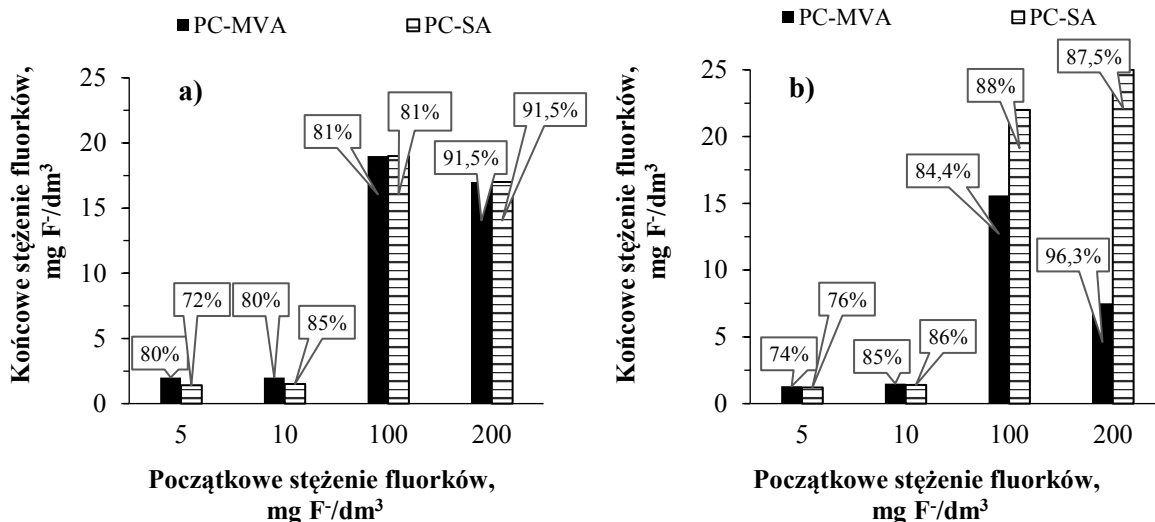


Rys. 45. Zmiana stężenia fluorków w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membran a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, słupki błędów ±9%, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 46.** Zmiana stężenia fluorków w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membran a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, słupki błędów ±9%, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

Na rys. 47 przedstawiono zależność końcowego stężenia fluorków od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membrany.



**Rys. 47.** Końcowe stężenie fluorków i skuteczność usuwania fluorków (w %) w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membrany a)  $C_0 = 0,5$  g NaCl/dm<sup>3</sup> b)  $C_0 = 1,0$  g NaCl/dm<sup>3</sup>; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>

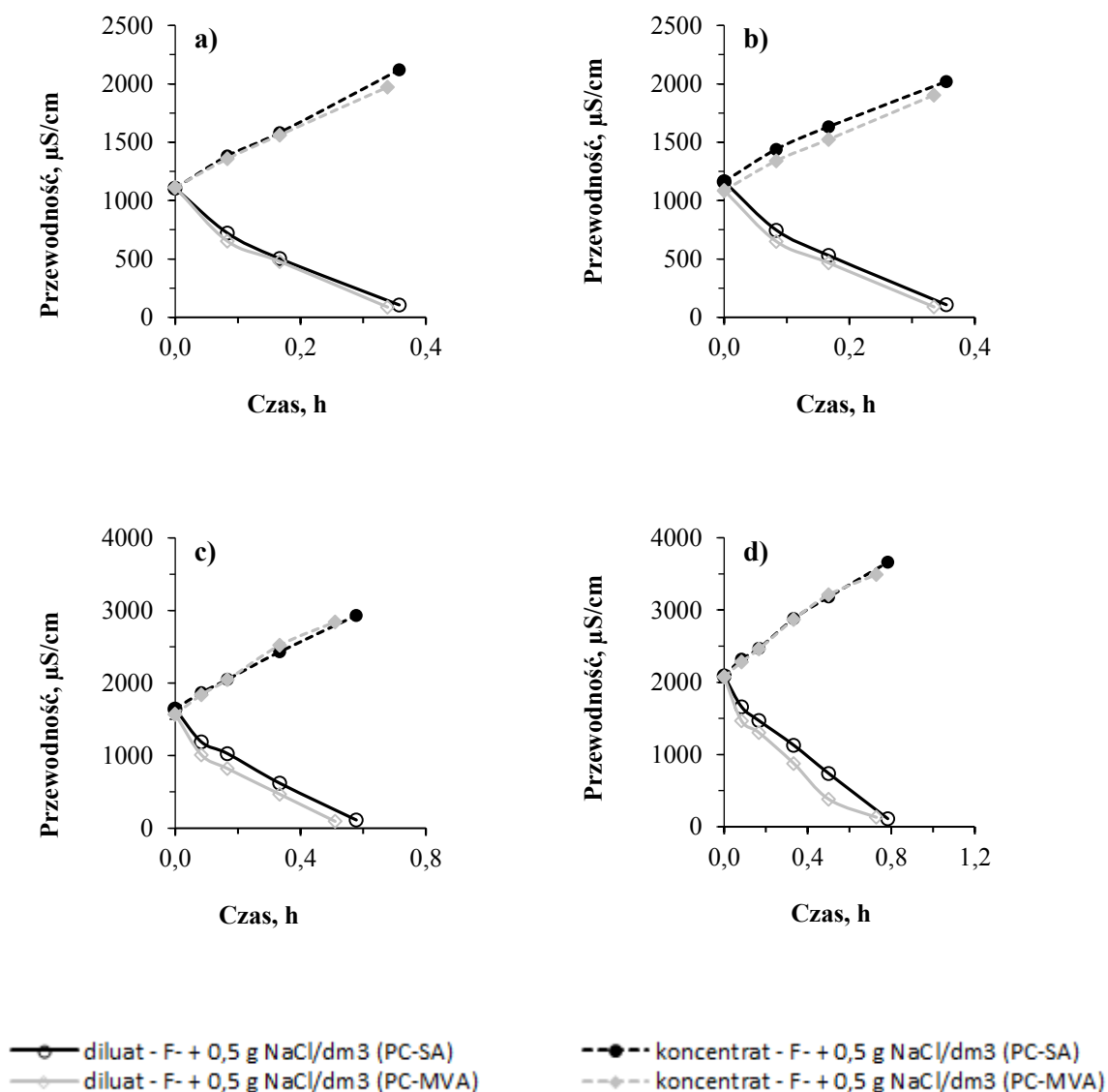
Podobnie jak w przypadku poprzedniej serii badań (rozdz. 6.2.1.1.) w większości przypadków stężenie fluorków niezależnie od rodzaju membrany i stężenia NaCl zostało obniżone z 5 i 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> poniżej 1,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 47). W obecności 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> stężenie fluorków w koncentracie po procesie wzrosło maksymalnie do 8,6 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> z 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i do 18,6 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> z 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 45 a, b). Stężenie fluorków obniżono ze 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> do 19 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (niezależnie od typu membrany). Po zwiększeniu zawartości jonów F<sup>-</sup> do 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> końcowe stężenie fluorków w diluacji było porównywalne i wynosiło 17 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, dla obu rodzaju membran. Jednocześnie najwyższe stężenie fluorków w koncentracie po zakończeniu procesu wynosiło 174 i 306 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, odpowiednio dla początkowej zawartości fluorków na poziomie 100 i 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 45 c,d). W przypadku zawartości soli mineralnej w ilości 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> stężenie fluorków obniżono ze 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> do 22 i 15,6 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, odpowiednio dla procesu ED z membranami PC-SA i PC-MVA (rys. 47b). Równolegle zawartość jonów fluorkowych w koncentracie wzrosła po zakończeniu procesu maksymalnie do 153 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W obecności 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> skuteczność defluoryzacji wyniosła 87,5% w procesie z membranami PC-SA i 96,3% podczas badań z membranami PC-MVA. W koncentracie zawartość fluorków wynosiła do 280 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 46 d).

Podobnie jak w przypadku wcześniejszej serii badań (rys. 37) skuteczność usuwania fluorków była determinowana przez ich początkowe stężenie. W obecności niskich stężeń fluorków (5, 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) ich końcowa zawartość nie przekraczała normatywnej wartości 1,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W obecności wyższych stężeń fluorków proces ED umożliwił osiągnięcie wysokiej skuteczności usuwania fluorków (niezależnie od rodzaju membrany i stężenia soli mineralnej). Ponownie dowiedziono, że wzrost siły jonowej doprowadził do zwiększenia skuteczności usuwania fluorków. Potwierdził to fakt, że po zwiększeniu stężenia NaCl zaobserwowano wzrost skuteczności usuwania fluorków. Nie zaobserwowano zasadniczych różnic w przebiegu defluoryzacji dla różnych początkowych składów koncentratu. Jedynie dla roztworów zawierających 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> końcowe stężenie jonów F<sup>-</sup> w diluacji było mniejsze

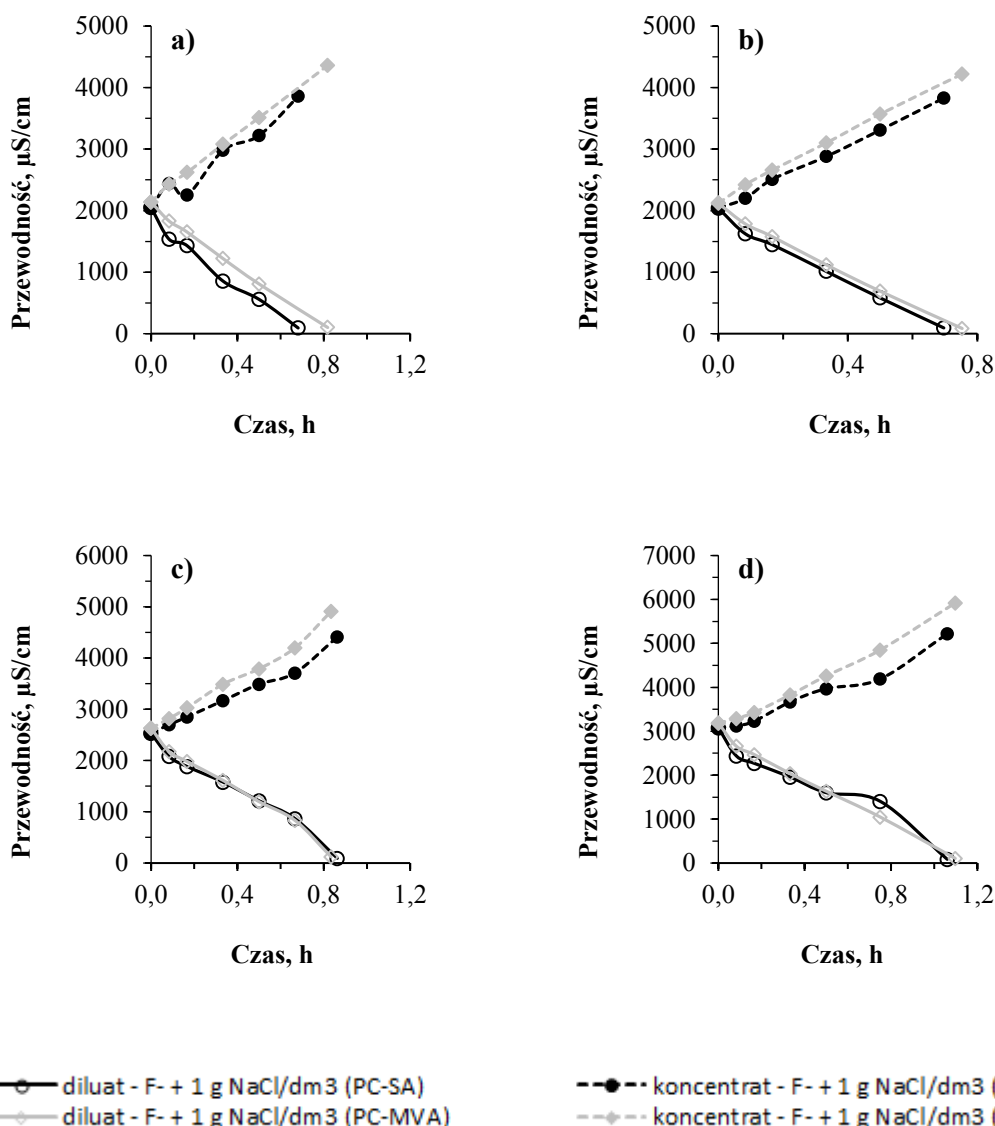
w przypadku, gdy koncentrat zawierał jedynie chlorek sodu. Można to wytłumaczyć większą siłą napędową procesu (większy gradient stężenia jonów  $F^-$ ). W obecności  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  obie membrany cechowały się podobną skutecznością usuwania jonów  $F^-$ . Po zwiększeniu zawartości chlorku sodu do  $1 \text{ g NaCl/dm}^3$ , nieznacznie wyższą efektywność defluoryzacji wykazywała membrana PC-MVA.

### 6.2.2.2. Wpływ początkowego stężenia fluorków na stopień odsolenia

Zmianę przewodności elektrolitycznej diluatu i koncentratu podczas elektrodializy fluorków ( $5, 10, 100, 200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ) zawierających  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  przedstawiono na rys. 48 i 49, zaś zmiany stopnia odsolenia w czasie na rys. 50 i 51.



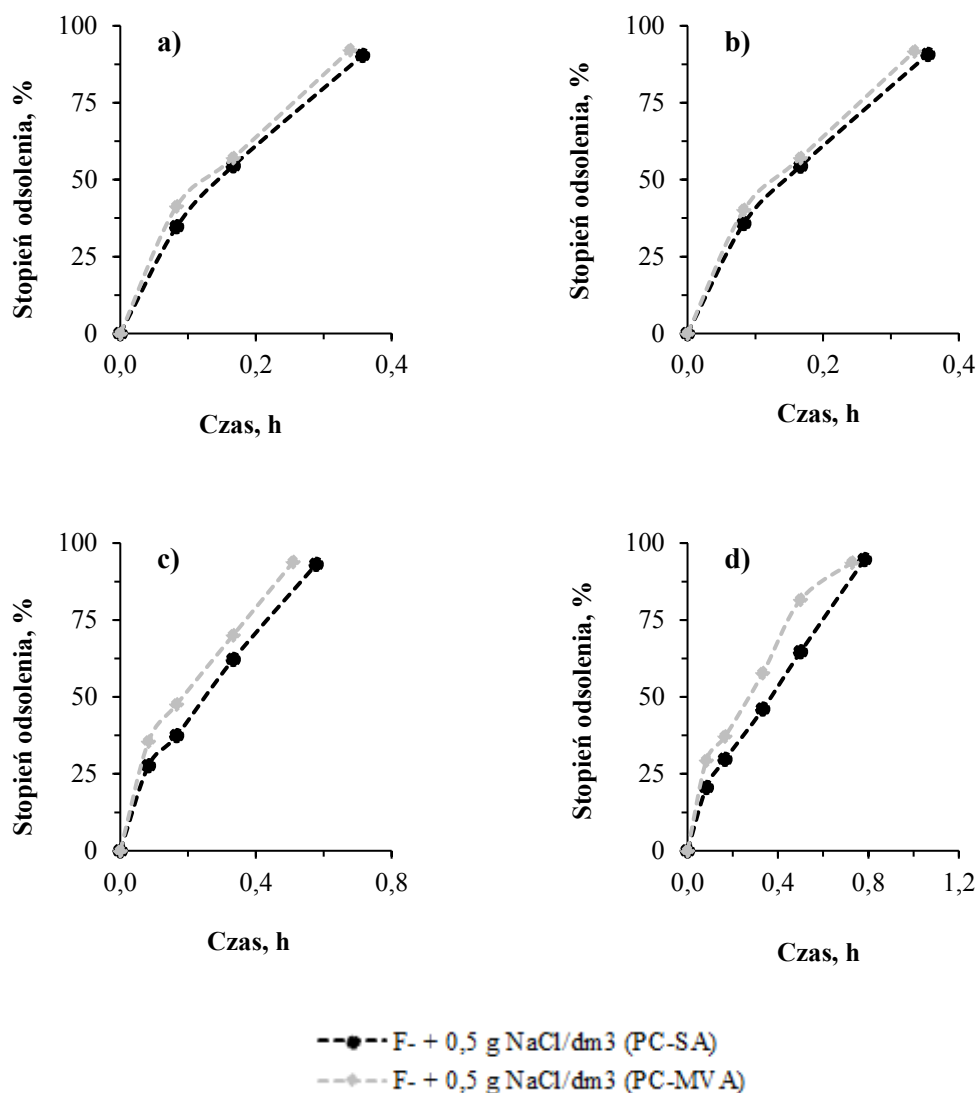
**Rys. 48.** Zmiana przewodności w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membran a)  $5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  b)  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  c)  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  d)  $200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ; gęstość prądu  $1,72 \text{ mA/cm}^2$ ,  $C_0 = 0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$



Rys. 49. Zmiana przewodności w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membran a) 5 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$  b) 10 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$  c) 100 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$  d) 200 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$ ; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>,  $C_0 = 1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$

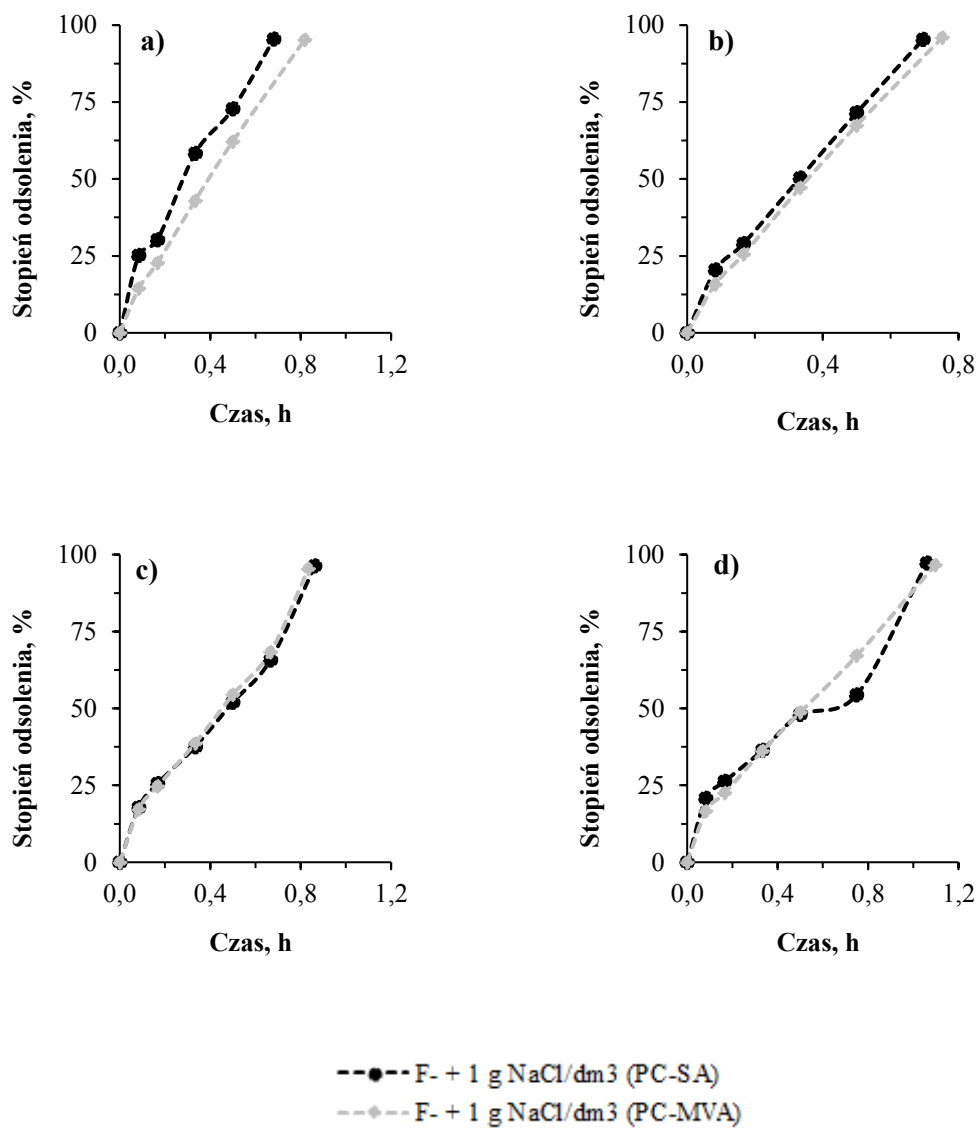
Początkowo badaniom poddano roztwory o stężeniu 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> (rys. 48). Przewodność diluatu została obniżona maksymalnie do 87,5 i 89,4  $\mu\text{S/cm}$  (w procesie z membranami PC-MVA), odpowiednio w obecności 5 i 10 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$  (rys. 48 a,b). Jednocześnie najwyższa osiągnięta przewodność koncentratu po procesie wynosiła 2120 i 2020  $\mu\text{S/cm}$ , kiedy stężenie fluorków było równe odpowiednio 5 i 10 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$ . Przewodność diluatu została maksymalnie obniżona do 95,3  $\mu\text{S/cm}$  w procesie z roztworami o stężeniu 100 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$  i membranami PC-MVA (rys. 48c). W trakcie badań z roztworami zawierającymi 200 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$  przewodność w najwyższym stopniu obniżono do 111,8  $\mu\text{S/cm}$  (w procesie z membranami PC-SA) (rys. 48d). W obecności 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> uzyskane rezultaty były porównywalne (rys. 49). Przewodność diluatu w procesie z roztworem 5 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$  została obniżona do 92,3  $\mu\text{S/cm}$  (z membranami PC-SA). Podczas testów z roztworami 10 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$  przewodność diluatu w procesie z membranami PC-MVA obniżono do 84,5  $\mu\text{S/cm}$ .

W przypadku roztworów zawierających  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  końcowa przewodność diluatu nie przekraczała  $122,1 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$ . Zaobserwowano prawie dwukrotny wzrost przewodności koncentratu po procesie do  $4910 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$ . Początkowa przewodność roztworów została również skutecznie obniżona (do  $86,1 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$ ) w obecności  $200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  z zastosowaniem membran PC-SA. Wykazano prawie dwukrotne zwiększenie przewodności koncentratu po procesie do  $5920 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$  (rys. 43d).

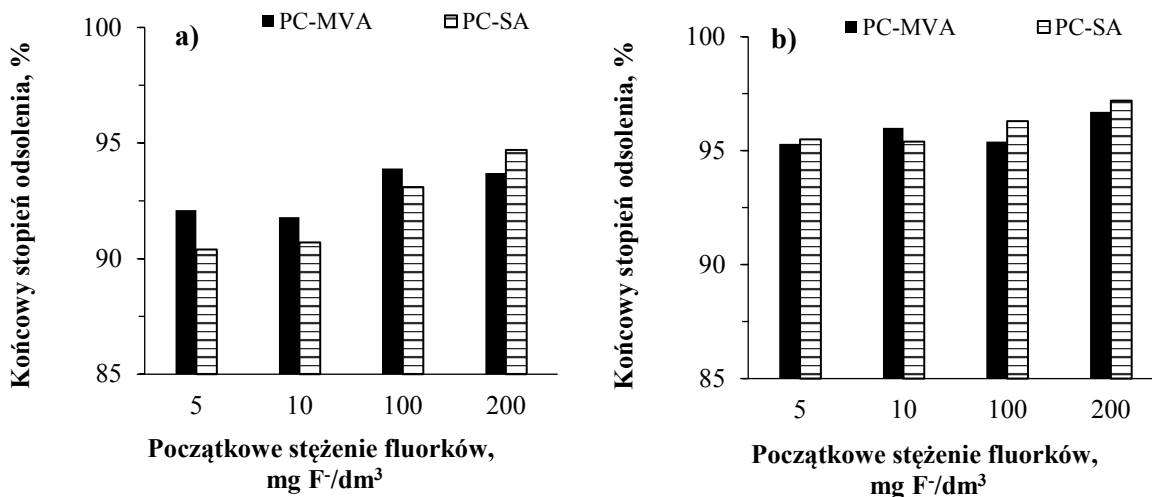


**Rys. 50.** Stopień odsolenia w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membran a)  $5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  b)  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  c)  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  d)  $200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ; gęstość prądowa  $1,72 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $C_0 = 0,5 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$





**Rys. 51.** Stopień odsolenia w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membran a) 5 mg F/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F/dm<sup>3</sup>; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>



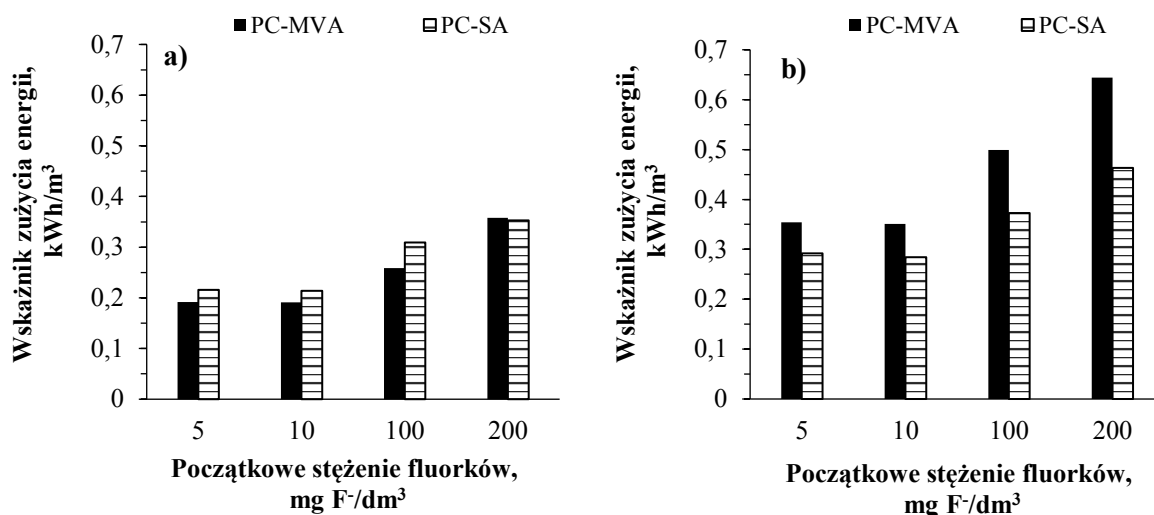
**Rys. 52.** Końcowy stopień odsolenia w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membran a)  $C_0 = 0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  b)  $C_0 = 1,0 \text{ g NaCl/dm}^3$ ; gęstość prądowa  $1,72 \text{ mA/cm}^2$

W trakcie badań z roztworami o stężeniu  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  stopień odsolenia wynosił od 91,8 do 93,9% w procesie ED z membranami PC-MVA. Podczas badań z konwencjonalnymi membranami PC-SA stopień odsolenia wahał się od 90,4 do 90,7%. Wyraźnie zaobserwowano tendencję do wzrostu skuteczności odsolenia wraz ze wzrostem stężenia fluorków. W obecności  $1 \text{ g NaCl/dm}^3$  zasolenie roztworów zmniejszono o 95,3–96,7%, i 95,4–97,2%, odpowiednio dla procesu ED z membranami PC-MVA i PC-SA.

Niezależnie od rodzaju membrany, stężenia fluorków i zawartości soli mineralnej skuteczność odsalania przewyższała 90%. Zaobserwowano także, że efekty odsalania były lepsze przy wyższych stężeniach fluorków i przy większej zawartości soli mineralnej (wyjaśnienie tego zjawiska zamieszczono w rozdz. 6.2.1.2.). W przypadku stężenia  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  nieznacznie lepszymi właściwościami separacyjnymi cechowały się membrany PC-MVA. W obecności  $1 \text{ g NaCl/dm}^3$  niewiele większy stopień odsolenia zaobserwowano dla procesu ED z membranami PC-SA. Porównując wartości stopnia odsolenia roztworów fluorków (z NaCl) otrzymane dla różnych początkowych składów koncentratów (rys. 42 i 52) zaobserwowano nieznacznie lepsze efekty oczyszczania, gdy koncentrat nie zawierał fluorków. Można to wytłumaczyć większą siłą napędową procesu (większy gradient stężenia soli).

### 6.2.2.3. Zapotrzebowanie energii w procesie ED

Zużycie energii podczas procesu ED roztworów fluorków ( $5, 10, 100, 200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ) zawierających  $0,5$  i  $1 \text{ g NaCl/dm}^3$  dla obu rodzajów membran (PC-SA i PC-MVA) przedstawiono na rys. 53.



**Rys. 53.** Wartość zużycia energii w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membran a)  $C_0 = 0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  b)  $1 \text{ g NaCl/dm}^3$ ; gęstość prądu  $1,72 \text{ mA/cm}^2$

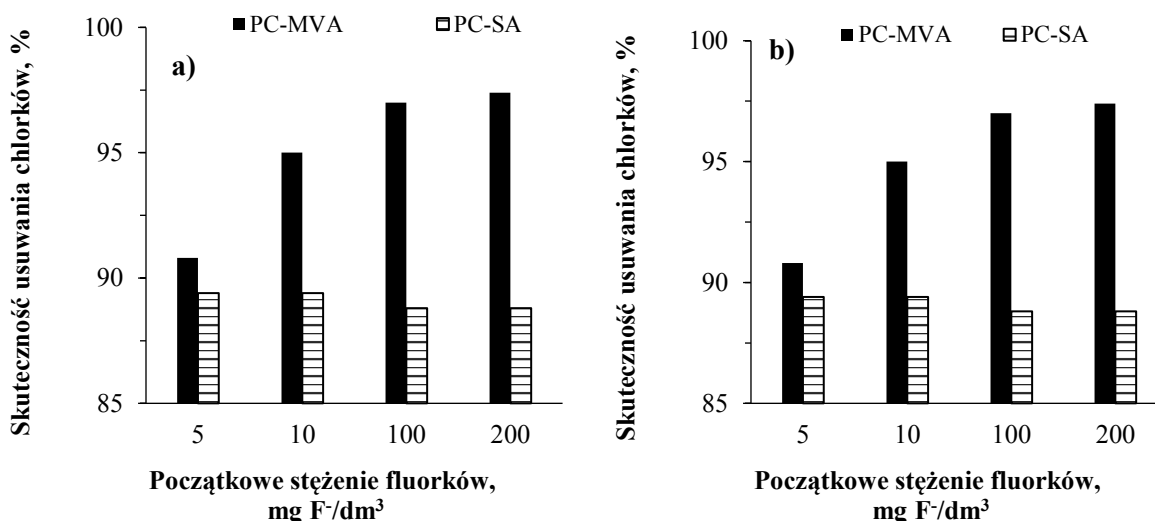
Zużycie energii było zdecydowanie niższe, kiedy oczyszczane roztwory zawierały  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$ . Wynosiło od  $0,191$  do  $0,358 \text{ kWh/m}^3$  w procesie z membranami PC-SA. W badaniach z membranami PC-MVA zapotrzebowanie energii było równe  $0,214$ – $0,353 \text{ kWh/m}^3$ . Po zwiększeniu zawartości chlorku sodu do  $1 \text{ g NaCl/dm}^3$  zakres zużycia energii wynosił od  $0,351$  do  $0,644 \text{ kWh/m}^3$  i od  $0,284$  do  $0,463 \text{ kWh/m}^3$ , odpowiednio dla membran PC-MVA i PC-SA.

Stężenie jonów  $\text{F}^-$  i soli mineralnej w oczyszczanych roztworach miało decydujący wpływ na wskaźnik zużycia energii w procesie ED, co jest zgodne z założeniami prawa Faradaya. Zapotrzebowanie energii było o kilkadziesiąt procent wyższe w porównaniu z roztworami zawierającymi wyłącznie chlorek sodu (rys. 23). Wykazano także, że w procesie z membranami monoanioselektywnymi zapotrzebowanie energii były wyższe niż z konwencjonalnymi membranami PC-SA. Przyczyny tego zjawiska wyjaśniono w rozdz. 6.2.1.3.

Nie stwierdzono istotnych różnic w zapotrzebowaniu na energię podczas procesów ED prowadzonych w różnych wariantach początkowego składu koncentratu (rys. 43 i 53). Jedynie podczas procesu ED, gdy koncentrat nie zawierał fluorków a ich początkowe stężenie w diluacie było równe  $100$  i  $200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ , wskaźnik zużycia energii był większy (w stosunku do wariantu ED z takim samym początkowym składem koncentratu). Można to wytłumaczyć większą opornością komór koncentratu z uwagi na mniejsze początkowe stężenie soli.

#### 6.2.2.4. Skuteczność usuwania chlorków

Na rys. 54 przedstawiono skuteczność usuwania jonów chlorkowych w zależności od stężenia soli mineralnej, początkowej zawartości fluorków i rodzaju membrany, podczas procesu ED dwuskładnikowych roztworów (zawierających fluorki i chlorki).



**Rys. 54.** Skuteczność usuwania chlorków w zależności od początkowego stężenia fluorków i rodzaju membran a)  $C_0 = 303 \text{ mg Cl}^-/\text{dm}^3$  ( $0,5 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$ ) b)  $C_0 = 606 \text{ mg Cl}^-/\text{dm}^3$  ( $1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$ ); gęstość prądowa  $1,72 \text{ mA}/\text{cm}^2$

We wszystkich testach ED z membranami PC-MVA skuteczność usuwania chlorków przewyższała 90% i wynosiła do 97,4 i 98,8%, odpowiednio w obecności 0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>. W trakcie eksperymentów z konwencjonalnymi membranami PC-SA zawartość jonów Cl<sup>-</sup> obniżono do 89,4% z roztworów zawierających 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> i do 95,7% w przypadku, kiedy stężenie chlorku sodu było równe 1 g/dm<sup>3</sup>.

Ponownie wykazano, że wzrost stężenia soli mineralnej i jonów fluorkowych prowadził do zwiększenia skuteczności eliminowania jonów chlorkowych. Przyczyny tego zjawiska wyjaśniono w rozdziale 6.2.1.4. Wykazano także, że zdecydowanie większą efektywnością w usuwaniu jonów chlorkowych wykazywały się membrany PC-MVA. Ze względu na ich większą liczbę przenoszenia jonów mogły skuteczniej separować obecne w roztworach jony. Jednocześnie skuteczność usuwania jonów chlorkowych była wyższa niż w przypadku jonów F<sup>-</sup> (zjawisko to wytłumaczono w rozdziale 6.2.1.4.). Porównując skuteczność usuwania jonów chlorkowych podczas procesu ED prowadzonych w różnych wariantach początkowego składu koncentratu (rys. 44 i 54) można przypuszczać, iż początkowy gradient stężenia jonów odgrywa dość istotną rolę w przebiegu procesu odsalania. Stopień usunięcia jonów Cl<sup>-</sup> był zdecydowanie wyższy, gdy w koncentracie był obecny jedynie chlorek sodu ( $1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$ ) (rys. 44b).

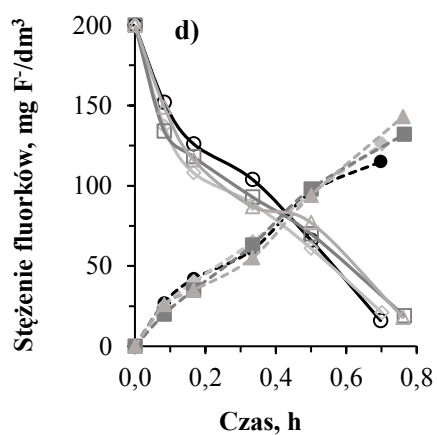
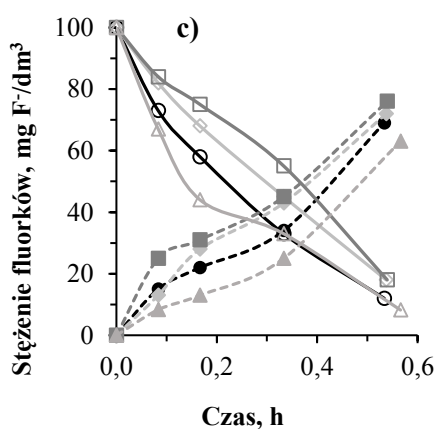
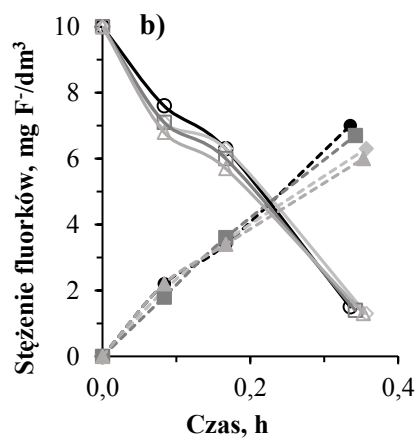
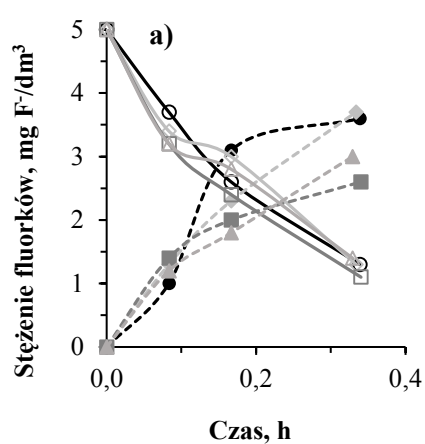
### 6.2.3. Usuwanie fluorków z roztworu NaCl w obecności substancji humusowych (różny początkowy skład koncentratu i diluatu)

Zbadano skuteczność usuwania fluorków w roztworze NaCl w obecności materii organicznej (kwasów humusowych). Kwasy humusowe powszechnie występują w wodach naturalnych, a ich zawartość w wodach powierzchniowych przeważnie nie przekracza  $30 \text{ mg/dm}^3$  [46]. Materia organiczna obecna w wodzie może reagować z rozpuszczonymi zanieczyszczeniami i w efekcie tworzy rozpuszczalnie (lub nie) związki kompleksowe. Substancje humusowe w znaczny sposób przyczyniają się do zjawiska *foulingu* w procesie ED [137, 138]. W efekcie kwasy humusowe są w stanie wpływać na transport jonów w trakcie procesu, a także oporność elektryczną stosu ED. Stąd uznano za racjonalne sprawdzenie wpływu materii organicznej na przebieg i skuteczność procesu ED w usuwaniu jonów fluorkowych. Badania prowadzono dla roztworów zawierających 0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>. Diluat zawierał jony fluorkowe, NaCl oraz kwasy humusowe. Natomiast w skład koncentratu wchodził jedynie chlorek sodu (0,5 lub 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>).

W przypadku roztworów o stężeniu 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> zakres granicznej gęstości prądowej wynosił od 2,57 do 5,75 mA/cm<sup>2</sup> dla membran PC-SA i od 2,38 do 5,31 mA/cm<sup>2</sup> dla membran PC-MVA (Tabela 12). Dla roztworów zawierających 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> graniczna gęstość prądowa mieściła się w przedziale 5,15–8,32 mA/cm<sup>2</sup>, dla membran PC-SA. W przypadku membran PC-MVA wartość ta była większa i wynosiła od 4,75 do 7,68 mA/cm<sup>2</sup> (Tabela 13). Zgodnie z zaleceniami robocza gęstość prądowa nie powinna przekraczać 80% obliczeniowej gęstości prądowej, co pozwoli uzyskać najlepsze efekty odsalania. Stąd gęstość prądowa przy której prowadzono badania wynosiła 1,72 mA/cm<sup>2</sup>.

#### 6.2.3.1. Wpływ początkowego stężenia fluorków i substancji humusowych na stopień defluoryzacji

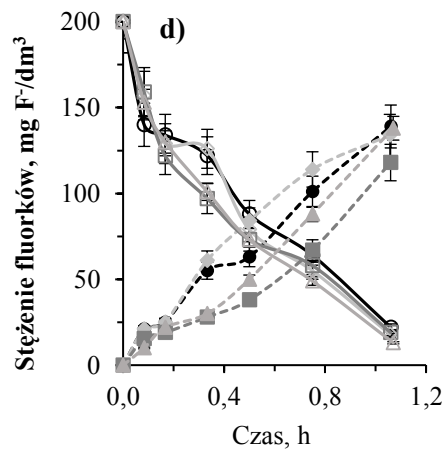
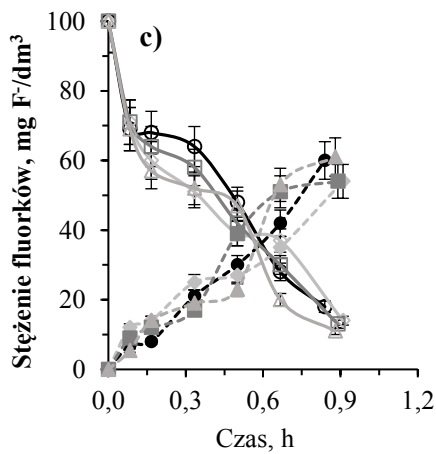
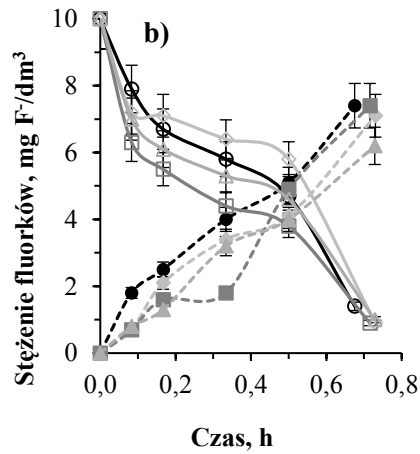
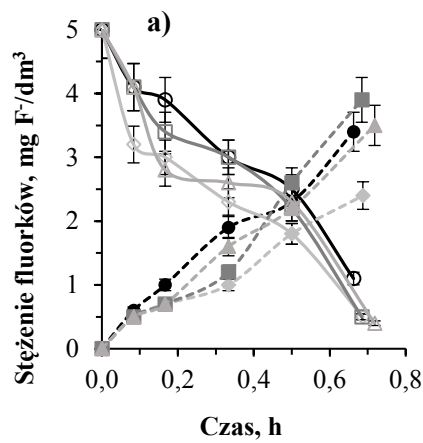
Zmianę stężenia jonów fluorkowych podczas elektrodializy trójskładnikowych roztworów zawierających jony F<sup>-</sup> (5, 10, 100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), chlorek sodu (0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>) oraz kwasy humusowe (5, 10, 15 mg KH/dm<sup>3</sup>) dla membran PC-SA przedstawiono na rys. 55 i 56, a dla membran PC-MVA na rys. 57 i 58.



○ diluat - F- + 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 ◇ diluat - F- + 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 5 mg KH/dm<sup>3</sup>  
 □ diluat - F- + 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 10 mg KH/dm<sup>3</sup>  
 △ diluat - F- + 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 15 mg KH/dm<sup>3</sup>

● koncentrat - 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 ◆ koncentrat - 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 ■ koncentrat - 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 ▲ koncentrat - 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>

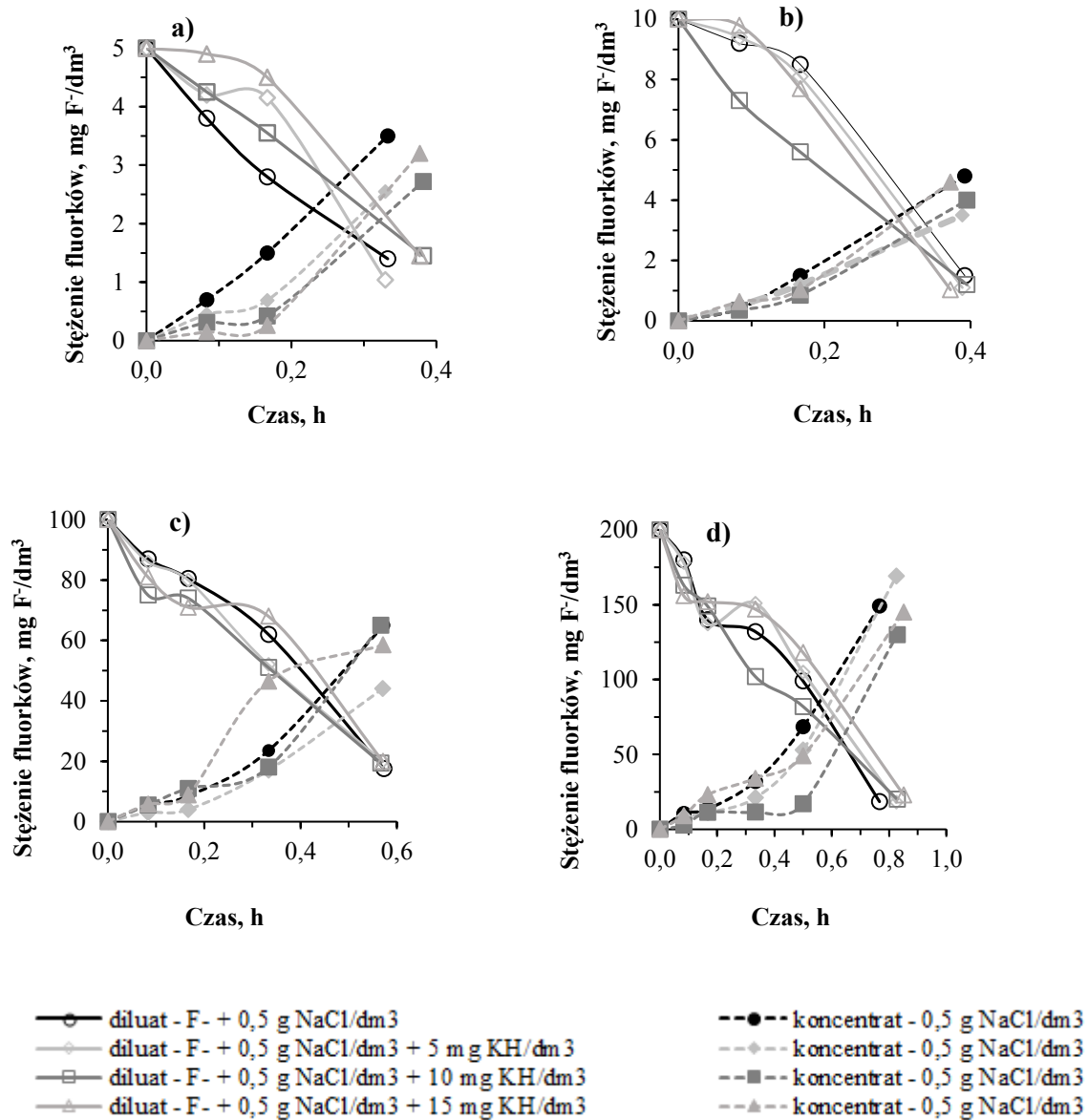
**Rys. 55.** Zmiana stężenia fluorków w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>; membrany PC-SA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, słupki błędów ±9%, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



—○— diluat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 —◇— diluat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 5 mg KH/dm<sup>3</sup>  
 —□— diluat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 10 mg KH/dm<sup>3</sup>  
 —△— diluat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 15 mg KH/dm<sup>3</sup>

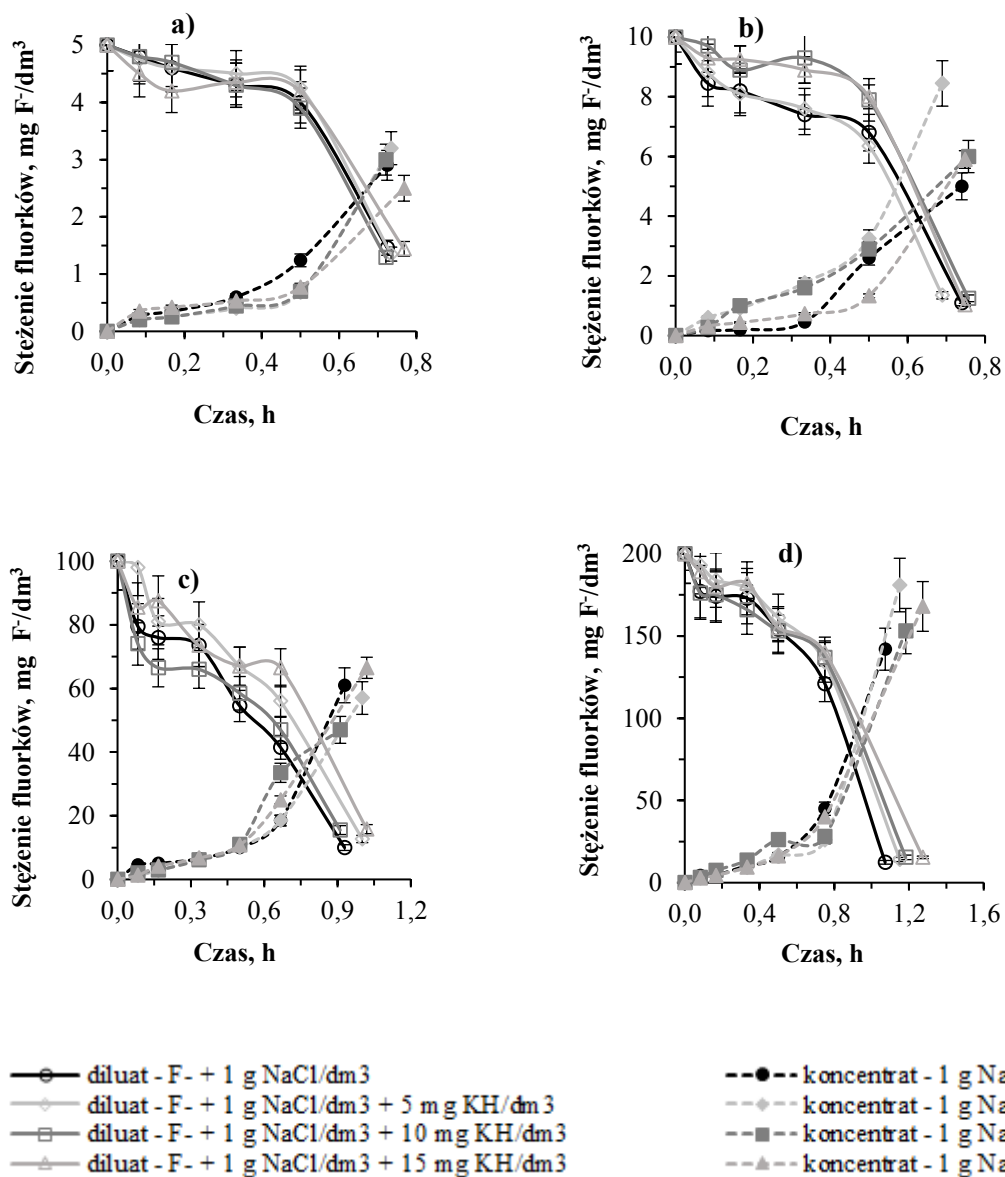
-●- koncentrat - 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 -◇- koncentrat - 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 -■- koncentrat - 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 -△- koncentrat - 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>

**Rys. 56.** Zmiana stężenia fluorków w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>; membrany PC-SA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, słupki błędów ±9%, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>



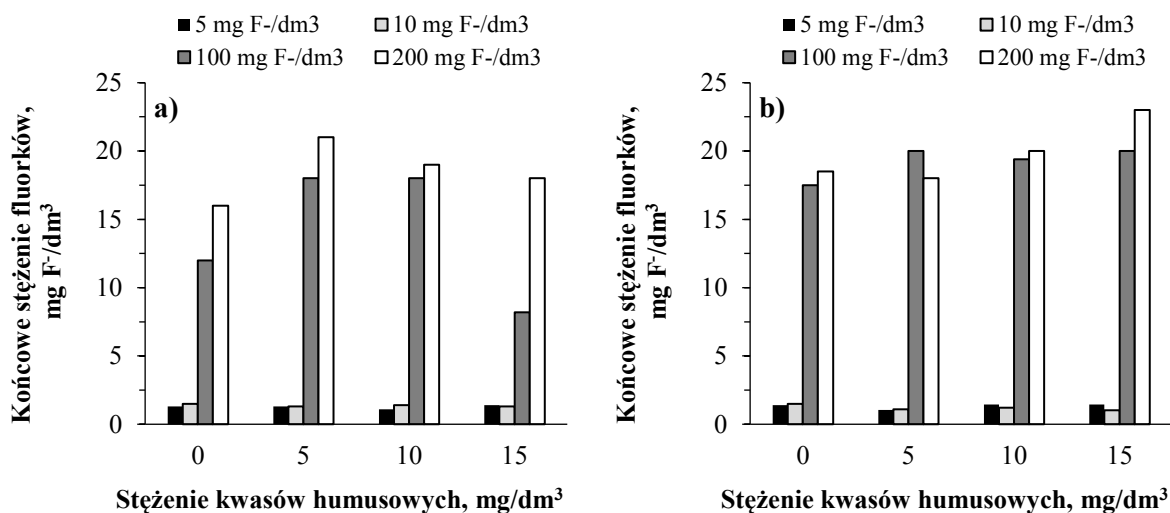
**Rys. 57.** Zmiana stężenia fluorków w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>; membrany PC-MVA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, słupki błędów ±9%, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



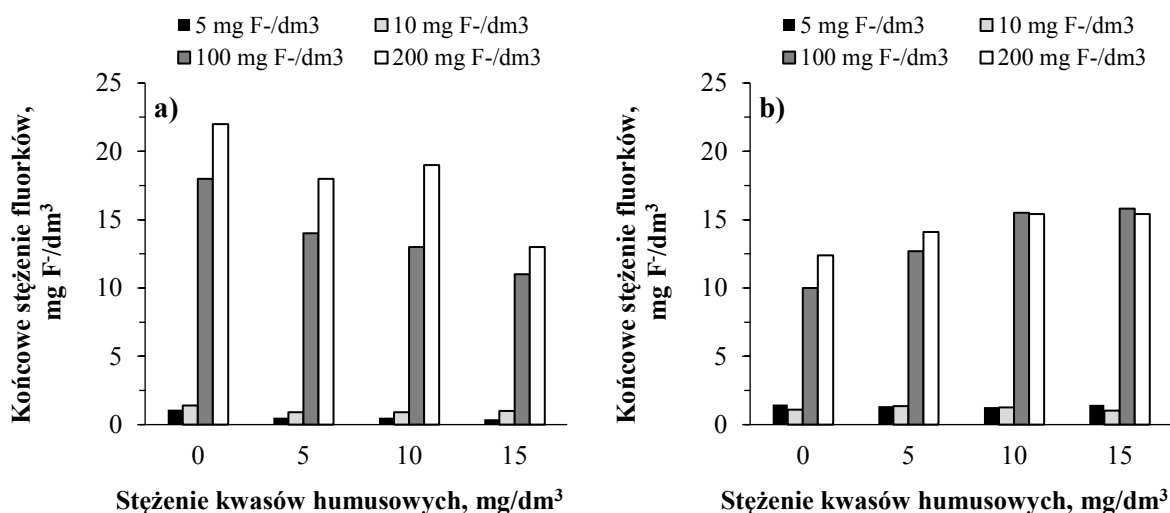


**Rys. 58.** Zmiana stężenia fluorków w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, słupki błędów ±9%, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

Na rys. 59 i 60 przedstawiono końcowe stężenie jonów fluorkowych w zależności od stężenia materii organicznej i rodzaju membran.



**Rys. 59.** Końcowe stężenie fluorków w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



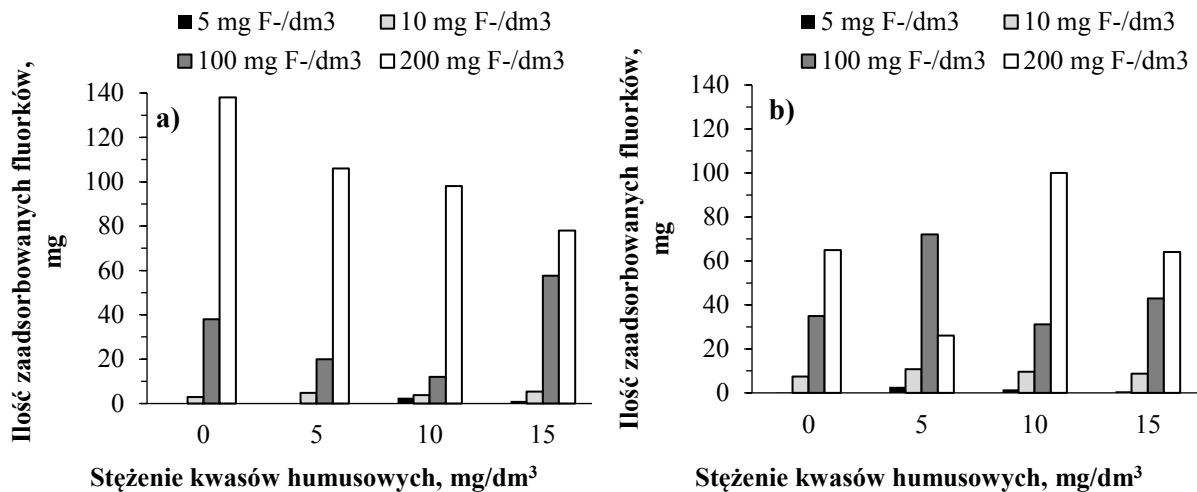
**Rys. 60.** Końcowe stężenie fluorków w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

W trakcie badań z roztworami zawierającymi 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> zaobserwowano, że w przypadku nisko stężonych roztworów fluorków (5, 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) końcowe stężenie nie przekraczało dopuszczalnej normy 1,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 55 a,b; rys. 57 a,b). Dla procesu ED z membranami PC-SA końcowe stężenie w najlepszym wypadku obniżono do 1,1 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> z 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Materia organiczna w niewielkim stopniu zwiększyła skuteczność defluoryzacji. W koncentracji stężenie fluorków maksymalnie wzrosło do 3,7 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 55a). Dla procesu ED z membranami PC-MVA najwyższa efektywność eliminacji fluorków (w obecności 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) była równa 79,2%. KH bardzo nieznacznie polepszały efektywność defluoryzacji. W koncentracji stężenie fluorków wzrosło maksymalnie do 3,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 57a). Podobne wyniki uzyskano dla bardziej stężonych roztworów (10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>). Dla procesu ED z membranami PC-SA stężenie fluorków w najlepszym wypadku zostało obniżone

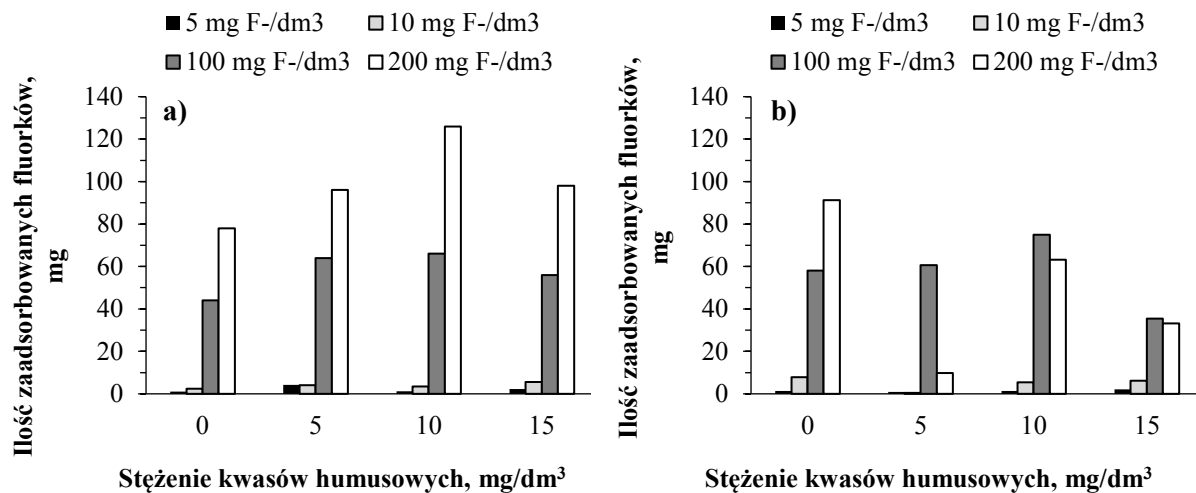
do 1,3 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 55b). Ponownie materia organiczna miała pozytywny wpływ na skuteczność eliminacji fluorków. W koncentracji stężenie jonów F<sup>-</sup> sięgało 6–7 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Dla procesu ED z membranami PC-MVA stężenie fluorków zostało obniżone z 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> do 1,03 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 57b). Kwasy humusowe prowadziły do zwiększenia ilości usuniętych jonów fluorkowych. Dla wyższego stężenia jonów F<sup>-</sup> wynoszącego 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> także osiągnięto wysoki stopień usunięcia F<sup>-</sup>. Wynosił on 82–91,8% dla membran PC-SA oraz 80–82,5% dla membran PC-MVA. W obu przypadkach obecność materii organicznej w oczyszczanych roztworach w niewielkim stopniu pogarszała skuteczność eliminacji jonów fluorkowych (rys. 59). W trakcie badań z roztworami zawierającymi 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i membranami PC-SA wzrost stężenia KH prowadził do zwiększenia skuteczności usuwania fluorków. Końcowe stężenie F<sup>-</sup> obniżono maksymalnie do 16 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Zawartość fluorków w koncentracji wzrosła do 143 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 55d). W przypadku membran PC-MVA najniższe końcowe stężenie fluorków wynosiło 18 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i w przypadku tej membrany stwierdzono negatywny wpływ KH na skuteczność usuwania fluorków. Jednocześnie stężenie fluorków w koncentracji po procesie maksymalnie wzrosło do 169 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>.

Po zwiększeniu zawartości chlorku sodu do 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup> w przypadku niskich stężeń fluorków (5, 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) końcowe stężenie jonów F<sup>-</sup> nie przekraczało 1,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 60). Ze standardowymi membranami PC-SA udało się obniżyć stężenie fluorków z 5 do 0,4 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Z zastosowaniem membran PC-MVA najniższe uzyskane stężenie fluorków w diluacji było równe 1,29 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W obu przypadkach obecność KH wpływała pozytywnie na skuteczność usuwania fluorków. Po podwyższeniu stężenia fluorków do 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> skuteczność usuwania jonów fluorkowych wynosiła 86,5–89,7 i 86–91% odpowiednio dla membran PC-MVA i PC-SA. Ponownie, zarówno w trakcie badań z membranami PC-SA, jak i PC-MVA wykazano, że w obecności materii organicznej jony fluorkowe były usuwane efektywniej. Fluorki były także skutecznie eliminowane z roztworów zawierających 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Zastosowanie membran PC-MVA pozwoliło obniżyć ich stężenie do 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, ale obecność materii organicznej pogorszyła skuteczność usuwania jonów F<sup>-</sup> (rys. 60b). Porównywalne wyniki uzyskano z membranami PC-SA. Końcowa zawartość jonów fluorkowych wynosiła 11,0–18,0 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, przy czym skuteczność defluoryzacji zwiększała się wraz z podwyższaniem zawartości KH. Przy początkowym stężeniu fluorków na poziomie 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> skuteczność eliminacji fluorków sięgała do 98% (z membranami PC-MVA) i 93,5% (z zastosowaniem membran PC-SA). W trakcie badań z membranami PC-SA lepsze efekty odnotowano w obecności kwasów humusowych. Jednocześnie w przypadku membran monoanionoselektywnych wykazano odwrotną tendencję – materia organiczna oddziaływała negatywnie na proces usuwania fluorków.

Na podstawie stężeń fluorków w diluacji i koncentracji na początku i na końcu procesu ED obliczono ilość fluorków zaadsorbowanych przez system ED (przez same membrany, gdy stężenie KH=0; przez membrany i/lub KH, gdy materia organiczna była obecna w roztworze). Bilanse masowe dla jonów fluorkowych sporządzono na podstawie wzoru (6), a otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 61–62.



**Rys. 61.** Ilość zaadsorbowanych fluorków w zależności od początkowego stężenia fluorków i stężenia kwasów humusowych a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 62.** Ilość zaadsorbowanych fluorków w zależności od początkowego stężenia fluorków i stężenia kwasów humusowych a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

W trakcie badań, zarówno z roztworami zawierającymi 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>, jak i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> oraz materię organiczną doszło do deponowania fluorków w systemie ED, co stwierdzono na podstawie bilansu masowego. Podczas badań z roztworami zawierającymi 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> i 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> ilość fluorków zaadsorbowanych w systemie ED strukturze wynosiła do 2,6 mg w procesie ED z membranami PC-SA i do 2,82 mg podczas badań z membranami PC-MVA. Po zwiększeniu zawartości fluorków do 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> ilość zakumulowanych jonów fluorkowych w procesie maksymalnie osiągnęła wartość 5,4 mg i 10,8 mg, odpowiednio w badaniach z membranami PC-SA i PC-MVA. Podczas badań z roztworami zawierającymi 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> ilość fluorków, która została zdeponowana w układzie wynosiła do 57,6 mg w badaniach z membranami PC-SA i do 72 mg w procesie z membranami monoanionoselektywnymi. Ilość zakumulowanych fluorków wzrosła do 138 mg, kiedy prowadzono badania z membranami PC-SA i roztworami 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>.

W doświadczeniach z membranami PC-MVA masa fluorków zdeponowanych na/w membranach osiągnęła 100 mg.

W obecności 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> w procesie z konwencjonalnymi membranami monoanionoselektywnymi doszło do zakumulowania 1–4,2 mg fluorków, kiedy początkowe stężenie fluorków było równe 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 62). W doświadczeniach z membranami PC-MVA wartość ta była równa 0,9–2,12 mg. W przypadku stężenia 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> doszło do zdeponowania maksymalnie 5,6 mg jonów F<sup>-</sup> w procesie z membranami PC-SA i 7,8 mg podczas badań z membranami PC-MVA. Znacznie większa ilość jonów fluorkowych została zaadsorbowana, kiedy początkowe stężenie było równe 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Podczas badań z membranami największa zdeponowana ilość jonów fluorkowych była równa 66 mg (w procesie z membranami PC-SA) i 75 mg (w procesie z membranami PC-MVA). Ilość zakumulowanych jonów fluorkowych w procesie z roztworem 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> wynosiła 9,8–91,2 mg i 78–126 mg, odpowiednio dla membran PC-MVA i PC-SA.

W obecności 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> czas trwania procesu wynosił 20, 21, 32 oraz 44 min (rys. 55) (membrany PC-SA) i 21, 21, 34 oraz 49 min (membrany PC-MVA) (rys. 57), odpowiednio dla stężenia równego 5, 10, 100 oraz 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Po zwiększeniu stężenia chlorku sodu do 1,0 g/dm<sup>3</sup> średni czas trwania procesu wynosił 41, 44, 53 oraz 63 min, kiedy prowadzono badania z membranami PC-SA (rys. 56), a stężenie fluorków wynosiło odpowiednio 5, 10, 100 oraz 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Z membranami PC-MVA proces był zakończony odpowiednio po 44, 44, 58 i 70 min (rys. 58). W przypadku membran monoanionoselektywnych czas trwania procesu był o około 10% dłuższy niż w trakcie badań z membranami PC-SA. Dłuższy czas procesu w przypadku membran PC-MVA był związany z ich silniej usieciowaną strukturą wewnętrzną i większą opornością elektryczną. Kwasy humusowe w nieznaczny sposób prowadziły do wydłużenia trwania procesu. Materia organiczna zdeponowana na powierzchni membran przyczyniała się do zwiększenia oporności stosu elektrodialitycznego, co miało odzwierciedlenie w wydłużeniu czasu procesu [127].

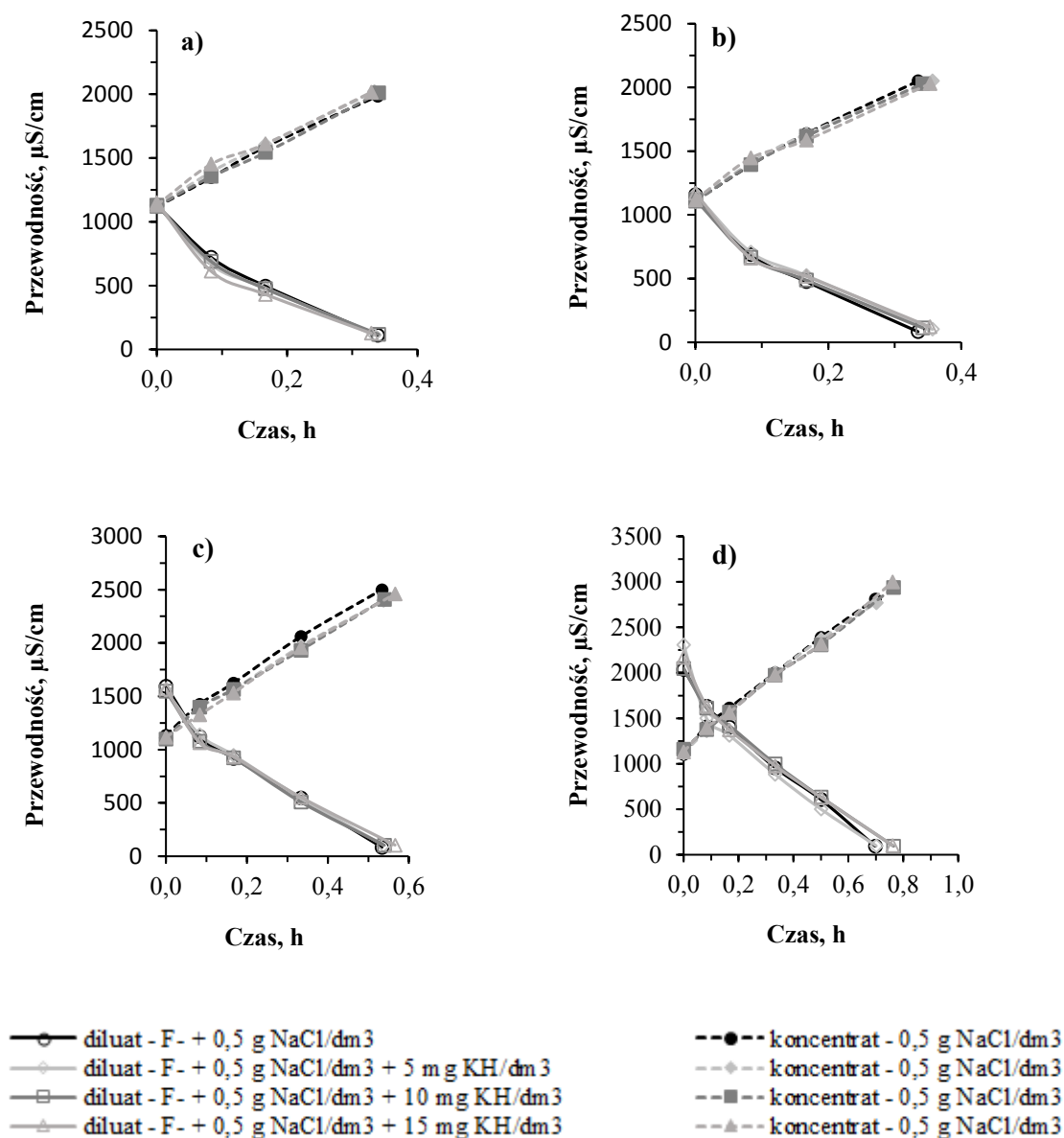
Głównym czynnikiem wpływającym na skuteczność usuwania jonów fluorkowych było ich początkowe stężenie. Przy małej początkowej zawartości fluorków (5, 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) końcowe stężenie F<sup>-</sup> nie przekraczało dopuszczalnej normy 1,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (zarówno w przypadku membran PC-SA, jak i PC-MVA). Dla podwyższonych stężeń jonów F<sup>-</sup> (100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) efektywność defluoryzacji (wyrażona w %) była wysoka, jednakże końcowa zawartość jonów fluorkowych znacznie przekraczała wyznaczoną przez WHO normę (1,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>). Wykazano, że bez obecności materii organicznej nieco większą skutecznością usuwania jonów F<sup>-</sup> charakteryzowała się membrana PC-MVA. W przypadku badań roztworami zawierającymi KH w obecności 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> nieco lepsze efekty defluoryzacji uzyskano z membranami PC-SA. Z kolei w obecności 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> nieznacznie lepsze efekty usuwania fluorków uzyskano z membranami PC-MVA. Wykazano, że w przypadku niskich stężeń fluorków wpływ kwasów humusowych był niewielki, a różnice w skuteczności usuwania fluorków nieznaczne – rozbieżność pomiędzy końcowymi stężeniami fluorków wynosiła od kilku setnych do kilku dziesiątych mg/dm<sup>3</sup>. W trakcie badań z silniej stężonymi roztworami wpływ materii organicznej był nieco bardziej zauważalny. Podczas procesu ED z membranami PC-MVA kwasy humusowe w niewielkim stopniu obniżały efektywność defluoryzacji. W trakcie badań z wykorzystaniem membran PC-SA wzrost stężenia KH

w badanych roztworach nieznacznie zwiększał ilość usuniętych jonów fluorkowych. Najbardziej prawdopodobną przyczyną tego zjawiska było tworzenie wielkocząsteczkowych związków typu materia organiczna-fluorki. Jest to tłumaczone tzw. koncepcją *open-cage*, zgodnie z którą, jony fluorkowe są zatrzymywane wewnątrz silnie rozwiniętej struktury kwasów humusowych [142]. Hayes i in. [143] wykazali, że jony fluorkowe były uwięzione w rozległej strukturze kwasów humusowych w zakresie pH 5-6,6 (bez udziału oddziaływań elektrostatycznych). Należy jednak pamiętać, że transport niezwiązanych jonów fluorkowych mógł być inhibitowany przez materię organiczną zdeponowaną na powierzchni membran. Możliwy jest też drugi mechanizm odpowiedzialny za wzrost skuteczności defluoryzacji w obecności materii organicznej. Istnieje prawdopodobieństwo, że dochodziło do przyłączenia kationów do ujemnie naładowanych cząsteczek kwasów humusowych w efekcie oddziaływań elektrostatycznych. Następnie dochodziło do przyłączenia anionów do kationów związanych z materią organiczną. Jednocześnie promień hydratacji jonów fluorkowych maleje w obecności materii organicznej, co także mogło się przyczynić do polepszenia transportu fluorków przez membrany i zwiększenia skuteczności ich usuwania. Przeprowadzone badania wykazały także, że dochodziło do deponowania jonów fluorkowych w/na membranach (rys. 61, 62). Zgodnie z przewidywaniami ilość zdeponowanych fluorków zwiększała się wraz ze zwiększeniem ich początkowego stężenia. Generalnie, większa ilość fluorków była deponowana na membranach PC-SA, co było szczególnie widoczne w trakcie serii badań z roztworami 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W przypadku badań z roztworami zawierającymi 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> wzrost stężenia NOM prowadził do zmniejszenia ilości zdeponowanych fluorków. W obecności 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> zaobserwowano odwrotną tendencję. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska jest wpływ siły jonowej na strukturę przestrzenną cząsteczek kwasów humusowych. Przy niższej sile jonowej roztworu cząsteczki KH mają postać liniową, natomiast zwiększenie stężenia elektrolitu prowadzi do przejścia cząsteczek materii organicznej w stan koloidalny [134]. W przypadku, kiedy cząstki KH mają formę koloidalną, jony fluorkowe są adsorbowane w ich rozległej strukturze zgodnie z koncepcją *open-cage*, co przyczynia się do zwiększenia ilości zaadsorbowanych fluorków w układzie. Dodatkowo, w przypadku jednej z serii badań (rys. 61) zaobserwowano, że dla roztworów zawierających 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> materia organiczna szczególnie wpływała na zmniejszenie ilości zdeponowanych jonów fluorkowych. Zadziałał tu mechanizm inny niż *open-cage*. W obecności kwasów humusowych doszło do zmniejszenia promienia hydratacji jonów fluorkowych, co pozytywnie wpłynęło na transport fluorków przez membrany. Jednocześnie, należy zwrócić uwagę, że adsorbowanie jonów fluorkowych w/na powierzchni membran miało wpływ na skuteczność defluoryzacji.

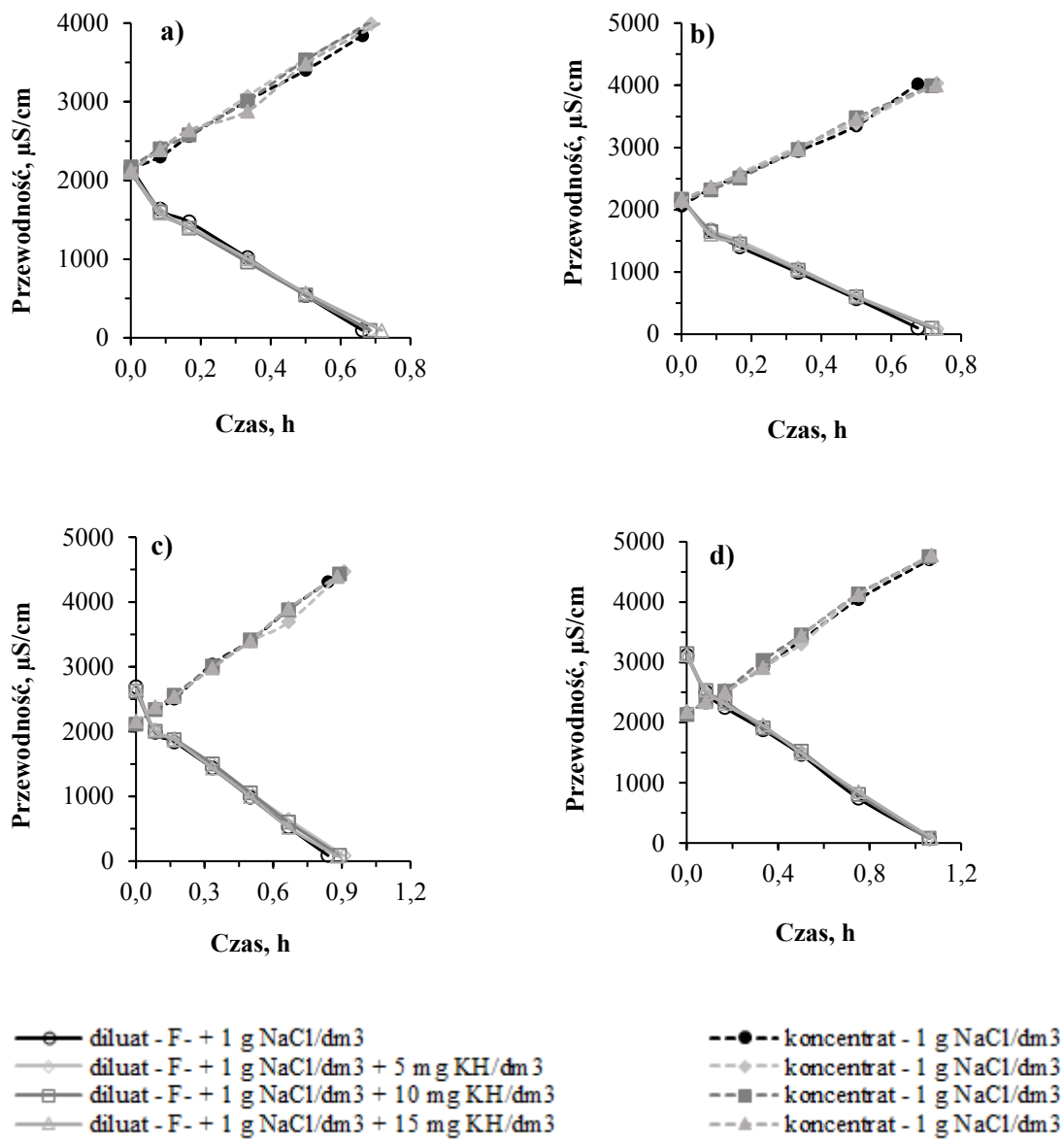
Porównując rezultaty uzyskane dla roztworów o stężeniu 0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> stwierdzono, że zwiększenie zawartości soli w oczyszczanych roztworach miało wpływ na skuteczność defluoryzacji – większa siła jonowa roztworów prowadziła do wzrostu efektywności usuwania fluorków z oczyszczanych roztworów.

### 6.2.3.2. Wpływ stężenia jonów fluorkowych i substancji humusowych na skuteczność odsalania

Zmianę przewodności elektrolitycznej diluatu i koncentratu podczas elektrodializy roztworów fluorków (5, 10, 100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) zawierających 0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> z dodatkiem kwasów humusowych (5, 10, 15 mg KH/dm<sup>3</sup>) przedstawiono na rys. 63 i 64 (membrany PC-SA) oraz na rys. 65 i 66 (membrany PC-MVA), zaś zmianę stopnia odsolenia na rys. 67–70.

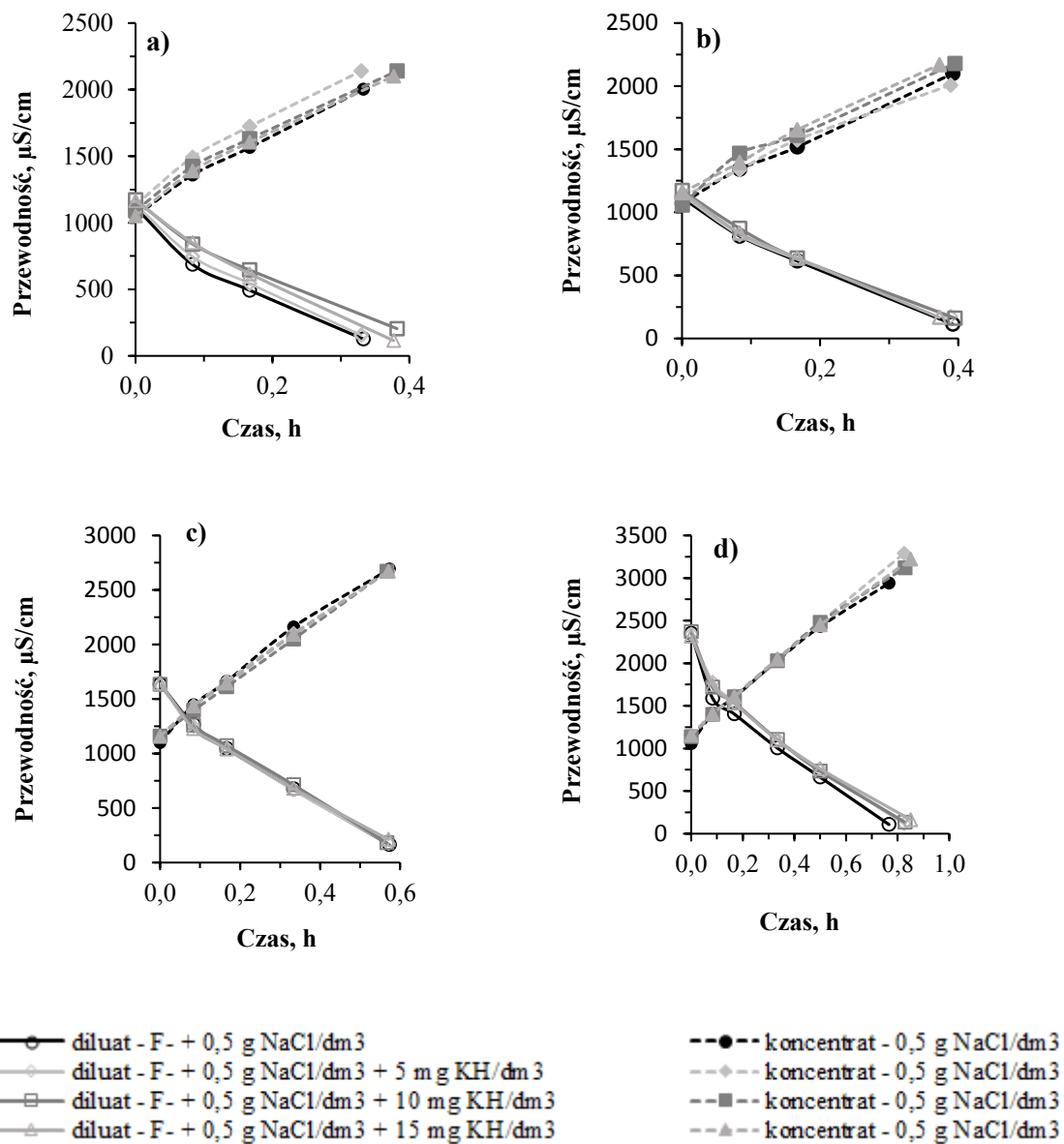


**Rys. 63.** Zmiana przewodności w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-SA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>

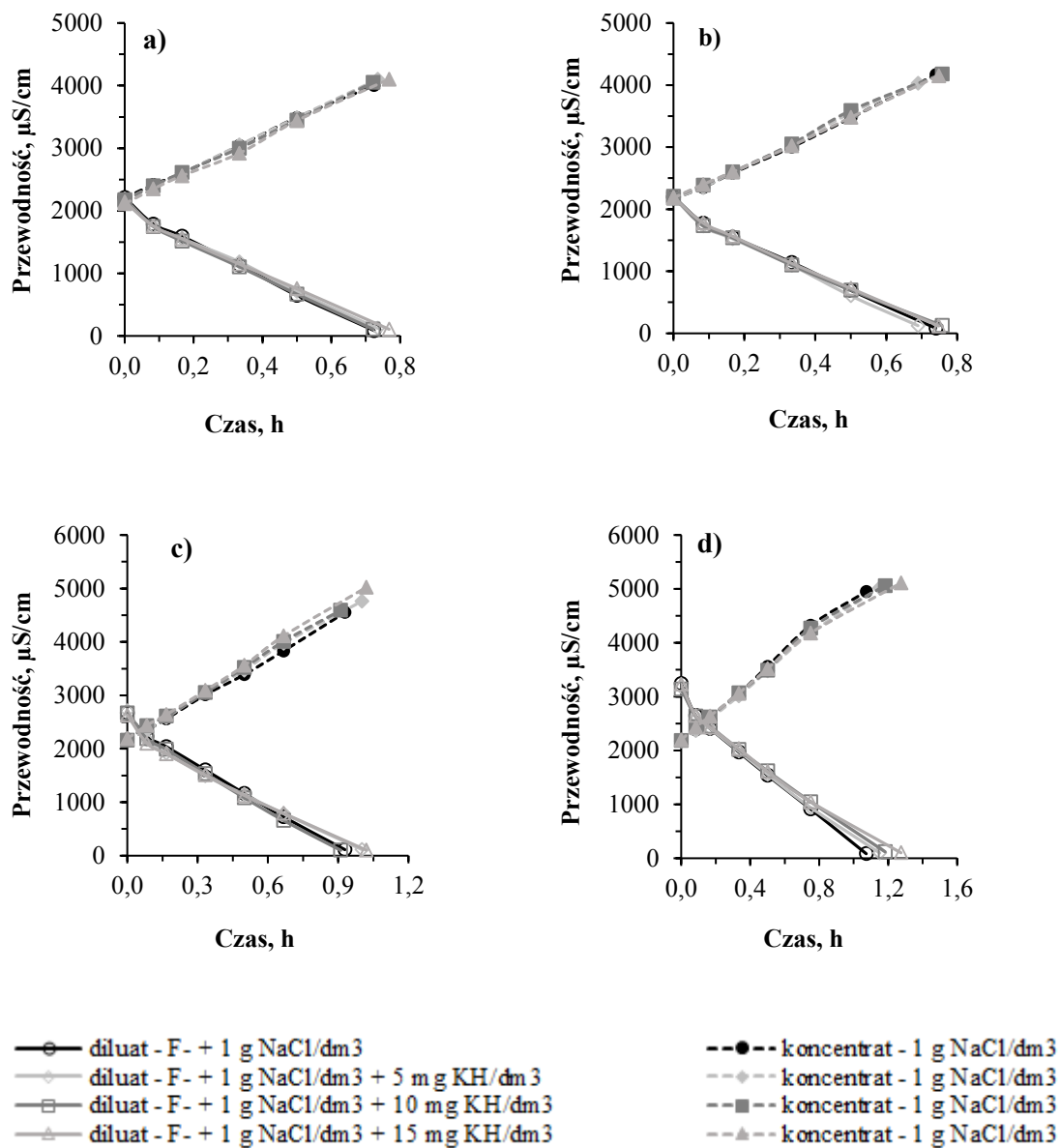


**Rys. 64.** Zmiana przewodności w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F/dm<sup>3</sup>, membrany PC-SA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>





**Rys. 65.** Zmiana przewodności w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F/dm<sup>3</sup>, membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>

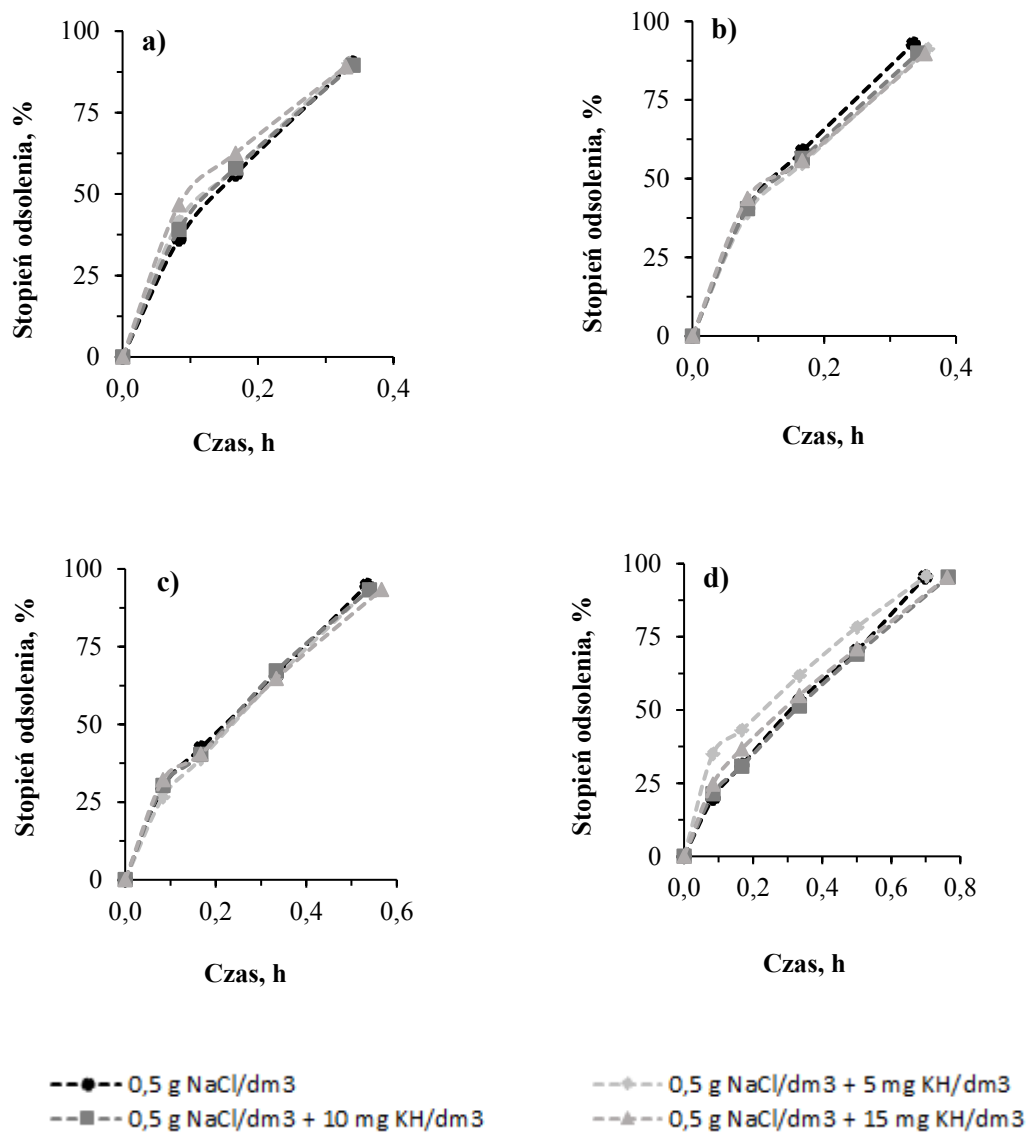


**Rys. 66.** Zmiana przewodności w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$  b) 10 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$  c) 100 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$  d) 200 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$ , membrany PC-MVA; gęstość prądu 1,72  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $C_0 = 1$  g  $\text{NaCl}/\text{dm}^3$

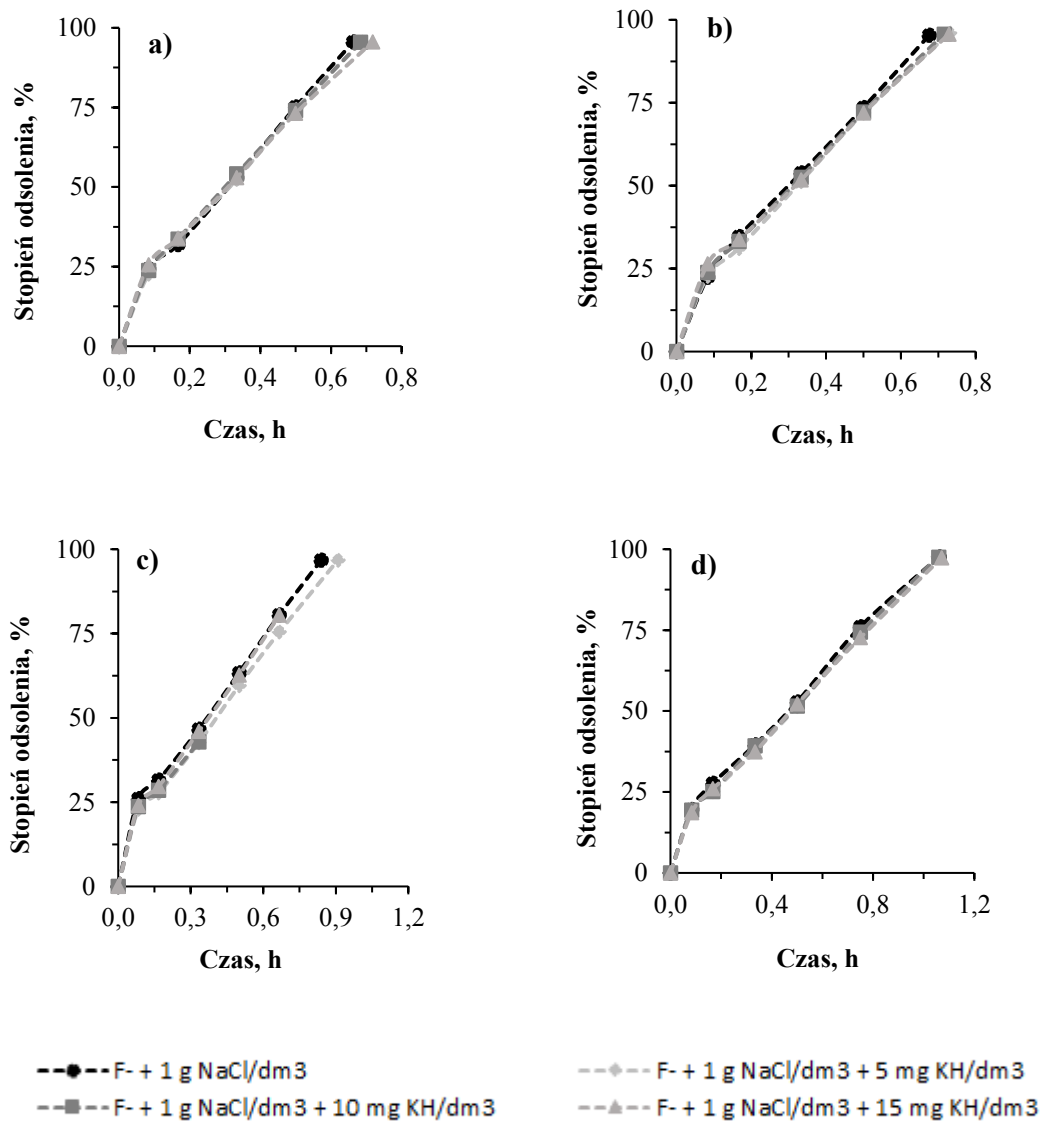
Początkowo przeprowadzono testy z roztworami o zawartości 0,5 g  $\text{NaCl}/\text{dm}^3$ . W trakcie procesu z membranami PC-SA wartość przewodności obniżono maksymalnie do 111,1 i 83,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , odpowiednio dla stężenia 5 i 10 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$ . W obu przypadkach obecność materii organicznej przyczyniała się do pogorszenia końcowej jakości diluatu (rys. 63 a,b).

Z wykorzystaniem membran PC-MVA i roztworami o początkowym stężeniu fluorków równym  $5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  przewodność diluatu obniżono do  $114,6 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$  (badania bez obecności materii organicznej). Przewodność koncentratu w największym stopniu wzrosła do  $2140 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ . Przy zawartości jonów  $\text{F}^-$  na poziomie  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  przewodność diluatu udało się obniżyć do  $112,9 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ , a zawartość materii organicznej w oczyszczanych roztworach obniżyła stopień odsolenia roztworów (rys. 65 a,b). W obecności  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  przewodność elektrolityczną diluatu obniżono do  $84,6\text{--}105 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$  (membrany PC-SA). W przypadku membran PC-MVA najniższa osiągnięta końcowa przewodność diluatu była równa  $163,7 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ . W trakcie badań obecność kwasów humusowych prowadziła do obniżenia skuteczności odsolenia, niezależnie od rodzaju membrany (rys. 63c, 65 c). W trakcie badań z roztworami zawierającymi  $200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  przewodność diluatu obniżono do  $93,9 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ , kiedy wykorzystano membrany PC-SA. W procesie z membranami PC-MVA przewodność diluatu udało się obniżyć  $107,3 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$  (obecność materii organicznej przyczyniła się do pogorszenia efektywności odsalania) (rys. 63 d, 65 d). Przewodność koncentratu po procesie ED wynosiła do  $3000 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$  (proces z membranami PC-SA) i do  $3290 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$  (proces z membranami PC-MVA).

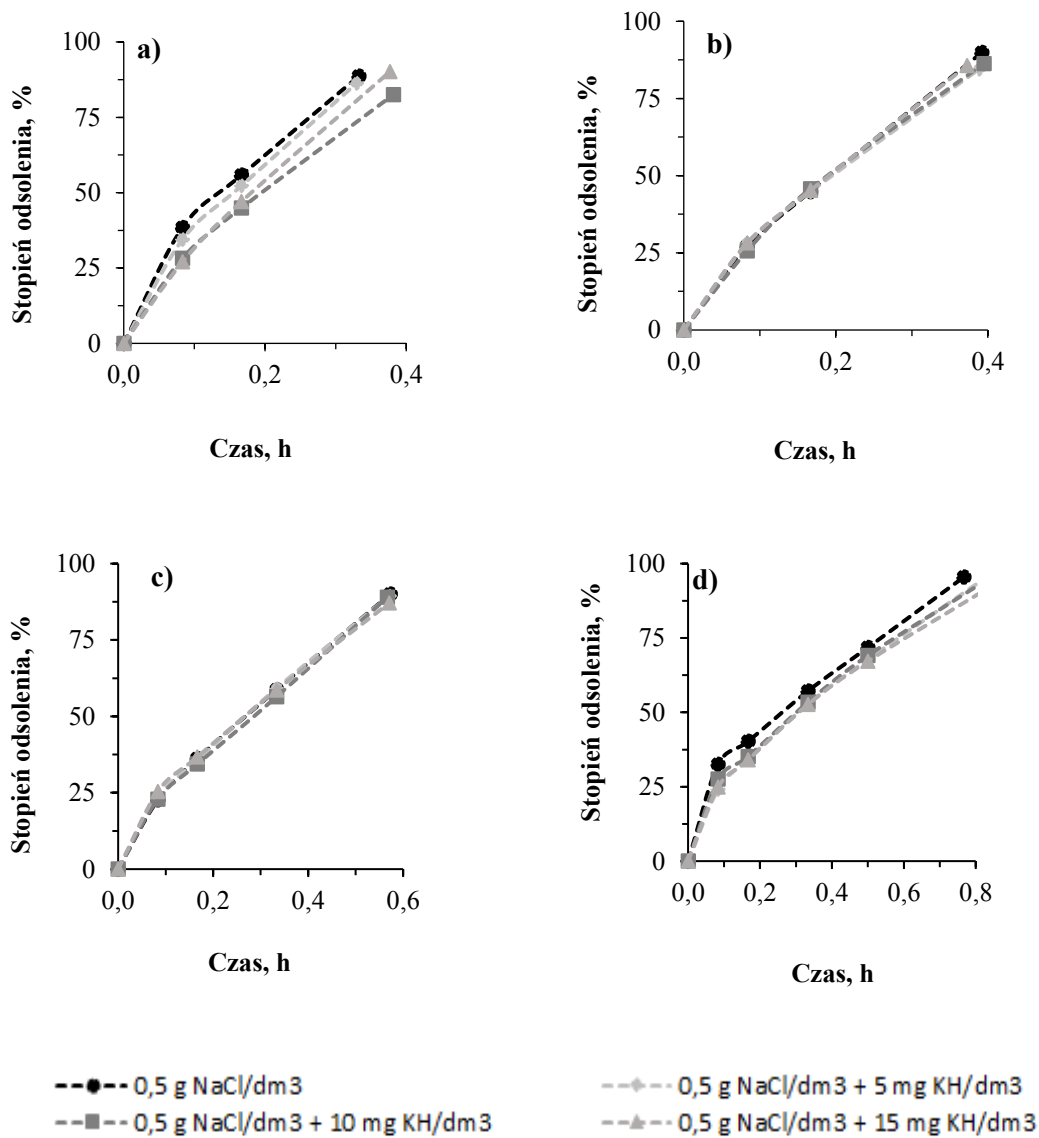
Po przeprowadzeniu badań z roztworami zawierającymi  $1,0 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$  również wykazano wysoką skuteczność odsalania. Podczas testów z roztworami o stężeniu  $5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  przewodność diluatu została obniżona do  $86,0 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$  (membrany PC-MVA). Stosując ED ze standardowymi membranami anionowymiennymi, najniższa osiągnięta końcowa przewodność diluatu była równa  $93,2 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ . W obu przypadkach obecność materii organicznej pozytywnie wpływała na końcową jakość diluatu (rys. 64a, 66a). Przewodność koncentratu po zakończeniu ED sięgała do  $4100$  i  $4010 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ , odpowiednio dla membran PC-MVA i PC-SA. W trakcie badań z roztworami o stężeniu  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ , przewodność diluatu obniżono maksymalnie do  $83,2$  i  $86,6 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ , odpowiednio dla membran PC-MVA i PC-SA. W przypadku membran PC-MVA obecność KH pogorszyła skuteczność usuwania fluorków (rys. 66b). W trakcie badań z konwencjonalnymi membranami PC-SA najlepsze efekty osiągnięto w obecności  $5 \text{ mg KH}/\text{dm}^3$ . Jednocześnie w obecności  $5 \text{ mg KH}/\text{dm}^3$  odnotowano największy wzrost przewodności koncentratu do  $4030 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$  (membrany PC-SA). Dla testów ED z membranami PC-MVA przewodność koncentratu po procesie ED wzrosła do  $4180 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ . Przewodność diluatu została także skutecznie obniżona w obecności  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . Z membranami PC-SA została zmniejszona do  $75,8 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$  (przy stężeniu KH w ilości  $15 \text{ mg KH}/\text{dm}^3$ ) i do  $101,2 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$  z zastosowaniem membran PC-MVA (w obecności  $10 \text{ mg KH}/\text{dm}^3$ ) (rys. 64c, 66c). Przewodność koncentratu wzrosła maksymalnie do  $5020 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$  (membrany PC-MVA) i  $4470 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$  (membrany PC-SA). Po podwyższeniu stężenia jonów  $\text{F}^-$  do  $200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  zastosowanie membran PC-SA umożliwiło obniżenie przewodności diluatu do  $72,7 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ . Dla testów ED z membranami PC-MVA końcowa przewodność diluatu wynosiła  $84,4 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ . W obu przypadkach zwiększenie stężenia KH w oczyszczanych roztworach prowadziło do nieznacznego pogorszenia jakości wyprodukowanego diluatu (rys. 64d, 66d).



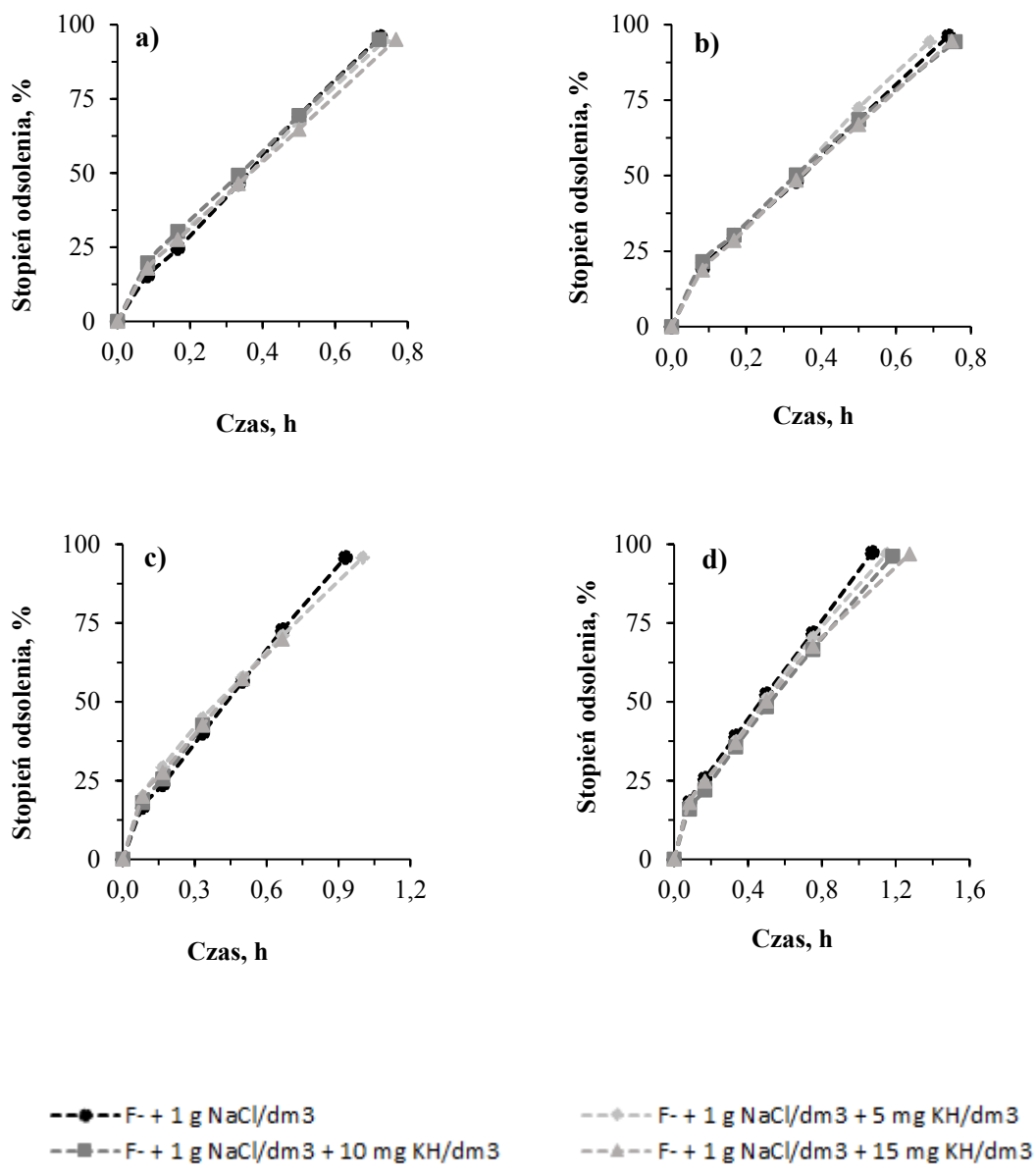
**Rys. 67.** Stopień odsolenia w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-SA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 68.** Stopień odsolenia w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-SA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>

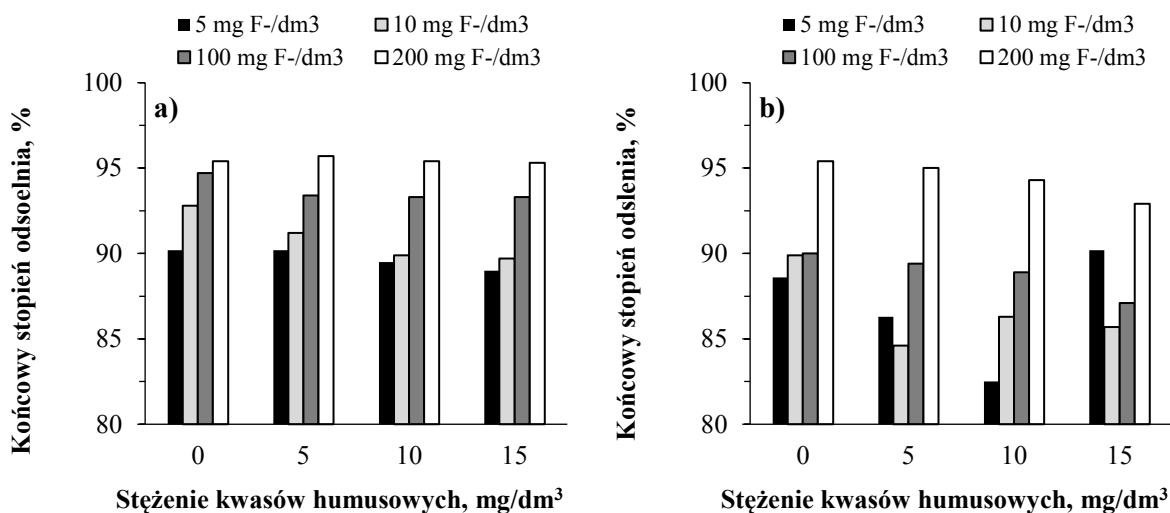


**Rys. 69.** Stopień odsolenia w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków, zawartości materii organicznej oraz typu membrany a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>

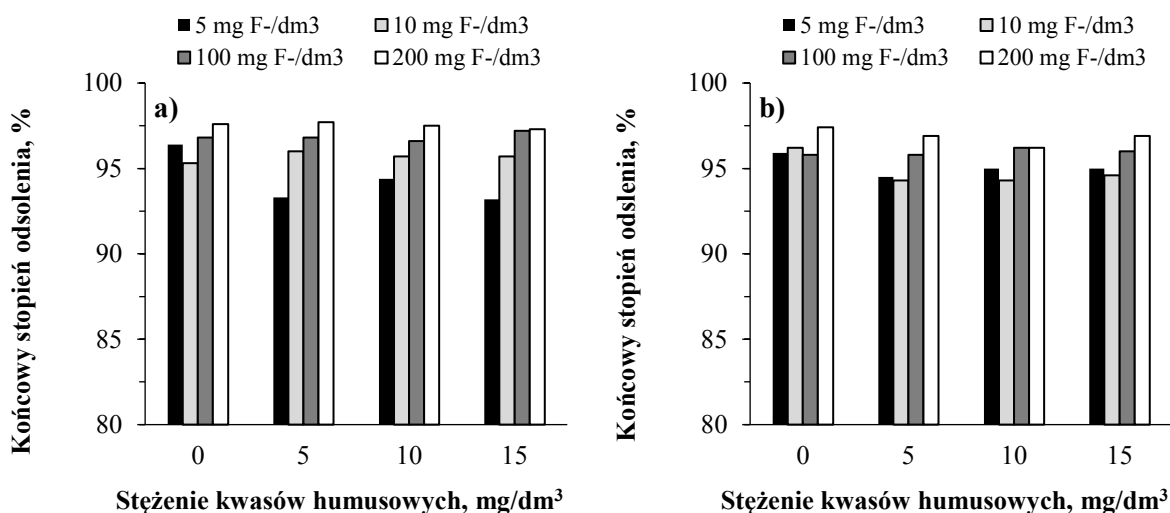


**Rys. 70.** Stopień odsolenia w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>; b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>; c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>; membrany PC-MVA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>

Na rys. 71 i 72 przedstawiono końcowy stopień odsolenia w zależności od stężenia fluorków i zawartości materii organicznej, dla obu rodzajów membran (PC-SA, PC-MVA).



**Rys. 71.** Końcowy stopień odsolenia w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 72.** Końcowy stopień odsolenia w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA, b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

Podczas testów z roztworami o stężeniu 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> (rys. 71) zastosowanie procesu ED zarówno z membranami PC-SA, jak i PC-MVA pozwoliło na uzyskanie wysokiej skuteczności odsalania. Dla roztworów zawierających 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> stopień odsolenia był równy 89–92,5% (dla membran PC-SA) oraz 82,5–90,2% (dla membran PC-MVA). Po podwyższeniu zawartości fluorków do 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> skuteczność odsalania wynosiła 89,7–92,8% i 84,6–89,%, odpowiednio dla membran PC-SA oraz PC-MVA. Po zwiększeniu zawartości fluorków do 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> skuteczność odsalania maksymalnie wynosiła 94,7% (membrany PC-SA) i 90% (membrany PC-MVA). Dla najsilniej stężonych roztworów (200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) skuteczność odsalania z membranami PC-SA osiągnęła do 95,7% i do 92,9% z membranami PC-MVA.

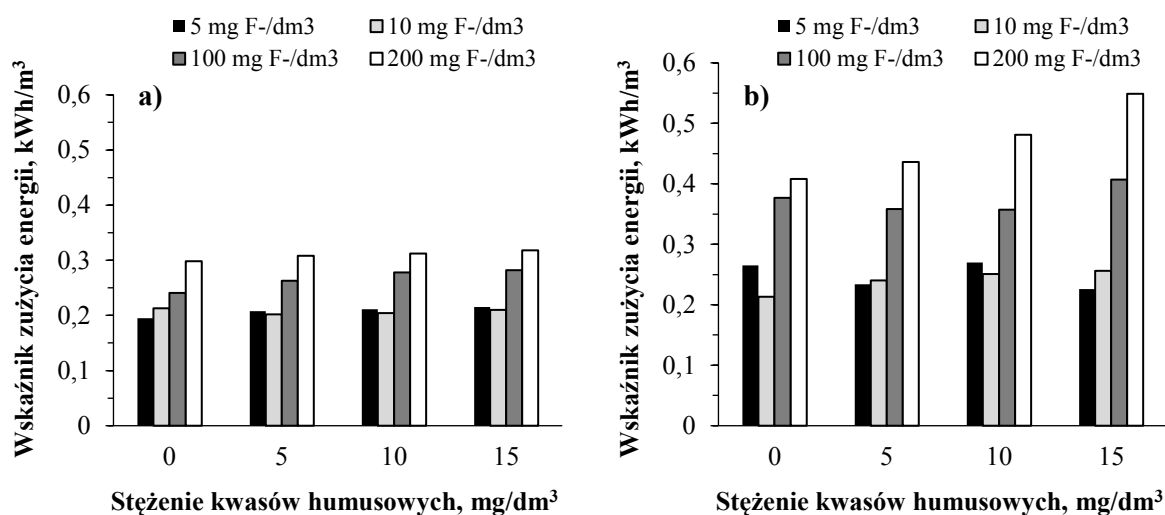


Po zwiększeniu zawartości soli mineralnej w oczyszczanych roztworach do 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> (rys. 72) w dalszym ciągu uzyskiwano zadowalające efekty odsalania. W obecności 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> stopień odsolenia wynosił do 95,9 i 95,6%, odpowiednio dla membran PC-MVA i PC-SA. Najwyższą skuteczność odsalania z membranami PC-MVA wykazano podczas testów ED z roztworami fluorków bez zawartości KH. Natomiast membrany PC-SA najefektywniej działały w obecności 5 i 15 mg KH/dm<sup>3</sup>. Dla wyższego stężenia jonów F<sup>-</sup> (10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) wykazano najwyższą skuteczność odsalania na poziomie 96,2% dla membran PC-MVA. W przypadku klasycznych membran anionowymiennych najlepszy efekt odsalania wynosił 96,0%. Zadowalające rezultaty uzyskano także dla silniej stężonych roztworów (100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>). Z membranami PC-SA roztwory zostały odsolone w 96,6–97,2%. Dla membran PC-MVA uzyskano porównywalne wyniki (95,8–96,2%). Wysoką efektywność odsalania uzyskano przy najwyższym stężeniu fluorków (200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>). Dla membran PC-SA i PC-MVA wynosiła odpowiednio do 97,7 i 97,4%.

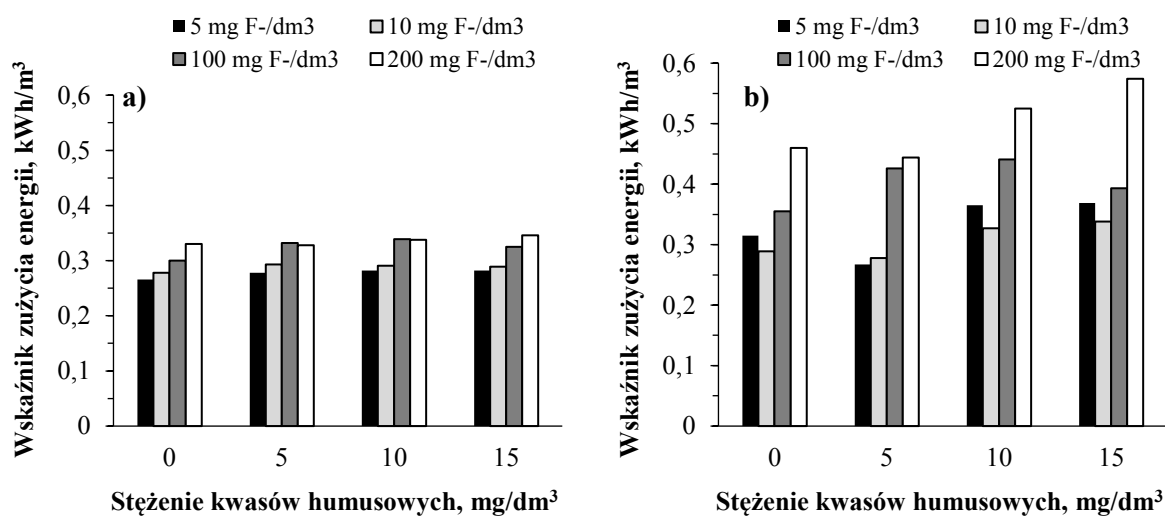
Podczas badań z roztworami o stężeniu 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> membrany PC-SA cechowały się lepszą skutecznością odsalania. Pozwoliły na osiągnięcie większego stopnia odsolenia (różnice rzędu kilku procent) w porównaniu z membranami PC-MVA. Podczas badań z roztworami o stężeniu 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> wykazano, że oba typy membran cechowały się porównywalną skutecznością odsalania roztworów – nie stwierdzono znacznego wpływu rodzaju membrany na efektywność odsalania. Porównując wyniki uzyskane z roztworami zawierającymi 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> i dla roztworów o stężeniu 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> zaobserwowano, że wzrost stężenia soli mineralnej doprowadził do zwiększenia skuteczności odsalania (różnice rzędu kilku %). Wzrost siły jonowej roztworów miał pozytywny wpływ na efekty oczyszczania. Jednocześnie uzyskane efektywności odsalania cechował podobny rząd wielkości, które uzyskano w trakcie badań z roztworami zawierającymi wyłącznie NaCl (rozdział 6.1.1.1.). Wykazano, że podwyższenie stężenia jonów F<sup>-</sup> ewidentnie przyczyniało się do zwiększenia efektywności odsalania. Powyższe obserwacje pozwalają potwierdzić, że wzrost siły jonowej roztworu prowadził do zwiększenia efektów oczyszczania. W przypadku większej siły jonowej jony mogły być łatwiej transportowane przez membrany. Stopień odsolenia był większy niż procent usunięcia jonów fluorkowych. Było to spowodowane tym, że jony chlorkowe (także odpowiedzialne za zasolenie) ze względu na ich mniejszy rozmiar i większą ruchliwość były łatwiej transportowane przez membrany. Wpływ obecności materii organicznej na skuteczność odsalania nie jest jednoznaczny. Na ogół wzrost stężenia kwasów humusowych w odsalanych roztworach powodował obniżenie stopnia usunięcia soli. Ta tendencja była szczególnie wyraźna w przypadku testów ED z membranami PC-MVA, przy małej zawartości chlorku sodu (0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>) (rys. 71b). Dla pozostałych serii badań również można zaobserwować nieznaczne pogorszenie efektu oczyszczania wraz z rosnącą zawartością kwasów humusowych, zwłaszcza przy wyższe zawartości fluorków (100 i 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>). Można przypuszczać, że kwasy humusowe utrudniały migrację jonów do komór koncentratu i nie wszystkie jony fluorkowe zostały zatrzymane w strukturze KH.

### 6.2.3.3. Zapotrzebowanie energii w procesie ED w obecności substancji humusowych

Zużycie energii podczas elektrodializy roztworów fluorków (5, 10, 100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) zawierających 0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> w obecności kwasów humusowych (5, 10, 15 mg KH/dm<sup>3</sup>) dla obu membran (PC-SA, PC-MVA) przedstawiono na rys. 73 i 74.



**Rys. 73.** Wskaźnik zużycia energii w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 74.** Wartość zużycia energii w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

W pierwszej serii badań badano roztwory o stężeniu 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> (rys. 73). Wskaźnik zużycia energii w procesie z membranami PC-SA wynosił 0,195–0,215 kWh/m<sup>3</sup>, kiedy stężenie fluorków wynosiło 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Zapotrzebowanie na energię zwiększyło się do 0,226–0,270 kWh/m<sup>3</sup>, kiedy wykorzystano membrany PC-MVA. Po podwyższeniu zawartości fluorków do 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> zużycie energii oscylowało w granicach 0,213–0,256

i 0,202–0,213 kWh/m<sup>3</sup>, odpowiednio dla membran PC-MVA i PC-SA. Zapotrzebowanie na energię uległo wyraźnemu zwiększeniu, kiedy oczyszczane roztwory zawierały 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Dla membran PC-SA i PC-MVA wynosiło odpowiednio do 0,282 kWh/m<sup>3</sup> i do 0,407 kWh/m<sup>3</sup>. W trakcie testów z najsilniej stężonymi roztworami (200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) zgodnie z przewidywaniami zapotrzebowanie na energię było największe. Wynosiło od 0,298 do 0,318 kWh/m<sup>3</sup> w trakcie badań z membranami PC-SA. Podobną tendencję wykazano dla membran monoanionoselektywnych. W przypadku testów z membranami PC-MVA zapotrzebowanie na energię było wyższe i sięgało 0,408–0,549 kWh/m<sup>3</sup>.

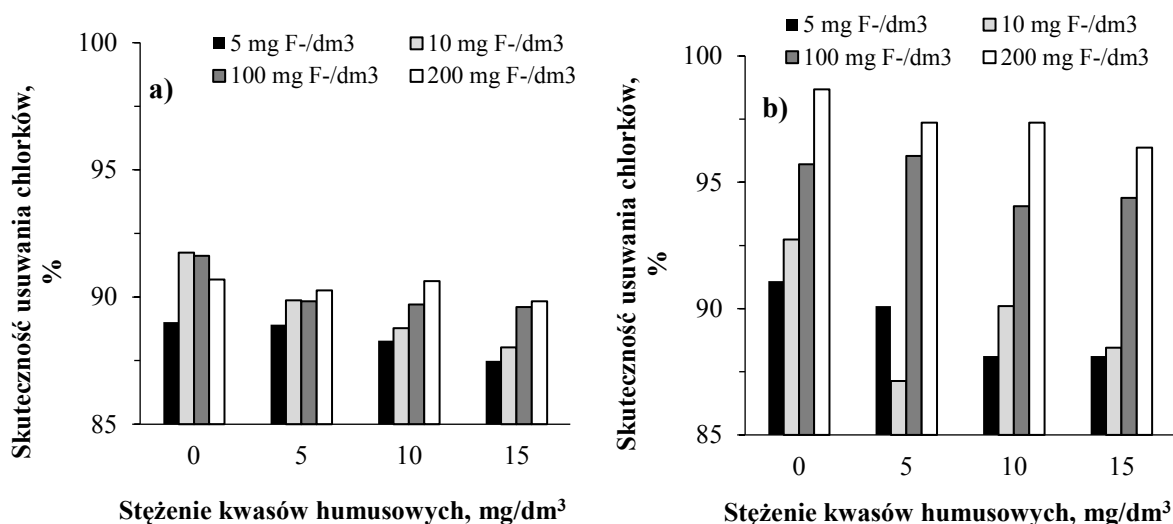
W kolejnym kroku badaniom poddano roztwory, w których zawartość soli mineralnej wynosiła 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> (rys. 74). Odnotowano, że zużycie energii dla roztworów zawierających 5 i 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> było porównywalne. Wynosiło do 0,282 kWh/m<sup>3</sup> oraz do 0,293 kWh/m<sup>3</sup>, odpowiednio dla 5 i 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (membrany PC-SA). Stosując membrany PC-MVA zapotrzebowanie na energię maksymalnie wynosiło 0,369 kWh/m<sup>3</sup> i 0,338 kWh/m<sup>3</sup>, odpowiednio dla stężenia 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Po podwyższeniu zawartości fluorków do 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> wykazano wzrost zużycia energii do 0,355–0,441 kWh/m<sup>3</sup> (membrany PC-MVA). Dla membran PC-SA wskaźnik ten wahał się od 0,3 do 0,339 kWh/m<sup>3</sup>. W przypadku obu typów membran największe zapotrzebowanie na energię wykazano w obecności 10 mg KH/dm<sup>3</sup>. Dla najsilniej stężonych roztworów (200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) zużycie energii wynosiło do 0,574 kWh/m<sup>3</sup> w procesie z membranami PC-MVA. W przypadku membran PC-SA wartość ta była niższa i maksymalnie wynosiła 0,346 kWh/m<sup>3</sup>.

Zgodnie z przewidywaniami wykazano, że czynnikiem mającym wpływ na wartość zużycia energii było stężenie jonów fluorkowych i soli mineralnej. Zużycie energii w przypadku roztworów o stężeniu 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> było większe niż w trakcie eksperymentów z roztworami o zawartości 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>. Zgodnie z prawami fizyki zasolenie oczyszczanych roztworów było jednym z głównych czynników wpływających na zapotrzebowanie energii w trakcie procesu ED. W obecności 100–200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> oraz 0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> zużycie energii było większe o około 10–20% niż w przypadku roztworów zawierających wyłącznie NaCl i substancje humusowe (rys. 30). Ponownie wykazano, że zastosowanie membran PC-MVA wiązało się ze zwiększeniem zapotrzebowania na energię (rozdział 6.2.1.3., 6.2.2.3.), co było związane z ich silniej usieciowaną strukturą wewnętrzną i obecnością grubej polimerowej warstwy na ich powierzchni, a więc większą oporność elektryczną w porównaniu z membranami PC-SA.

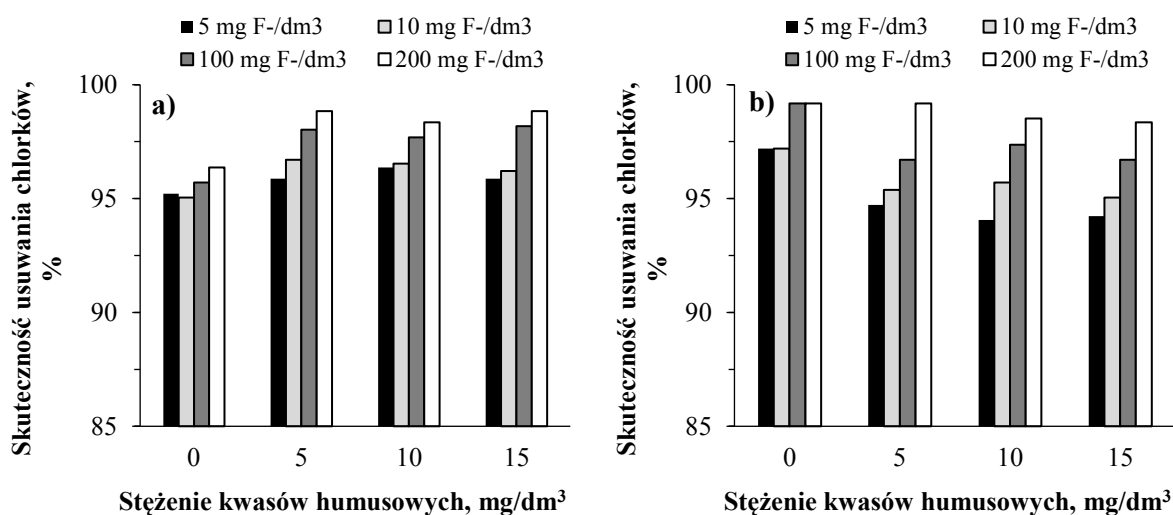
Analizując wpływ obecności materii organicznej w oczyszczanych roztworach na wielkość zapotrzebowania energii, można ogólnie stwierdzić, iż wraz ze wzrostem stężenia kwasów humusowych wskaźnik zużycia energii również ulegał zwiększeniu. Zależność ta była bardziej widoczna dla membran monoanionoselektywnych (PC-MVA) i wyższych stężeń fluorków (100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>). Było to związane ze zwiększeniem oporności stosu ED w efekcie gromadzenia się cząsteczek kwasów humusowych na powierzchni membran lub w ich strukturze.

#### 6.2.3.4. Skuteczność usuwania chlorków w obecności substancji humusowych

Skuteczność usuwania jonów chlorkowych podczas elektrodializy trójskładnikowych roztworów zawierających fluorki (5, 10, 100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), chlorki (303 i 606 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) oraz kwasy humusowe (5, 10, 15 mg KH/dm<sup>3</sup>) przedstawiono na rys. 75 i 76.



**Rys. 75.** Skuteczność jonów chlorkowych w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 303 mg/dm<sup>3</sup> (0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>)



**Rys. 76.** Skuteczność usuwania jonów chlorkowych w zależności od początkowego stężenia fluorków i stężenia kwasów humusowych a) membrany PC-SA, b) membrany PC-MVA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 606 mg/dm<sup>3</sup> (1 g NaCl/dm<sup>3</sup>)

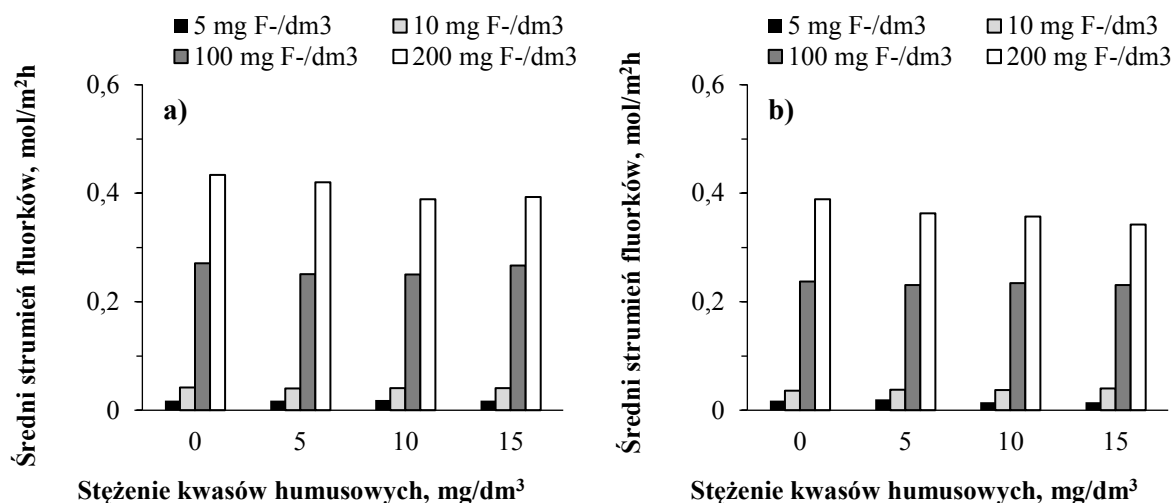
Podczas badań z mniej stężonymi roztworami (303 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) (rys. 75) skuteczność usuwania chlorków wynosiła do 91,1 i 89% w obecności 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, odpowiednio dla membran PC-MVA i PC-SA. Dla obu membran osiągnięto najlepsze efekty bez obecności materii organicznej. Po zwiększeniu zawartości fluorków do 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> największy stopień

usunięcia jonów chlorkowych był równy 92,7% (membrany PC-MVA) i 91,7% (membrany PC-SA). Niezależnie od rodzaju membrany obecność materii organicznej pogorszyła skuteczność usuwania jonów Cl<sup>-</sup>. Efektywność eliminacji jonów Cl<sup>-</sup> na poziomie 89,6–91,6% (membrany PC-SA) i 94,1–96,0% (membrany PC-MVA) wykazano w obecności 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Ponownie obecność KH negatywnie wpływała na skuteczność eliminacji chlorków. Podczas testów z najsilniej stężonymi roztworami (200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) usunięto do 90,7% chlorków (proces z membranami PC-SA) i 98,7% (proces z membranami PC-MVA). W przypadku obu rodzajów membran najwięcej jonów Cl<sup>-</sup> usunięto, kiedy roztwory nie zawierały materii organicznej.

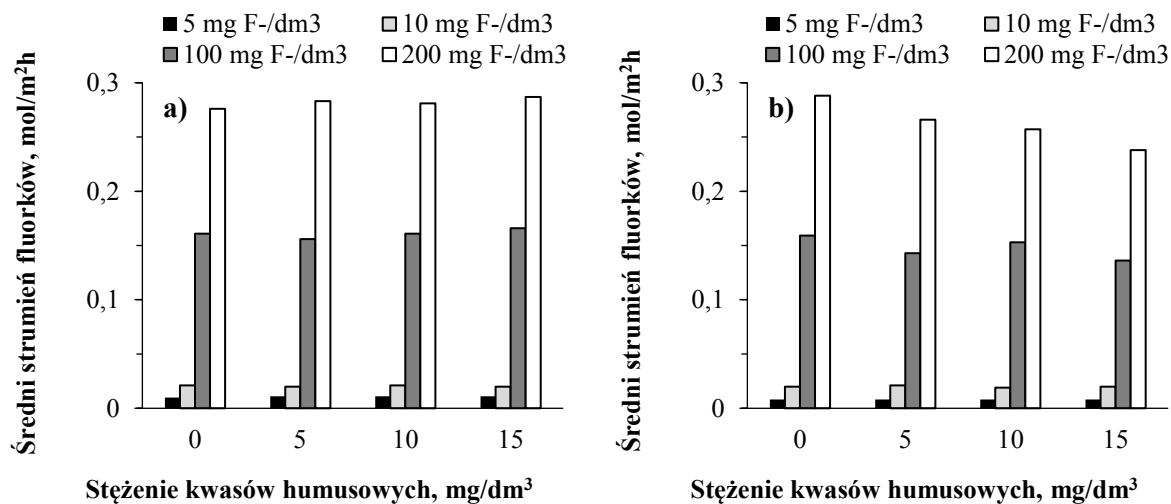
Po zwiększeniu zawartości chlorków do 606 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 76) w dalszym ciągu uzyskane rezultaty były zadowalające. W obecności 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> zawartość jonów Cl<sup>-</sup> obniżono o 94,1–97,2% z zastosowaniem membran PC-MVA. Przy czym zaobserwowano negatywny wpływ NOM na proces usuwania chlorków. Wykorzystując membrany PC-SA usunięto do 96,4% chlorków. Kwasy humusowe obecne w roztworach nieznacznie poprawiły efektywność usuwania jonów Cl<sup>-</sup>. Z roztworów o stężeniu 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> usunięto do 97,2% (z zastosowaniem membranami PC-MVA), a obecność materii organicznej pogorszyła skuteczność usuwania chlorków. Z klasycznymi membranami anionowymiennymi usunięto do 96,7% chlorków. Jony Cl<sup>-</sup> były także efektywnie eliminowane z roztworów zawierających 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Zawartość chlorków obniżono maksymalnie o 98,2% (membrany PC-SA) w obecności 15 mg KH/dm<sup>3</sup>. Z wykorzystaniem membran PC-MVA wyeliminowano do 99,2% jonów Cl<sup>-</sup>. Skuteczność usuwania chlorków była również wysoka, kiedy oczyszczane roztwory zawierały 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Stosując membrany PC-MVA najwyższy stopień usunięcia chlorków wynosił do 99,2%. Jednocześnie zaobserwowano, że obecność KH w nieznacznym stopniu obniżała efektywność usuwania chlorków w procesie ED. Stosując membrany PC-SA uzyskano skuteczność usuwania chlorków wynoszącą 96,4–98,8%. KH nieznacznie zwiększyły skuteczność eliminacji chlorków.

Reasumując, wzrost zawartości kwasów humusowych w odsalanych roztworach przyczyniał się do obniżenia skuteczności usuwania chlorków podczas procesu ED z membranami PC-MVA. Niezależnie od początkowego stężenia NaCl. Dla procesu ED z membranami PC-SA wpływ KH był mniej widoczny i obserwowano nieznaczne pogorszenie (0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>) lub polepszenie (1 g NaCl/dm<sup>3</sup>) efektywności usuwania jonów chlorkowych wraz ze zwiększeniem się stężenia KH.

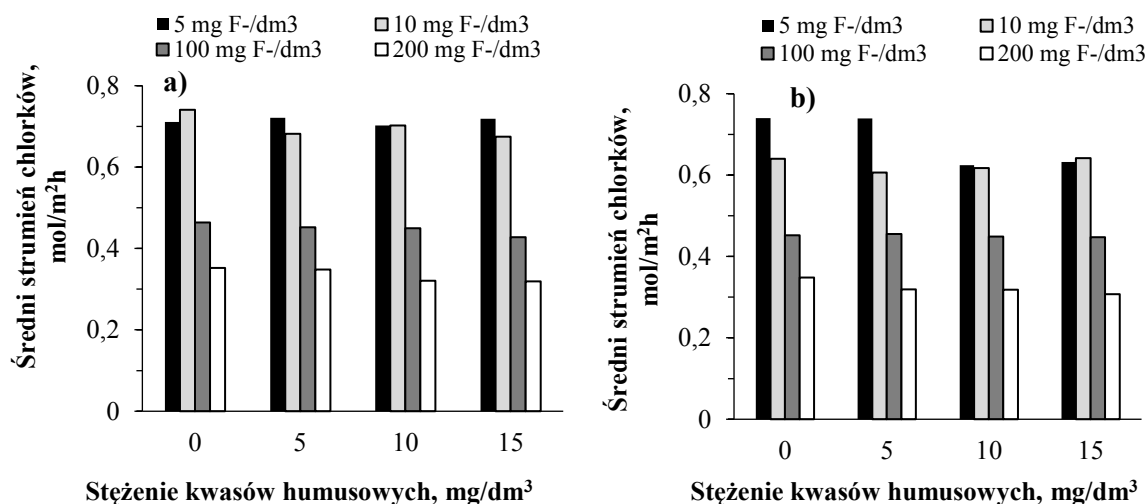
Na podstawie wyników przedstawionych na rys. 75 i 76 widać natomiast wyraźnie, że wraz ze wzrostem siły jonowej roztworu skuteczności usuwania jonów chlorkowych ulegała zdecydowanej poprawie praktycznie dla wszystkich serii badawczych. W celu porównania migracji jonów fluorkowych i chlorkowych przez membrany jonowymienne obliczono średnie strumienie jonów F<sup>-</sup> i Cl<sup>-</sup> (na podstawie wzoru (7)), a otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 77–80.



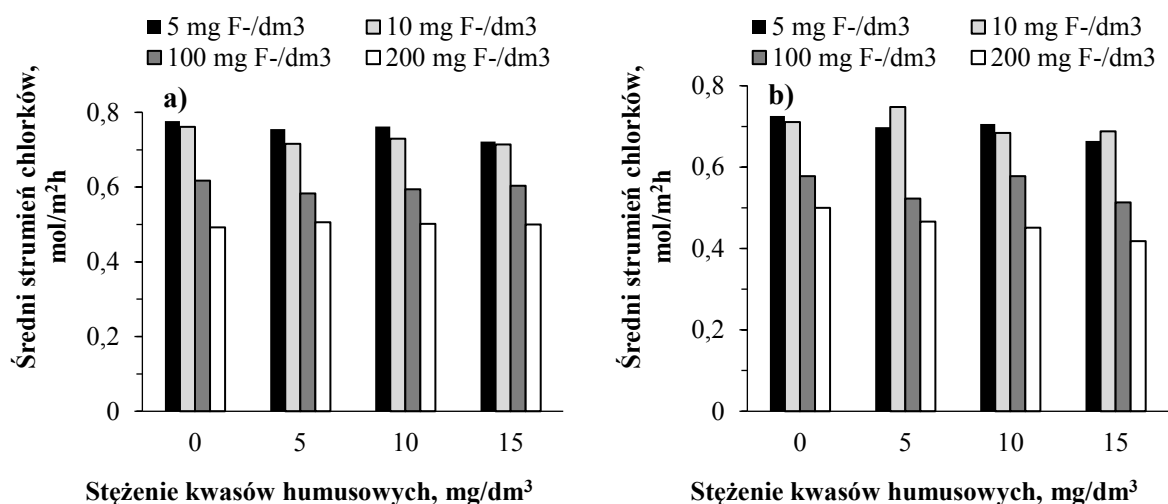
**Rys. 77.** Średni strumień fluorków w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 78.** Średni strumień fluorków w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 79.** Średni strumień chlorków w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa  $1,72 \text{ mA/cm}^2$ ,  $C_0 = 0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$



**Rys. 80.** Średni strumień chlorków w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa  $1,72 \text{ mA/cm}^2$ ,  $C_0 = 1 \text{ g NaCl/dm}^3$

Średni strumień fluorków w roztworze  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  w procesie z membranami PC-SA i roztworami  $5 \text{ mg F-/dm}^3$  był praktycznie niezależny od stężenia KH i wynosił  $0,018 \text{ mol/m}^2\text{h}$  (rys. 77). Jednocześnie średni strumień chlorków wahał się od  $0,702$  do  $0,711 \text{ mol/m}^2\text{h}$ , a obecność materii organicznej prowadziła do jego nieznacznego obniżenia. W procesie z membranami PC-MVA strumień jonów  $\text{F}^-$  osiągał wartość  $0,02 \text{ mol/m}^2\text{h}$ , a strumień jonów  $\text{Cl}^-$  wynosił od  $0,624$  do  $0,74 \text{ mol/m}^2\text{h}$ . Obecność KH prowadziła do obniżenia strumienia jonów  $\text{Cl}^-$ , jak i  $\text{F}^-$ . Po podwyższeniu stężenia fluorków do  $10 \text{ mg F-/dm}^3$  strumień jonów  $\text{F}^-$  w procesie z membranami PC-SA był praktycznie niezależny od stężenia KH i wynosił  $0,042 \text{ mol/m}^2\text{h}$ . Natomiast NOM wywierała negatywny wpływ na transport jonów chlorkowych (maksymalna wartość strumienia  $0,741 \text{ mol/m}^2\text{h}$ ). W procesie z membranami PC-MVA i roztworem  $10 \text{ mg F-/dm}^3$  strumień chlorków wynosił do  $0,642 \text{ mol/m}^2\text{h}$ , natomiast jonów fluorkowych do  $0,04 \text{ mol/m}^2\text{h}$ . W obu przypadkach KH nieznacznie wpływały na zwiększenie

szybkości transportu jonów  $F^-$  i obniżenie wielkości strumienia jonów  $Cl^-$ . Strumień jonów fluorkowych po podwyższeniu stężenia do  $100 \text{ mg } F^-/\text{dm}^3$  osiągał wartość  $0,271$  i  $0,237 \text{ mol/m}^2\text{h}$ , odpowiednio dla membran PC-SA i PC-MVA. Obecność materii organicznej w nieznacznym sposób obniżała wartość strumienia jonów fluorkowych. Jednocześnie wykazano wartość strumienia jonów  $Cl^-$  na poziomie  $0,464 \text{ mol/m}^2\text{h}$  i  $0,452 \text{ mol/m}^2\text{h}$ , odpowiednio z membranami PC-SA i PC-MVA. Ponownie wykazano, że obecność NOM prowadziła do zmniejszenia wartości strumienia jonów chlorkowych. W trakcie doświadczeń z najsilniej stężonymi roztworami strumień jonów  $F^-$  wynosił do  $0,434 \text{ mol/m}^2\text{h}$  w procesie z membranami PC-SA i do  $0,389 \text{ mol/m}^2\text{h}$  w badaniach z membranami PC-MVA. Natomiast najwyższy odnotowany strumień chlorków był równy  $0,352 \text{ mol/m}^2\text{h}$  (membrany PC-SA). W przypadku jonów chlorkowych i fluorków, niezależnie od rodzaju membrany ewidentnie dało się zauważyć, że materia organiczna prowadziła do obniżenia strumienia anionów w trakcie procesu.

Po zwiększeniu zawartości  $NaCl$  do  $1 \text{ g/dm}^3$  strumień jonów  $Cl^-$  w obecności  $5 \text{ mg } F^-/\text{dm}^3$  osiągał wartość  $0,777$  i  $0,726 \text{ mol/m}^2\text{h}$ , odpowiednio w procesie z membranami PC-SA i PC-MVA (rys. 80). Obecność NOM prowadziła do pogorszenia transportu jonów  $Cl^-$  przez membrany. Strumień jonów fluorkowych był praktycznie niezależny od obecności NOM i wynosił  $0,008 \text{ mol/m}^2\text{h}$  w procesie z membranami PC-MVA i  $0,011 \text{ mol/m}^2\text{h}$  w procesie z membranami PC-SA. Po zwiększeniu zawartości fluorków do  $10 \text{ mg/dm}^3$  zgodnie z przewidywaniami strumień jonów  $F^-$  wzrósł około dwukrotnie. Wynosił do  $0,021 \text{ mol/m}^2\text{h}$  niezależnie od typu membrany. Jednocześnie materia organiczna miała pomijalny wpływ na wartość strumienia. W trakcie badań z roztworami  $100 \text{ mg } F^-/\text{dm}^3$  strumień jonów fluorkowych wynosił do  $0,159 \text{ mol/m}^2\text{h}$  w procesie z membranami PC-MVA i do  $0,161 \text{ mol/m}^2\text{h}$  w procesie z membranami PC-SA. W badaniach z membranami PC-SA wpływ materii organicznej był pomijalny. W przypadku membran PC-MVA zaobserwowano nieznaczne obniżenie strumienia fluorków w obecności materii organicznej. Strumień jonów  $Cl^-$  wynosił do  $0,578 \text{ mol/m}^2\text{h}$  w procesie z membranami PC-MVA i do  $0,617 \text{ mol/m}^2\text{h}$  w procesie z membranami PC-SA. Po podwyższeniu stężenia fluorków do  $200 \text{ mg } F^-/\text{dm}^3$  strumień  $F^-$  wzrósł do  $0,287 \text{ mol/m}^2\text{h}$  w procesie z membranami PC-SA i do  $0,288 \text{ mol/m}^2\text{h}$  podczas badań z membranami PC-MVA. W przypadku zastosowania membran monoanionoselektywnych zaobserwowano, że transport jonów fluorkowych uległ obniżeniu w obecności KH. Jednocześnie strumień jonów chlorkowych maksymalnie osiągnął wartość  $0,506 \text{ mol/m}^2\text{h}$  (w procesie z membranami PC-SA) i  $0,5 \text{ mol/m}^2\text{h}$  w trakcie badań z membranami PC-MVA. Ponownie wykazano negatywny wpływ NOM na wartość strumienia jonów w trakcie procesu.

Wykazano ewidentny wpływ obecności fluorków na skuteczność usuwania jonów  $Cl^-$ . Zwiększenie zawartości fluorków w badanych roztworach prowadziło do zwiększenia ilości usuniętych chlorków. Pozwala to stwierdzić, że wzrost siły jonowej roztworu wpływał pozytywnie na usuwanie chlorków w procesie ED. Jednocześnie zaobserwowano, że membrany PC-MVA skuteczniej separowały jony  $Cl^-$  (co było szczególnie zauważalne podczas badań w obecności  $0,5 \text{ g } NaCl/\text{dm}^3$ ). Membrany monoanionoselektywne dzięki silnie usieciowanej strukturze wewnętrznej i większej liczbie przenoszenia jonów są w stanie skuteczniej separować jony z oczyszczanych roztworów. Dodatkowo dzięki większej ruchliwości jonów  $Cl^-$ , były one eliminowane z roztworów skuteczniej niż jony fluorkowe.

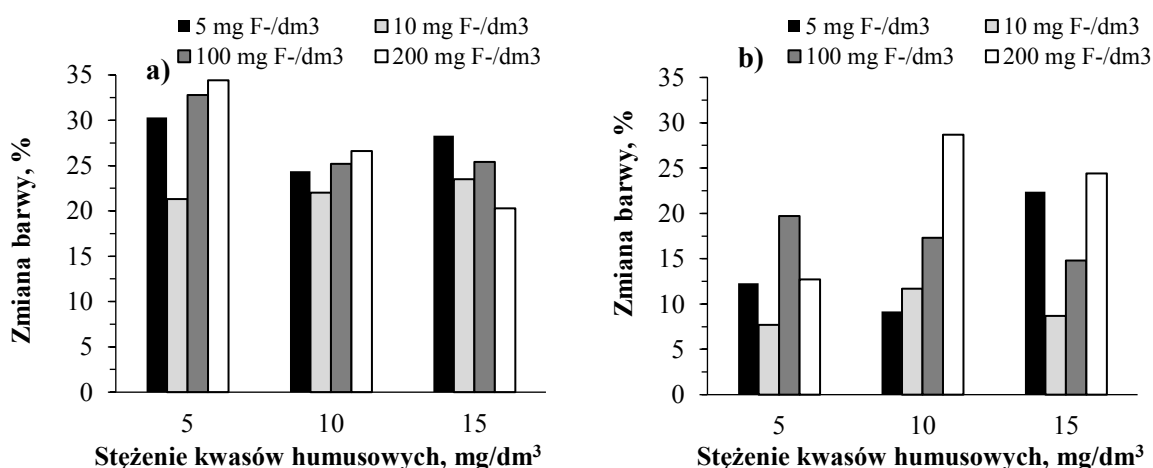


Zaobserwowano także ewidentny wpływ stężenia chlorku sodu na skuteczność usuwania chlorków. W obecności 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> wykazano kilkuprocentowy wzrost skuteczności usuwania chlorków w porównaniu z roztworami o zawartości 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>. Ponownie potwierdza to pozytywny wpływ zwiększenia siły jonowej roztworów na efekty oczyszczania w procesie ED.

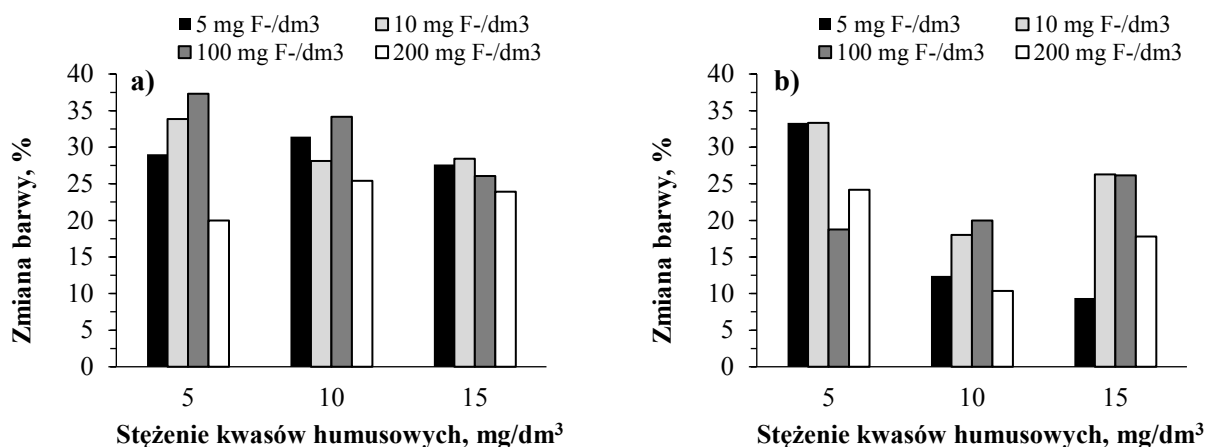
Zgodnie z przewidywaniami strumień jonów fluorkowych i chlorkowych był proporcjonalny do początkowego stężenia jonów. Obniżenie wartości strumienia jonów w obecności materii organicznej mogło być spowodowane blokowaniem membran przez cząsteczki KH, co utrudniało migrację jonów. Mogło także dochodzić do zatrzymywania jonów w rozległej strukturze KH zgodnie z koncepcją *open-cage*, co również prowadziło do obniżenia strumienia jonów. Nieco niższe wartości strumieni, zarówno dla jonów chlorkowych i fluorkowych zaobserwowano w badaniach z membranami monoanionoselektywnymi. Ze względu na ich większą oporność i bardziej zwartą strukturę transport jonów był wolniejszy niż w przypadku konwencjonalnych membran monoanionoselektywnych. Wykazano, że strumień jonów Cl<sup>-</sup> był znacznie większy niż strumień jonów F<sup>-</sup>. Pierwszym wyjaśnieniem tego zjawiska było znacznie wyższe stężenie jonów chlorkowych w porównaniu z jonami F<sup>-</sup>. Ponadto, dzięki mniejszemu rozmiarowi i większej mobilności jony chlorkowe mogły być transportowane łatwiej w porównaniu z jonami fluorkowymi. Jednocześnie jednoznacznie dało się stwierdzić, że jony wzajemnie na siebie oddziaływały. Wraz ze wzrostem stężenia jonów fluorkowych strumień jonów Cl<sup>-</sup> ulegał znacznemu obniżeniu. Jednocześnie wzrost stężenia chlorku sodu w badanych roztworach prowadził do obniżenia strumienia fluorków. Było to spowodowane konkurencją jonów chlorkowych i fluorkowych podczas transportu przez membrany.

### 6.2.3.5. Zmiana barwy i absorbancji podczas procesu ED roztworu fluorków

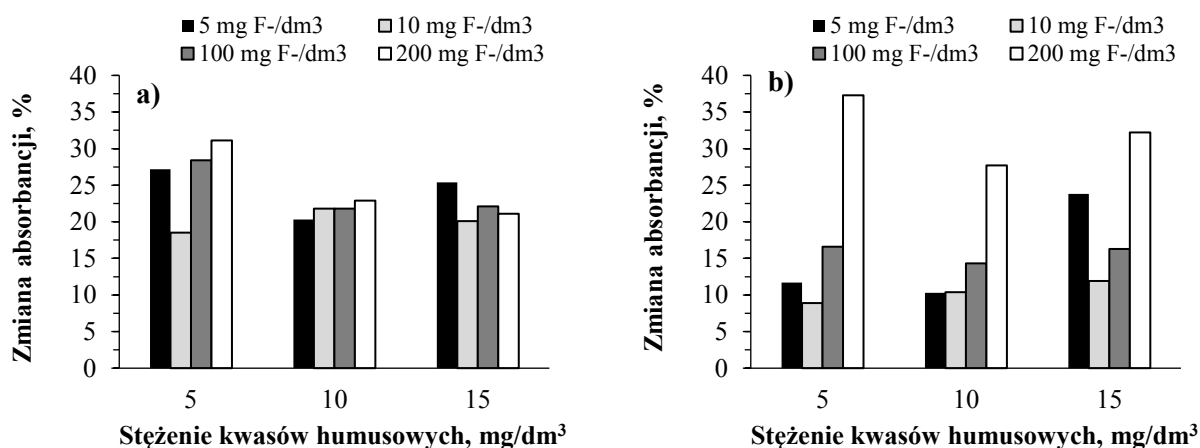
Zmiany barwy i absorbancji podczas elektrolitycznego odsalania roztworów fluorków (5, 10, 100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) zawierających chlorek sodu (0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>) i kwasy humusowe (5, 10, 15 mg KH/dm<sup>3</sup>) dla membran PC-SA i PC-MVA przedstawiono na rys. 81–84.



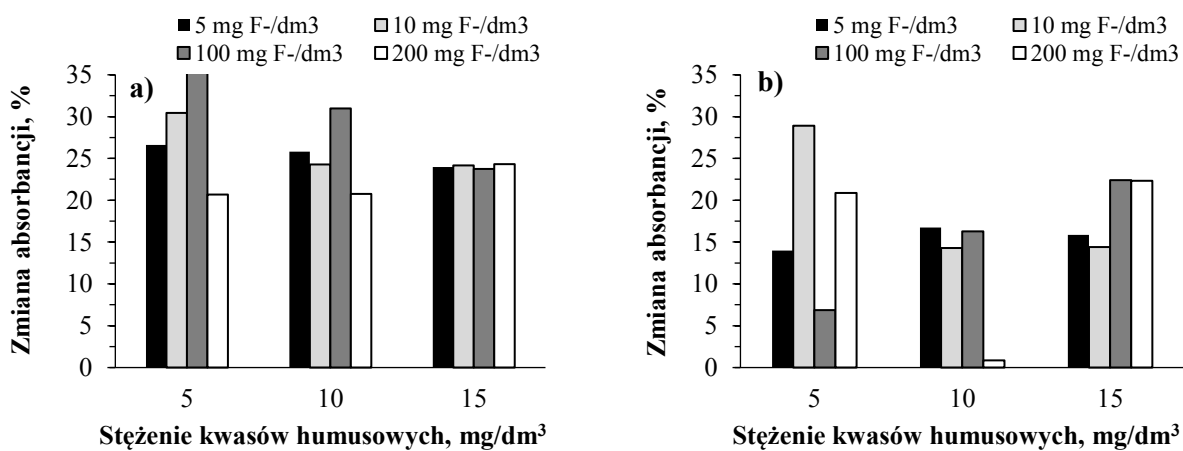
**Rys. 81.** Zmiana barwy w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 82.** Zmiana barwy w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 83.** Zmiana absorbancji w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 84.** Zmiana absorbancji w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

Podczas testów z roztworami  $0,5 \text{ g NaCl/dm}^3$  zaobserwowano, że zarówno barwa i absorbancja diluatu uległy obniżeniu w trakcie procesu (rys. 81 i 83). Jednocześnie nie odnotowano zmiany barwy i absorbancji koncentratu pozbawionego KH. Pozwala to wnioskować, że doszło do adsorpcji cząsteczek kwasów humusowych na powierzchni/w membranach. Zjawisko to wystąpiło zarówno podczas procesu ED z zastosowaniem membran PC-SA, jak i PC-MVA. W trakcie badań z zastosowaniem membran PC-SA i roztworami o stężeniu  $5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  największe obniżenie barwy (o 30,3%), zaobserwowano kiedy roztwory zawierały  $5 \text{ mg KH/dm}^3$ . Dla membran PC-MVA najwyższą wartość obniżenia barwy (o 22,4%) wykazano w obecności  $15 \text{ mg KH/dm}^3$ . Po podwyższeniu stężenia fluorków do  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  najwyższy stopień obniżenia barwy wynosił 23,5 i 11,7%, odpowiednio dla membran PC-SA i PC-MVA. Dla stężenia fluorków wynoszącego  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  barwa obniżyła się maksymalnie o 32,8% (w procesie z membranami PC-SA) i o 19,7% (z zastosowaniem membran PC-MVA). Dla najbardziej stężonych roztworów ( $200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ) zaobserwowano spadek barwy maksymalnie o 34,4%, kiedy stosowano membrany PC-SA oraz o 28,7% w przypadku membran PC-MVA. Absorbancja w procesie ED z membranami monoanionoselektywnymi została obniżona o 23,8% i 11,9% odpowiednio w obecności 5 i  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . W badaniach z roztworami  $100$  i  $200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  absorbancja uległa obniżeniu odpowiednio o 16,6% i 27,3%. W trakcie badań z konwencjonalnymi membranami anionowymiennymi wykazano, że zmiana absorbancji wynosiła maksymalnie 27,2% w obecności  $5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  i do 21,8% dla początkowego stężenia fluorków na poziomie  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . W przypadku początkowej zawartości fluorków w stężeniu  $100$  i  $200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  absorbancja uległa odpowiednio zmianie o 28,4% i o 31,1%.

Zmianę barwy i absorbancji stwierdzono także podczas testów w obecności  $1 \text{ g NaCl/dm}^3$  (rys. 82 i 84). W procesie ED z membranami PC-MVA barwa uległa obniżeniu maksymalnie o 33,3% w obecności  $5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . Absorbancja natomiast uległa zmniejszeniu o 14,0–16,7%. Stopień obniżenia barwy i absorbancji z membranami PC-SA wynosił odpowiednio 31,5% i 26,6%. W trakcie badań z roztworami zawierającymi  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  barwa uległa obniżeniu maksymalnie o 33,0% w procesie ED z membranami PC-MVA. Podczas testów z membranami PC-SA spadek barwy maksymalnie wynosił 33,9%, Absorbancja natomiast została obniżona o 14,3–28,9% i 24,2–30,4%, odpowiednio z membranami PC-MVA i PC-SA. Dla roztworów o stężeniu  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  nastąpił spadek barwy do 26,1% (membrany PC-MVA) i 37,3% (membrany PC-SA). Absorbancja natomiast została obniżona w 22,4%, kiedy zastosowano membrany PC-MVA i w 39,2% z membranami PC-SA. W przypadku roztworów o stężeniu  $200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  barwa w najwyższym stopniu zmieniła się o 24,2% i 25,4%, odpowiednio z membranami PC-SA i PC-MVA. Jednocześnie absorbancja roztworów w procesie z membranami PC-MVA została obniżona o 0,9%. W przypadku membran PC-SA zmiana absorbancji była wyższa i maksymalnie wynosiła 24,3%.

Uzyskane rezultaty pozwalają stwierdzić, że w procesie ED doszło do deponowania cząsteczek kwasów humusowych na/w powierzchni membran. Zgodnie z oczekiwaniami membrany PC-MVA cechowała mniejsza podatność na blokowanie. Wykazano, że doszło do zaadsorbowania większej ilości materii organicznej w przypadku badań z roztworami zawierającymi  $1 \text{ g NaCl/dm}^3$ . Również zaobserwowano, że wzrost stężenia fluorków prowadził

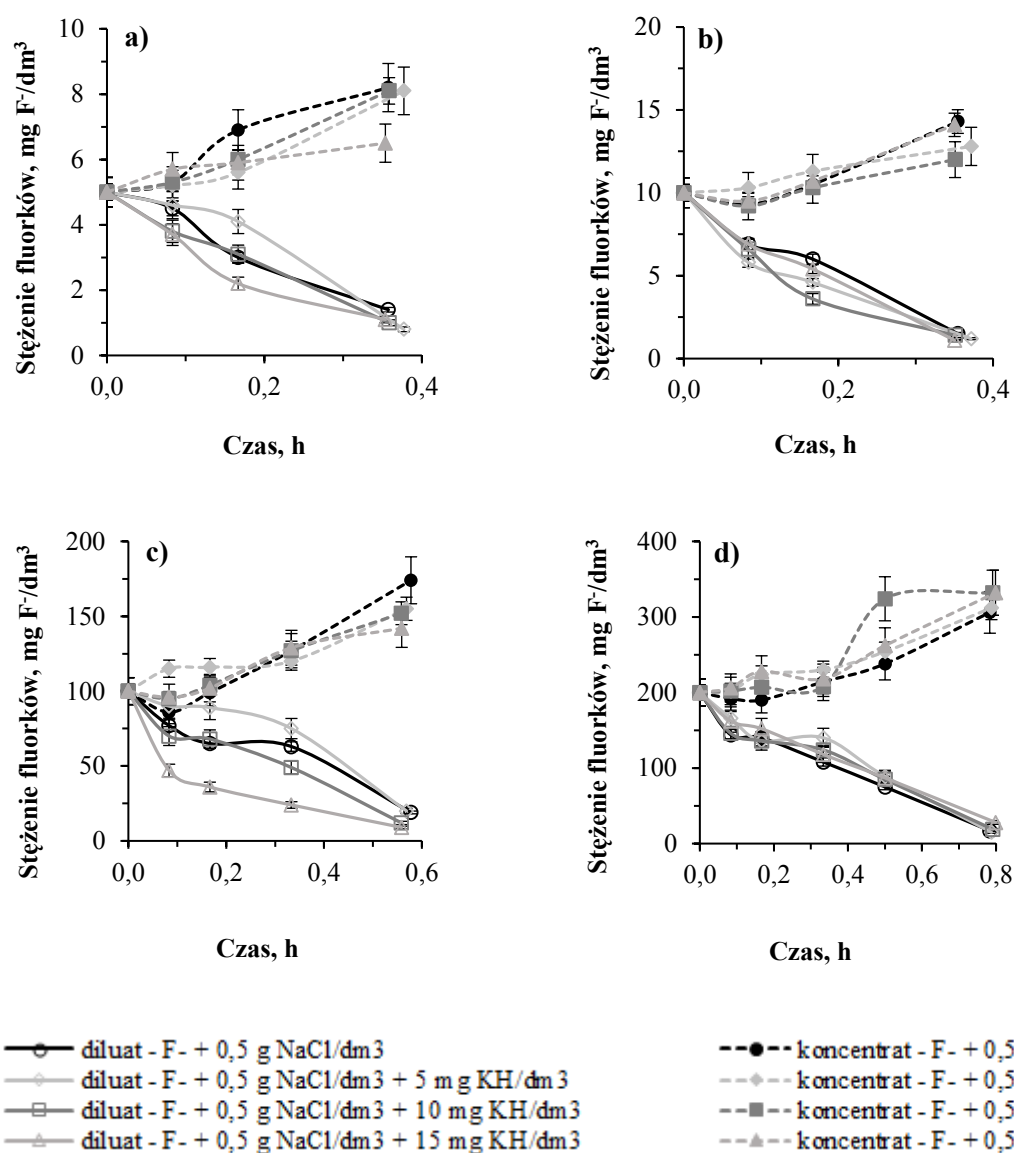
do nasilenia zjawiska *foulingu*. Większe stężenie jonów wiązało się z możliwością utworzenia większej ilości związków kompleksowych. Ponadto, w obecności roztworów o małej sile jonowej kwasy humusowe miały postać liniowych cząsteczek. W efekcie ich depozycja na powierzchni membran była mniejsza. W przypadku większej siły jonowej odpychanie elektrostatyczne wewnątrz i na zewnątrz cząsteczek kwasów humusowych maleje. Kwasy humusowe przechodziły w stan koloidalny. Jednocześnie w wyniku „efektu osłaniającego” dochodziło do zmniejszenia odpychania elektrostatycznego pomiędzy membraną a cząsteczkami materii organicznej. W rezultacie, w przypadku zwiększonej siły jonowej zjawisko *foulingu* i depozycji cząsteczek kwasów humusowych na powierzchni membran nasilało się [142].

#### 6.2.4. Usuwanie fluorków z roztworu NaCl w obecności substancji humusowych (taka sama początkowa zawartość chlorków i fluorków w diluacie i koncentracie)

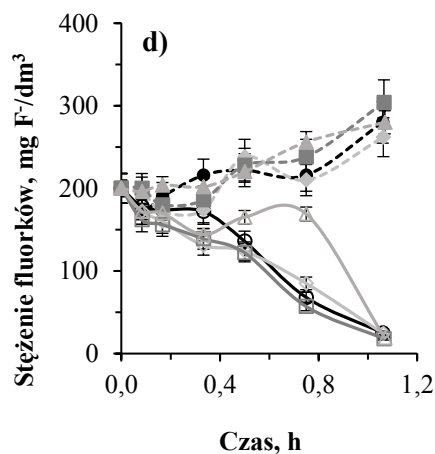
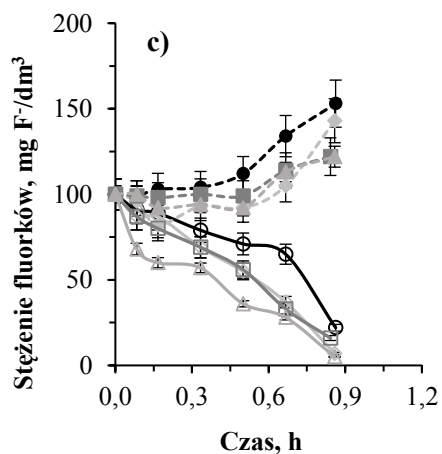
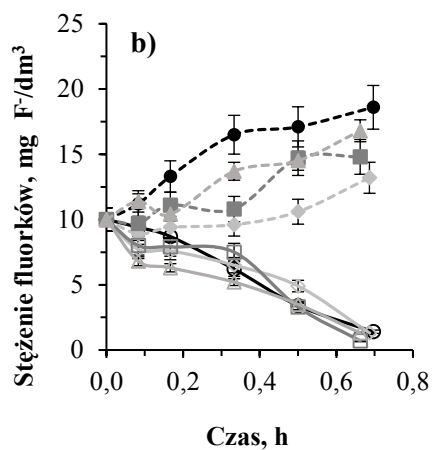
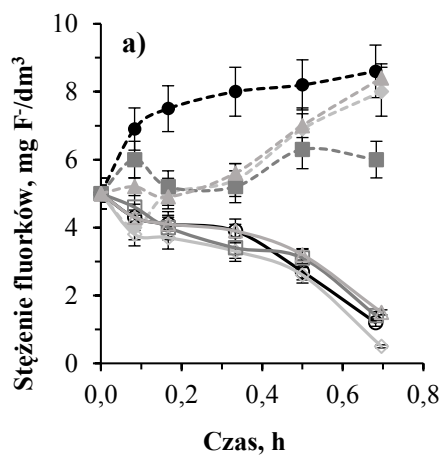
W kolejnym etapie badań w skład diluatu wchodziły jony fluorkowe (5, 10, 100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), chlorek sodu (0,5 lub 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>) i materia organiczna (5, 10, 15 mg/dm<sup>3</sup>). W koncentracie były obecne jony fluorkowe (5, 10, 100 oraz 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) i sól mineralna (0,5 lub 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>).

##### 6.2.4.1. Wpływ stężenia fluorków i substancji humusowych na stopień defluoryzacji

Zmianę stężenia fluorków w czasie podczas elektrodializy roztworów zawierających jony F<sup>-</sup> w ilości 5, 10, 100 i 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, chlorek sodu (0,5 lub 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>) i kwasy humusowe w stężeniu 5, 10, 15 mg KH/dm<sup>3</sup> przedstawiono na rys. 55–58.



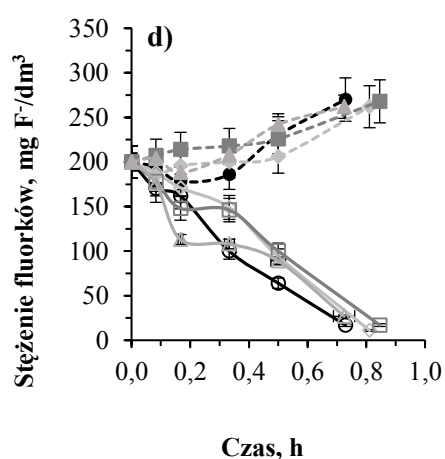
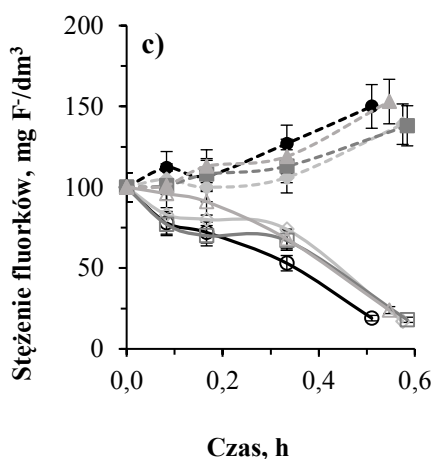
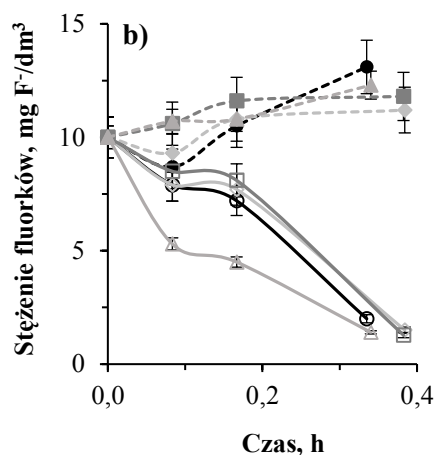
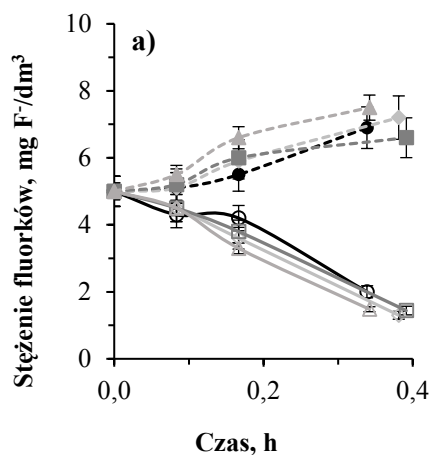
Rys. 85. Zmiana stężenia fluorków w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-SA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, słupki błędów ±9%, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



—○— diluat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 —◇— diluat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 5 mg KH/dm<sup>3</sup>  
 —□— diluat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 10 mg KH/dm<sup>3</sup>  
 —△— diluat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 15 mg KH/dm<sup>3</sup>

-●- - - koncentrat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 -◇- - - koncentrat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 -□- - - koncentrat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 -△- - - koncentrat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>

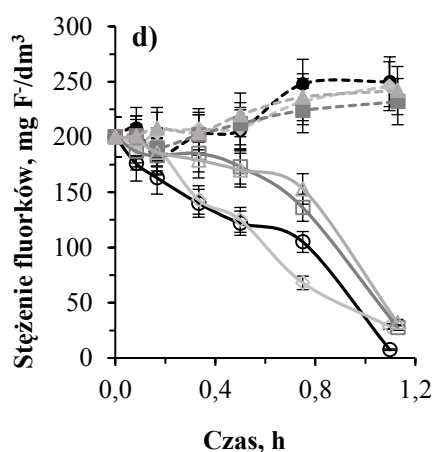
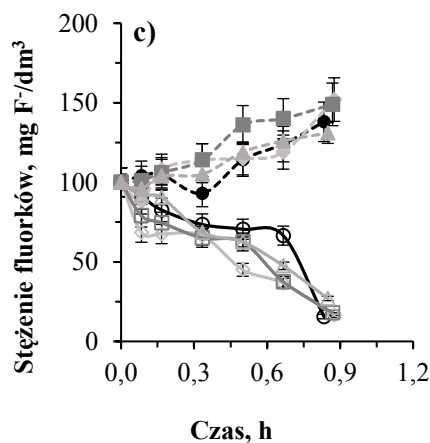
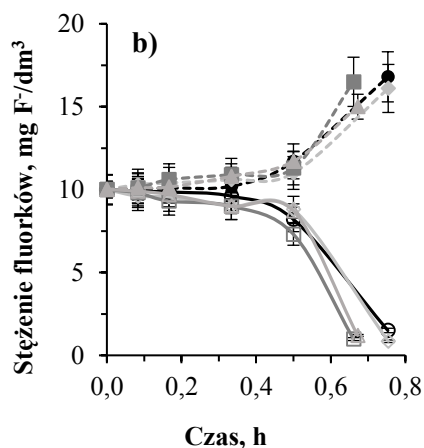
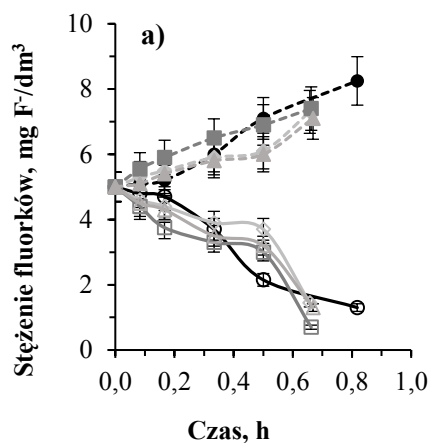
**Rys. 86.** Zmiana stężenia fluorków w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-SA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, słupki błędów ±9%, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>



—○— diluat - F- + 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 —◇— diluat - F- + 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 5 mg KH/dm<sup>3</sup>  
 —□— diluat - F- + 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 10 mg KH/dm<sup>3</sup>  
 —△— diluat - F- + 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 15 mg KH/dm<sup>3</sup>

- -●- - - koncentrat - F- + 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 - -◇- - - koncentrat - F- + 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 - -□- - - koncentrat - F- + 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 - -△- - - koncentrat - F- + 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>

**Rys. 87.** Zmiana stężenia fluorków w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, słupki błędów ±9%, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



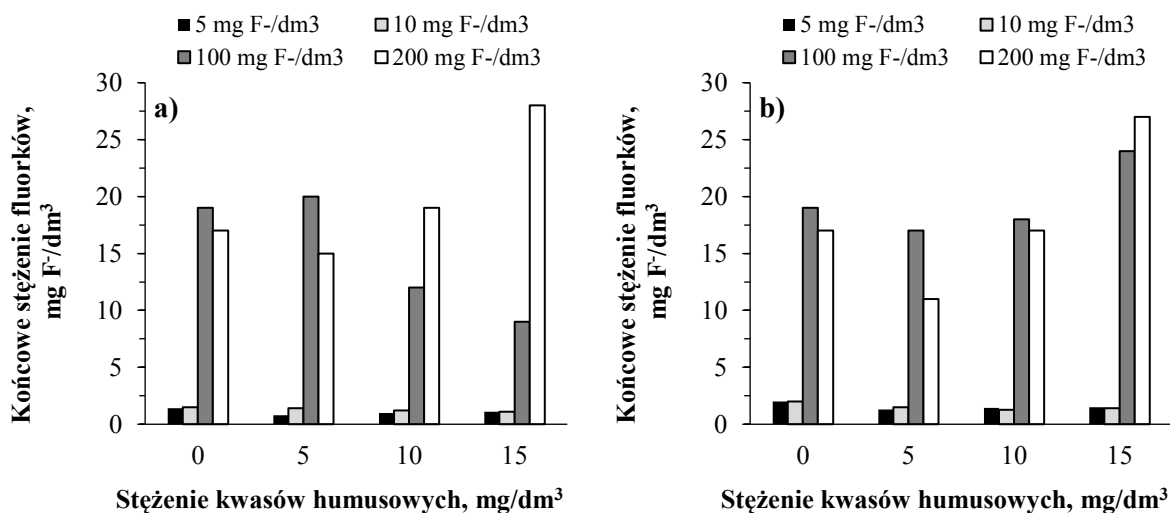
—○— diluat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 —◇— diluat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 5 mg KH/dm<sup>3</sup>  
 —□— diluat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 10 mg KH/dm<sup>3</sup>  
 —△— diluat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> + 15 mg KH/dm<sup>3</sup>

-●- - - koncentrat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 -◇- - - koncentrat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 -□- - - koncentrat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>  
 -△- - - koncentrat - F- + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>

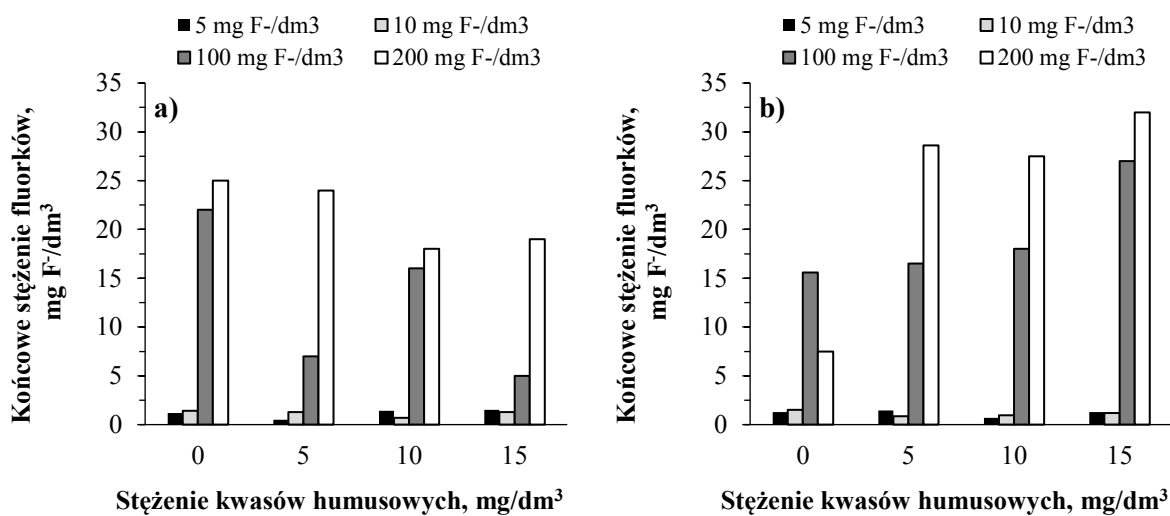
**Rys. 88.** Zmiana stężenia fluorków w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków, zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>; słupki błędów ±9%, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

Na rys. 89–90 przedstawiono końcowe stężenie jonów fluorkowych po procesie ED.



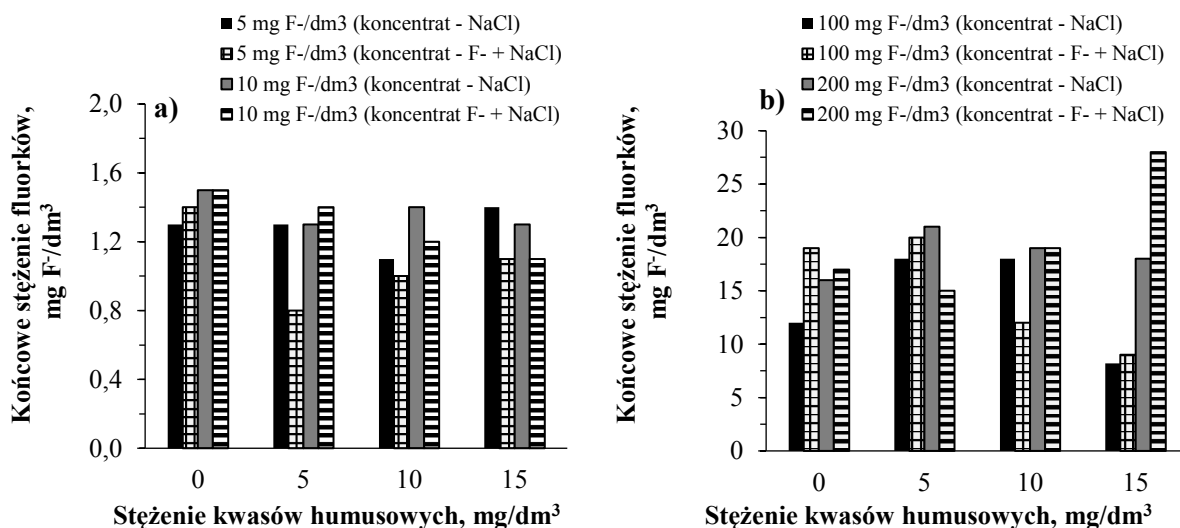


**Rys. 89.** Końcowe stężenie fluorków w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>

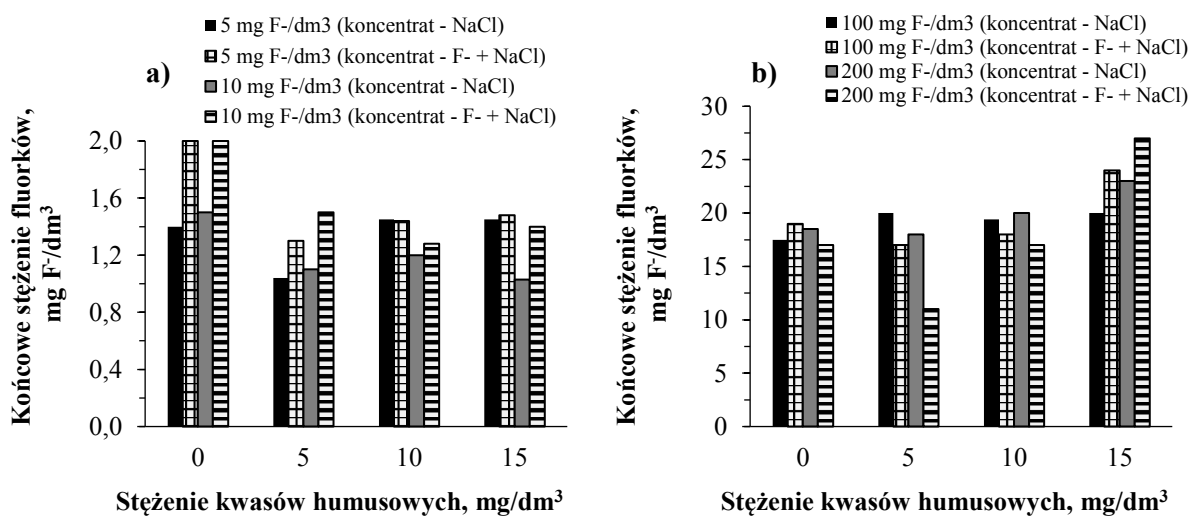


**Rys. 90.** Końcowe stężenie fluorków w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

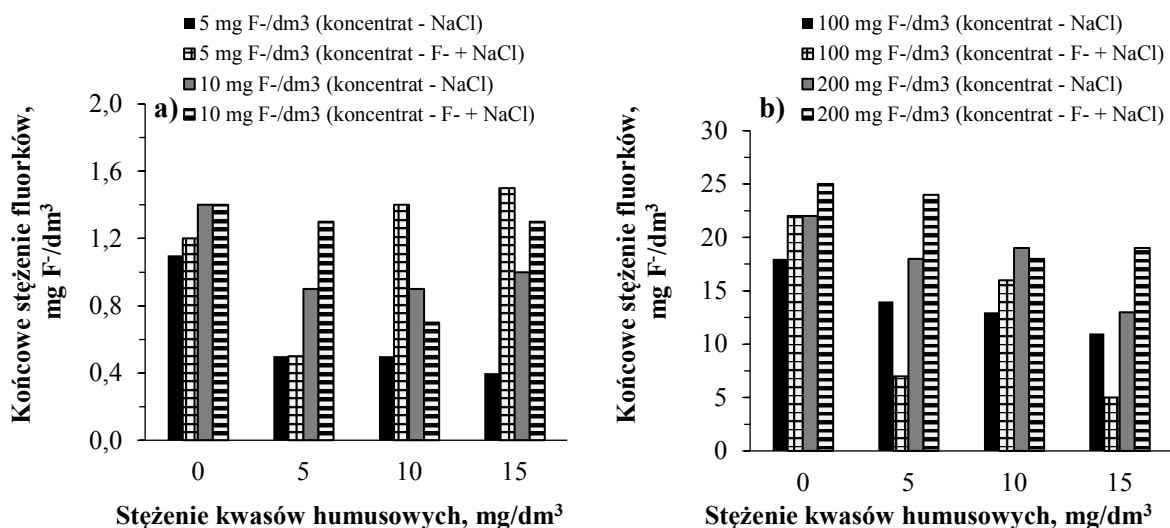
Na rys. 91–94 przedstawiono zależność końcowego stężenia fluorków od składu koncentratu.



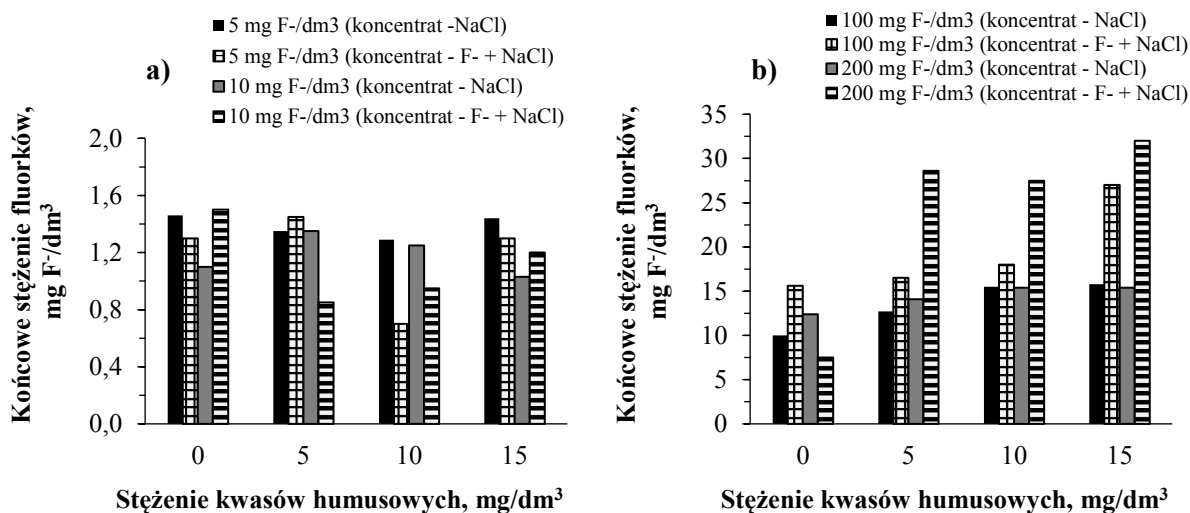
**Rys. 91.** Końcowe stężenie fluorków w zależności od składu koncentratu i zawartości materii organicznej, membrany PC-SA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 92.** Końcowe stężenie fluorków w zależności od składu koncentratu i zawartości materii organicznej, membrany PC-MVA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 93.** Końcowe stężenie fluorków w zależności od składu koncentratu i zawartości materii organicznej, membrany PC-SA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 94.** Końcowe stężenie fluorków w zależności od składu koncentratu i zawartości materii organicznej, membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>

W procesie ED z membranami PC-MVA i roztworami o stężeniu 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> przy początkowym stężeniu fluorków na poziomie 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> końcowe stężenie F<sup>-</sup> w diluacji wynosiło 1,3 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Z membranami PC-SA najwyższa skuteczność defluoryzacji sięgała 84,0%. W obu przypadkach obecność materii organicznej miała mało istotny wpływ na ilość usuniętych fluorków (rys. 89a,b). Podczas gdy początkowe stężenie było równe 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> zawartość fluorków została obniżona poniżej dopuszczalnej normy 1,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, zarówno z membranami PC-SA, jak i PC-MVA. Niezależnie od typu membrany, kwasy humusowe w niewielkim stopniu wpłynęły na skuteczność eliminacji fluorków (różnice w końcowym stężeniu sięgały dziesiątych mg/dm<sup>3</sup>). W trakcie badań z roztworami o stężeniu 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i konwencjonalnymi membranami anionowymiennymi największa osiągnięta skuteczność defluoryzacji była równa 91%. Membrany PC-MVA pozwoliły obniżyć stężenie jonów fluorkowych do 17,0 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Kwasy humusowe negatywnie wpływały na usuwanie

fluorków przede wszystkim w procesie ED z membranami PC-MVA. Usunięto do 94,5% fluorków, kiedy roztwory początkowo zawierały 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (proces z membranami PC-MVA). W trakcie testów z membranami PC-SA końcową zawartość fluorków w najlepszym wypadku udało się obniżyć do 15,0 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Niezależnie od rodzaju membrany kwasy humusowe negatywnie wpłynęły na efekty defluoryzacji.

W obecności 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> (rys. 90) końcowe stężenie fluorków w diluacie także nie przekraczało dopuszczalnego limitu 1,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, kiedy początkowa zawartość jonów F<sup>-</sup> sięgała 5, 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Membrany PC-SA pozwoliły na obniżenie stężenia fluorków maksymalnie do 0,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> z 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i do 0,7 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> z 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 86 a,b). W koncentracie stężenie fluorków maksymalnie wzrosło do 8,6 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> z 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i 18,6 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> z 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W procesie ED z membranami PC-MVA i roztworami o stężeniu 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> największa osiągnięta skuteczność defluoryzacji była równa 86%. Zawartość fluorków w koncentracie zwiększyła się do 8,25 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Przy początkowej zawartości fluorków na poziomie 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> proces ED umożliwił zmniejszenie zawartości fluorków do 0,85 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (membrany PC-MVA). W koncentracie zaobserwowano wzrost stężenia jonów F<sup>-</sup> do 16,8 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 88a,b). Zarówno, kiedy stosowano membrany PC-SA, jak i PC-MVA podczas usuwania fluorków występujących w małych stężeniach materia organiczna miała pomijalny wpływ na ich usuwanie (podobnie jak w trakcie testów z roztworami zawierającymi 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>) (rys. 90). Jony fluorkowe były również efektywnie usuwane, kiedy początkowe stężenie sięgało 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W trakcie badań z membranami PC-SA największa osiągnięta skuteczność eliminacji fluorków wynosiła 95%. Końcowe stężenie fluorków w koncentracie wynosiło do 153 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 86c). Obecność KH zwiększała skuteczność usuwania fluorków. Z membranami monoanionoselektywnymi usunięto do 82% jonów F<sup>-</sup>. W tym wypadku materia organiczna nieznacznie pogorszyła skuteczność defluoryzacji (rys. 90b). Stężenie fluorków w koncentracie po procesie było porównywalne do wartości uzyskanej z konwencjonalnymi membranami i wynosiło do 152 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 88c). W trakcie doświadczeń z roztworami o stężeniu 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (membrany PC-MVA) proces ED umożliwił obniżenie zawartości jonów F<sup>-</sup> maksymalnie do 7,5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Obecność KH miała negatywny wpływ na skuteczność usuwania fluorków (rys. 90). W koncentracie stężenie fluorków maksymalnie wynosiło 250 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Z zastosowaniem konwencjonalnych membran (PC-SA) zawartość jonów fluorkowych udało się obniżyć do 18 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W koncentracie stężenie jonów fluorkowych zwiększyło się do 304 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W przypadku membran PC-SA materia organiczna obecna w diluacie prowadziła do nieznacznego zwiększenia skuteczności usuwania fluorków w procesie ED. Odwrotną tendencję wykazano w procesie ED z membranami PC-MVA.

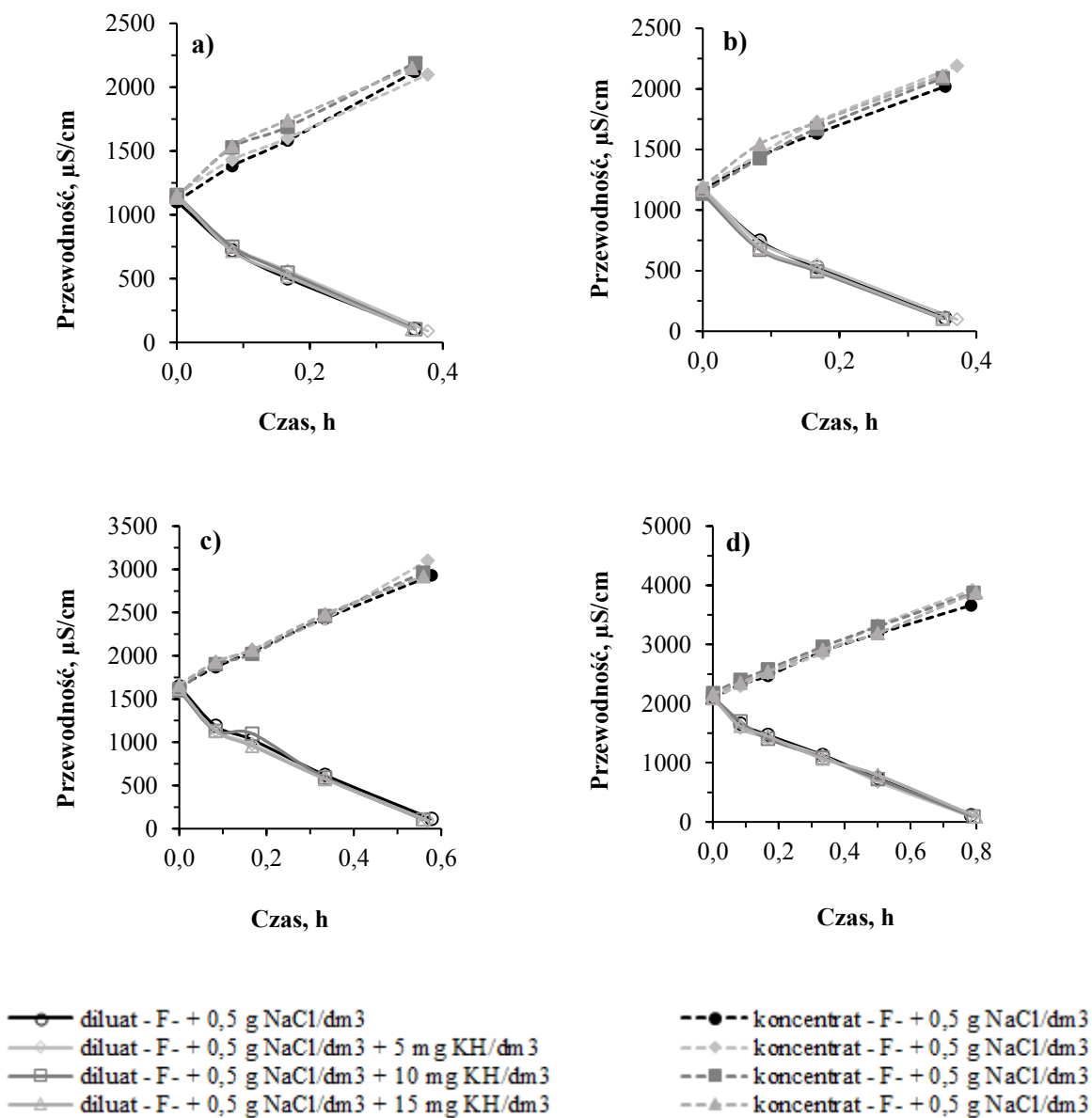
Średni czas trwania procesu w obecności 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> wynosił 22, 21, 34 oraz 47 min, kiedy prowadzono badania z membranami PC-SA, a stężenie fluorków wynosiło odpowiednio 5, 10, 100 oraz 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 85). W trakcie badań z wykorzystaniem membran PC-MVA średni czas trwania procesu wynosił odpowiednio 22, 22, 33 oraz 47 min (rys. 87). Po zwiększeniu zawartości soli mineralnej do 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> czas trwania procesu wydłużył się prawie dwukrotnie. W trakcie doświadczeń z membranami PC-SA średni czas trwania procesu wynosił 41, 43, 51 oraz 64 min, kiedy początkowe stężenie fluorków wynosiło odpowiednio 5, 10, 100 oraz 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 86). Z zastosowaniem membran monoanionoselektywnych

proces był zakończony średnio po 42, 42, 52 oraz 67 min (rys. 88). Ze względu na bardziej zwartą strukturę membran PC-MVA i ich większą oporność ich zastosowanie wiązało się zwiększeniem czasu procesu o kilka procent w porównaniu z membranami PC-SA. Podczas gdy w koncentracji były obecne zarówno jony fluorkowe, jak i chlorkowe czas procesu wydłużył się o około 10% w porównaniu z eksperymentami, podczas których w koncentracji był obecny wyłącznie chlorek sodu (rys. 55–58).

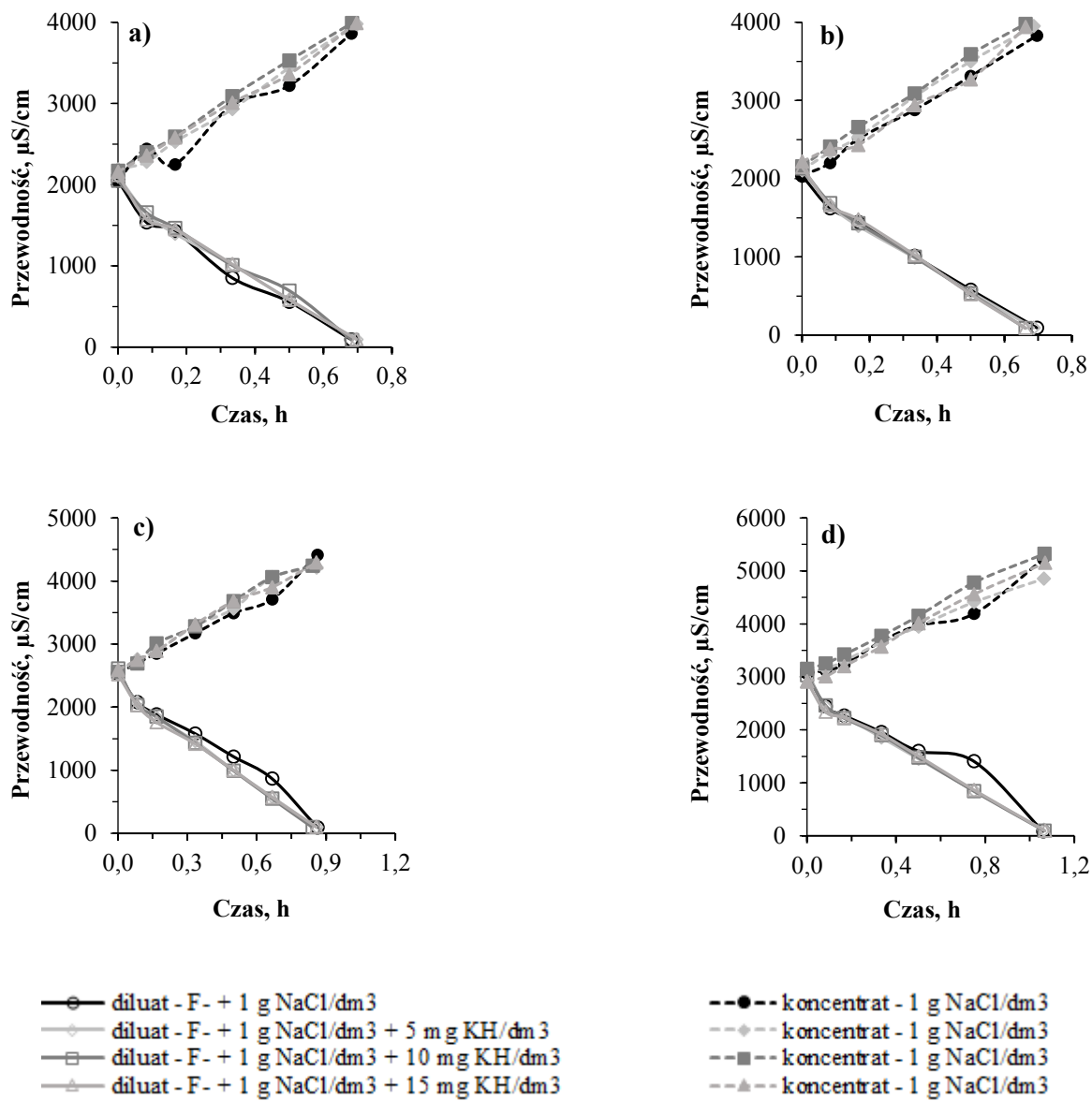
Czynnikiem mającym główny wpływ na skuteczność usuwania fluorków było ich początkowe stężenie. W obecności niskich stężeń fluorków (5, 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) nie zaobserwowano znacznego wpływu materii organicznej na proces defluoryzacji (niezależnie od rodzaju membrany i stężenia soli mineralnej). W procesie ED z roztworami o stężeniu 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i membranami PC-SA wykazano, że materia organiczna nieznacznie zwiększała skuteczność usuwania fluorków (niezależnie od stężenia soli mineralnej). W przypadku membran PC-MVA wykazano odwrotną zależność – kwasy humusowe w niewielkim stopniu obniżały efektywność usuwania fluorków. Podczas testów z roztworami o stężeniu 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> praktycznie we wszystkich seriach badań stwierdzono negatywny wpływ obecności materii organicznej na proces usuwania fluorków. Jednocześnie w trakcie badań nie wykazano znacznej rozbieżności w skuteczności usuwania fluorków, wyniki można uznać za porównywalne. W procesie z membranami PC-SA i roztworami 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> i 5, 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> zaobserwowano, że fluorki były usuwane efektywniej, kiedy jony fluorkowe były obecne również w koncentracji (rys. 91a). Odwrotną tendencję zaobserwowano, kiedy stężenie soli mineralnej wynosiło 1 g/dm<sup>3</sup>. W przypadku wyższych stężeń fluorków (100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) zarówno w badaniach 0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> efektywność usuwania fluorków ulegała obniżeniu, kiedy w roztworze były obecne jony fluorkowe (rys. 91b, 93b). W badaniach z membranami PC-MVA, stwierdzono że w przypadku niskich stężeń fluorków (5, 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) lepsze efekty oczyszczania uzyskano, kiedy jony fluorkowe były obecne wyłącznie w diluacji. Podobne obserwacje dla membran PC-MVA wykazano, kiedy stężenie soli mineralnej wynosiło 1 g/dm<sup>3</sup>, a stężenie fluorków było równe 100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W procesie z 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> i 100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> więcej jonów fluorkowych usunięto, kiedy w skład koncentratu wchodziły zarówno jony fluorkowe, jak i NaCl. Wydaje się, że wyższy początkowy gradient stężeń soli pomiędzy komorami diluatu a koncentratu sprzyja osiągnięciu lepszych efektów oczyszczania, co szczególnie jest widoczne dla membran PC-MVA i roztworów zawierających 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> oraz wyższe stężenia fluorków (100 i 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>).

### 6.2.4.2. Wpływ stężenia fluorków i substancji humusowych na stopień odsolenia

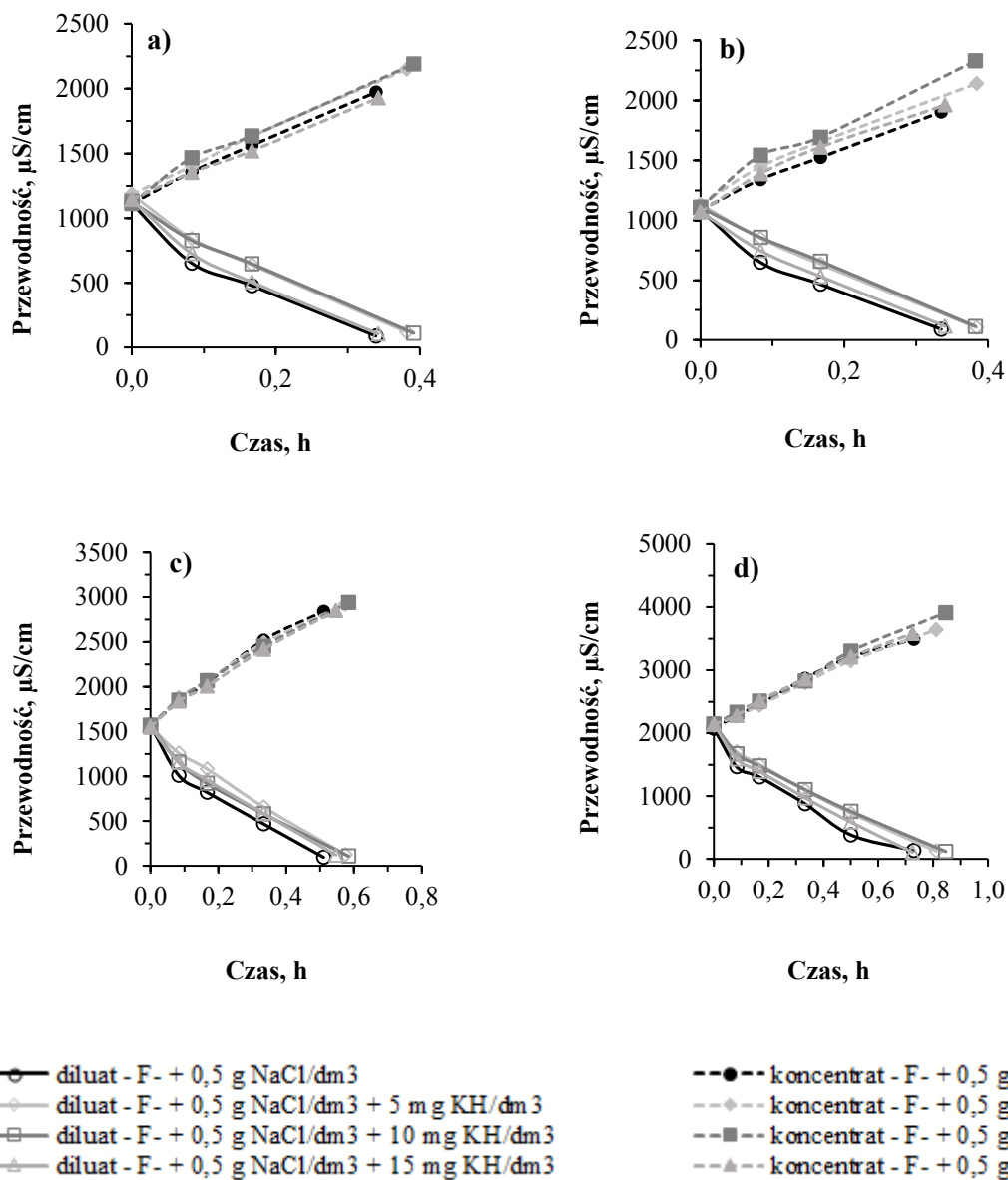
Na rys. 95–98 przedstawiono zmianę przewodności roztworów w czasie procesu ED. Badane roztwory zawierały w swym składzie fluorki (5, 10, 100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), sól mineralną (0,5 lub 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>) i kwasy humusowe (5, 10, 15 mg KH/dm<sup>3</sup>). W koncentracie były obecne jony fluorkowe (5, 10, 100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) i sól mineralna (0,5 lub 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>).



Rys. 95. Zmiana przewodności w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-SA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>

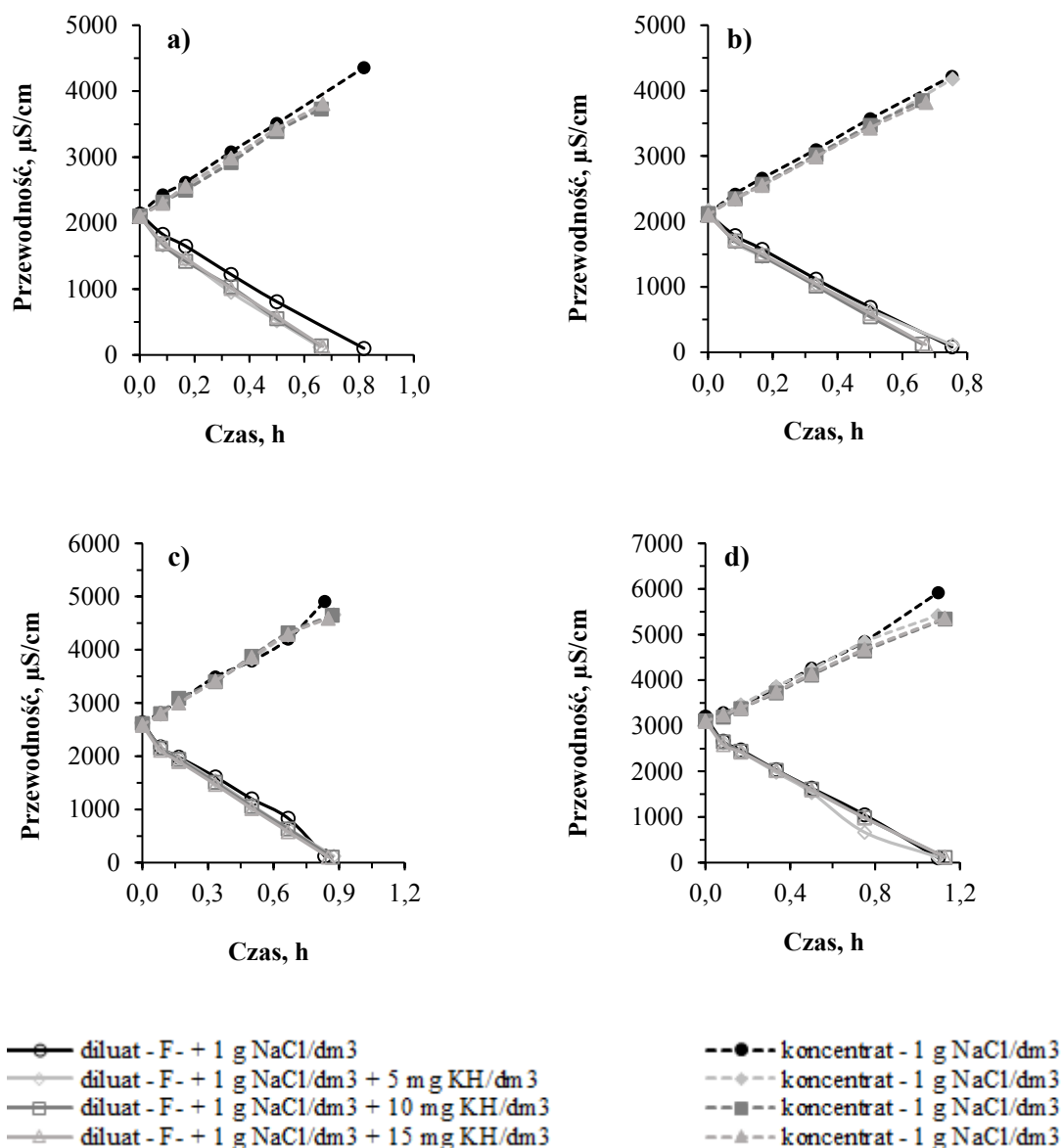


**Rys. 96.** Zmiana przewodności w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-SA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 97.** Zmiana przewodności w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-MVA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>





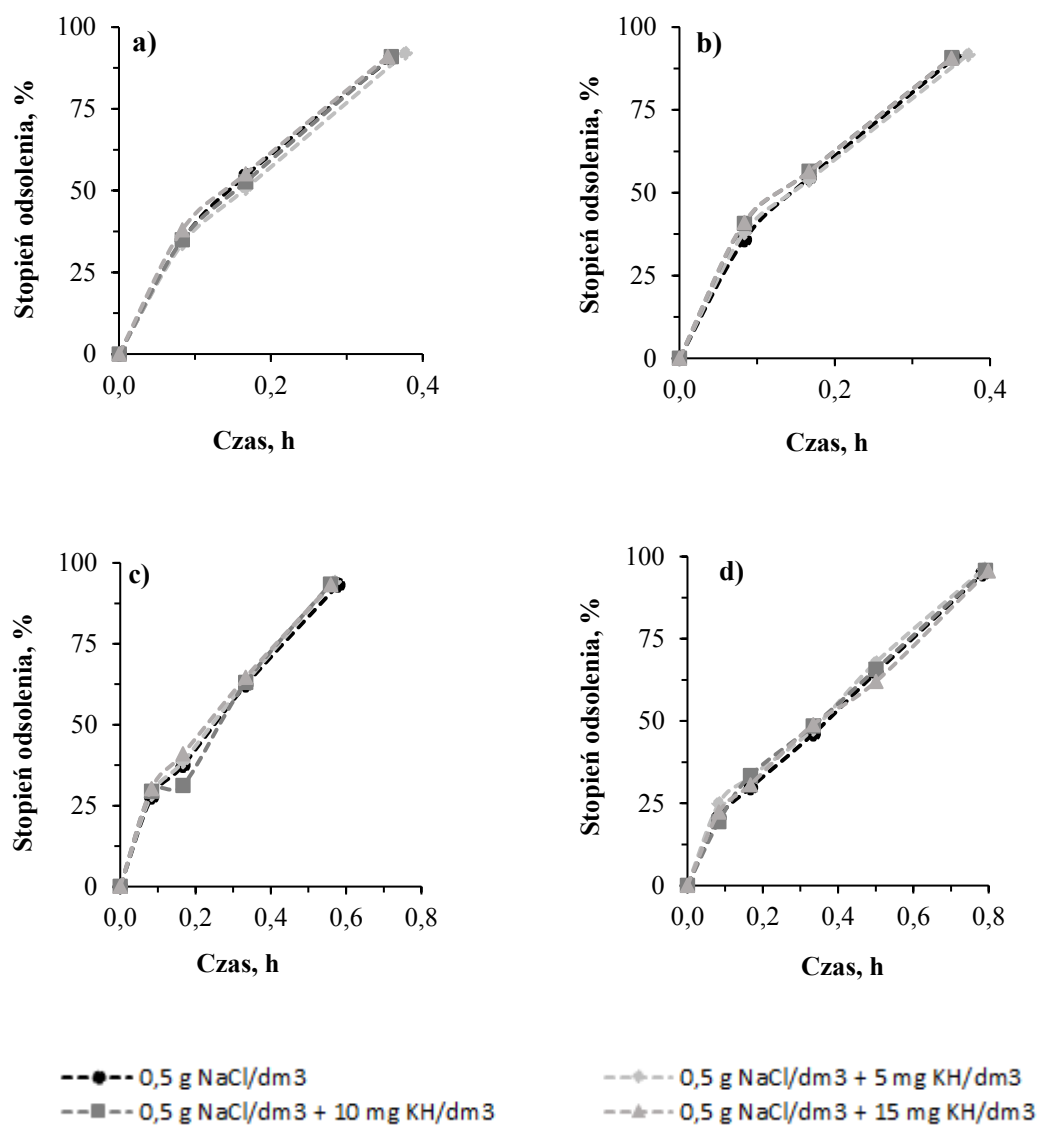
**Rys. 98.** Zmiana przewodności w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-MVA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

Początkowo przystąpiono do testów z roztworami zawierającymi 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> (rys. 95 i 97). Przewodność roztworów zawierających 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> została obniżona do 87,5 μS/cm (membrany PC-MVA). Maksymalny wzrost przewodności koncentratu po procesie ED wyniósł 2190 μS/cm (rys. 97a). Z membranami PC-SA w najwyższym stopniu obniżono przewodność diluatu do 90,2 μS/cm. Dla roztworów zawierających 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> początkowa przewodność diluatu została obniżona w największym stopniu do 98,2 i 89,4 μS/cm, odpowiednio z membranami PC-SA i PC-MVA (rys. 95b, 97b). W procesie ED z membranami PC-SA końcowa przewodność koncentratu wynosiła do 2190 μS/cm, natomiast z wykorzystaniem membran PC-MVA wzrosła do 2330 μS/cm. W obecności znacznie podwyższonego stężenia fluorków (100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) przewodność diluatu w najwyższym stopniu obniżono do 93,1 μS/cm w trakcie ED z membranami PC-SA. Z wykorzystaniem

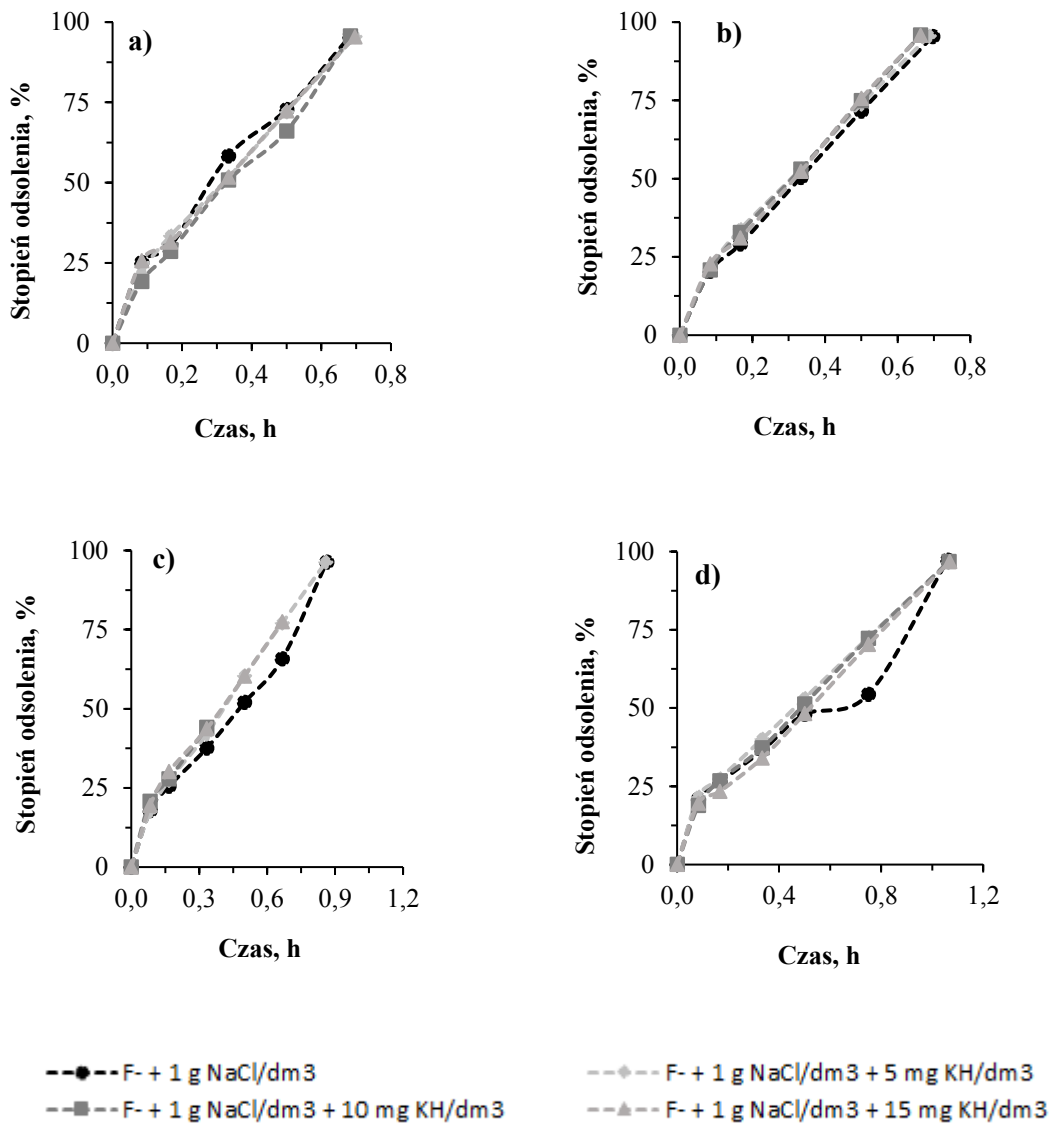
membran monoanionoselektywnych przewodność diluatu w największym stopniu obniżono do 95,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (rys. 95c, 97c). W badaniach z roztworami zawierającymi 200 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$  odnotowano wzrost przewodności koncentratu po procesie do 3920  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (membrany PC-SA) i do 3910  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (membrany PC-MVA). Jednocześnie przewodność diluatu w największym stopniu obniżono do 108,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (membrany PC-MVA) i do 80,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (membrany PC-SA) (rys. 95d, 97d).

Po zwiększeniu ilości soli mineralnej do 1 g  $\text{NaCl}/\text{dm}^3$  efekty odsalania także były zadowalające (rys. 96 i 98). Przewodność roztworów zawierających 5 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$  została obniżona do 100,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  i 88,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , odpowiednio z zastosowaniem membran PC-MVA i PC-SA. Przewodność elektrolityczna koncentratu wzrosła do 4360  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (proces z membranami PC-MVA) i do 3990  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (proces z membranami PC-SA) (rys. 96a, rys. 98a). W trakcie testów z roztworami o stężeniu 10 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$  końcową przewodność diluatu dzięki wykorzystaniu membran PC-SA obniżono do 88,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Przewodność koncentratu po procesie maksymalnie wynosiła 3980  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Wykorzystanie membran PC-MVA pozwoliło obniżyć przewodność diluatu do 84,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Jednocześnie przewodność koncentratu pod koniec procesu wynosiła maksymalnie 4220  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (rys. 96b, rys. 98b). Dla silniej stężonych roztworów (100 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$ ) przewodność została obniżona do 102,5 i 93,7  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , odpowiednio dzięki zastosowaniu membran PC-MVA i PC-SA. Jednocześnie najwyższa uzyskana przewodność koncentratu po procesie wynosiła 4910  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (membrany PC-MVA) i 4410  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (membrany PC-SA) (rys. 96c i 98c). W trakcie badań z najsilniej stężonymi roztworami (200 mg  $\text{F}^-/\text{dm}^3$ ) wykorzystanie konwencjonalnych membran anionowymiennych pozwoliło obniżyć przewodność oczyszczanych roztworów do 86,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Natomiast po procesie ED z membranami PC-MVA przewodność diluatu udało się w najlepszym wypadku obniżyć do 106,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Równolegle przewodność koncentratu po procesie wzrosła w największym stopniu do 5920  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (z membranami PC-MVA) (rys. 96d, 98d).

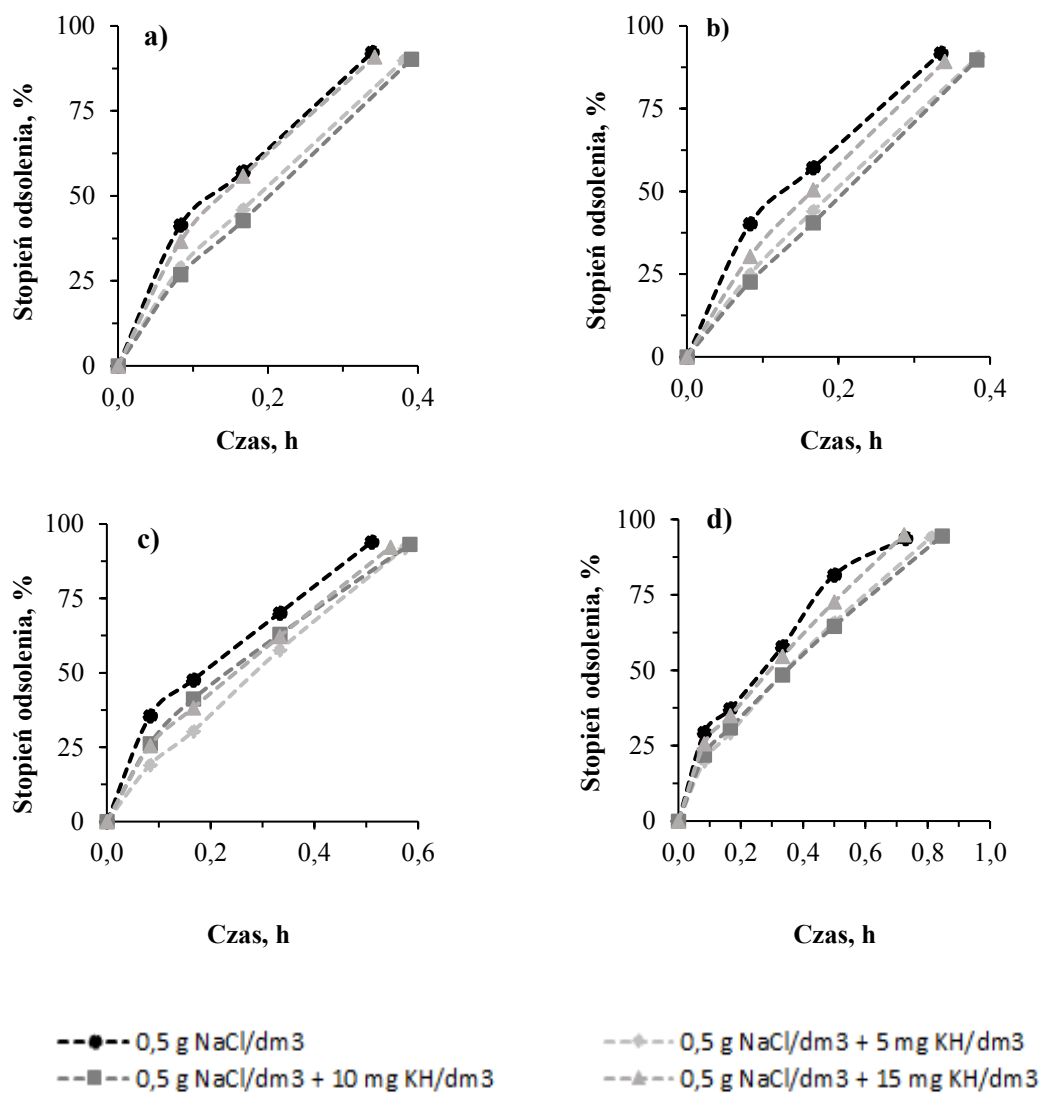
Rys. 99–102 przedstawiają zmianę stopnia odsolenia w czasie w zależności od zawartości materii organicznej i stężenia fluorków dla membran PC-SA i PC-MVA.



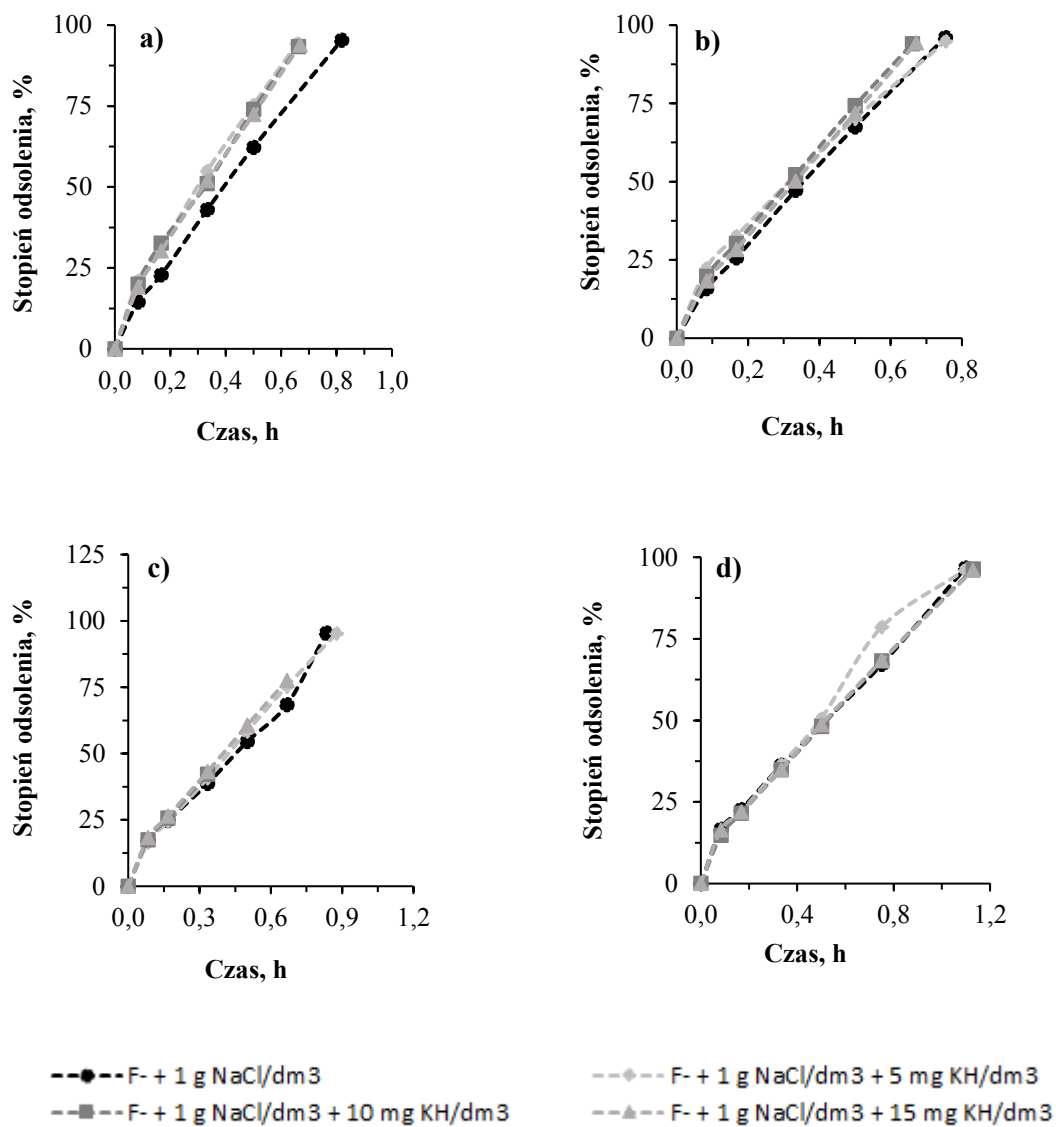
**Rys. 99.** Stopień odsolenia w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-SA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 100.** Zmiana stopnia odsolenia w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-SA; gęstość prądowa, 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

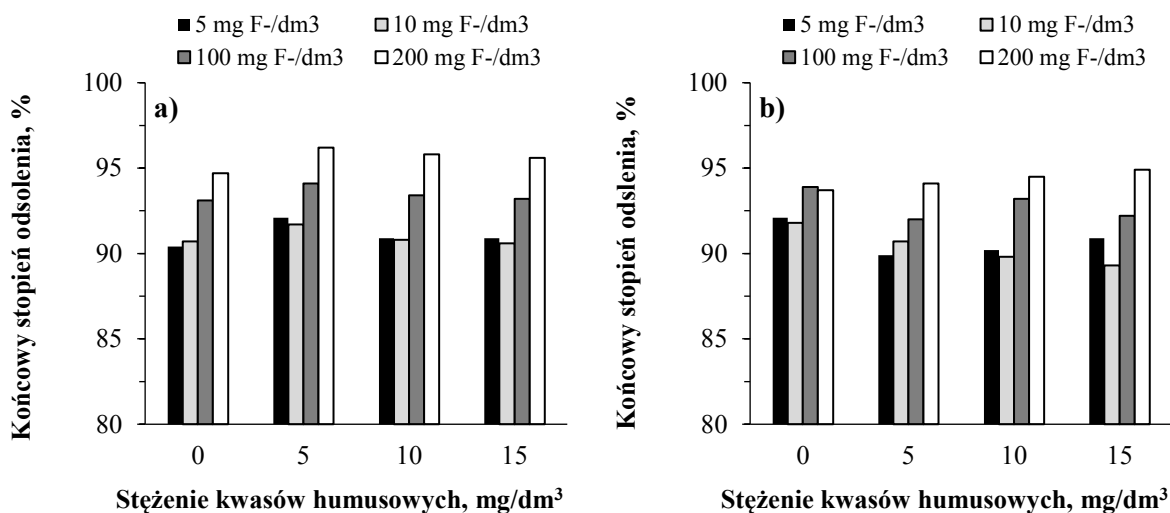


**Rys. 101.** Stopień odsolenia w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-MVA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>

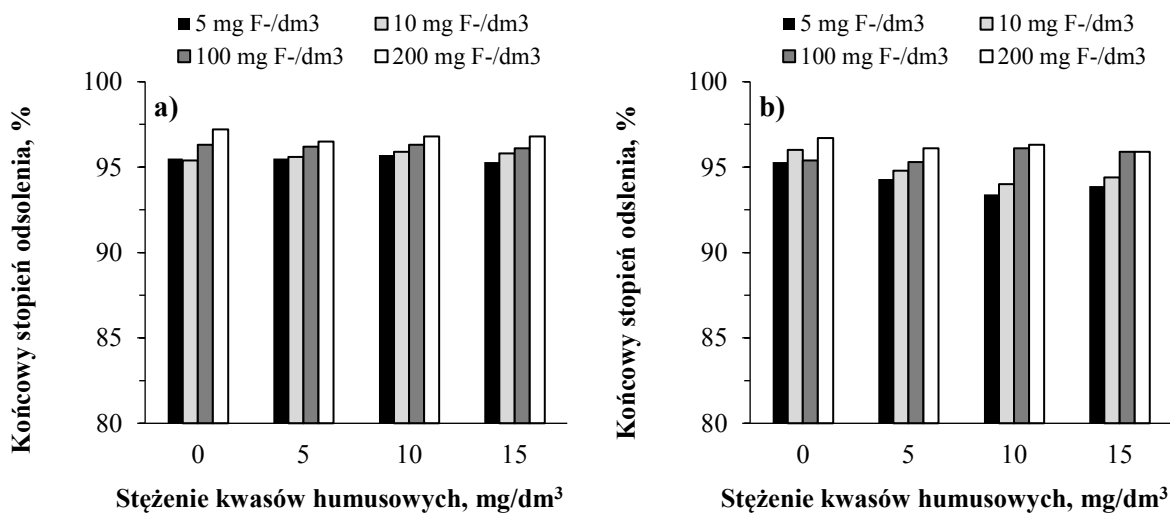


**Rys. 102.** Zmiana stopnia odsolenia w czasie w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej, a) 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> b) 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> c) 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> d) 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

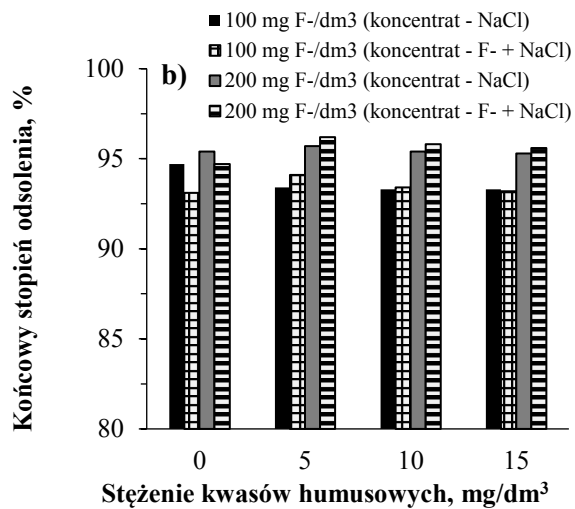
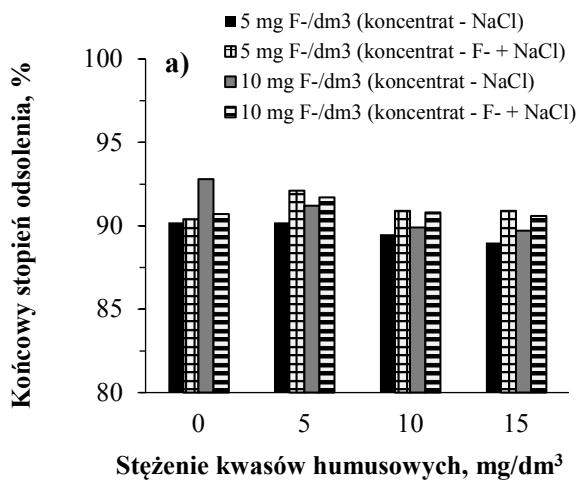
Na rys. 103–104 przedstawiono wartości końcowego stopnia odsolenia w zależności od zawartości jonów fluorkowych i zawartości materii organicznej. Na rys. 105–108 przedstawiono efekty odsalania w zależności od składu koncentratu.



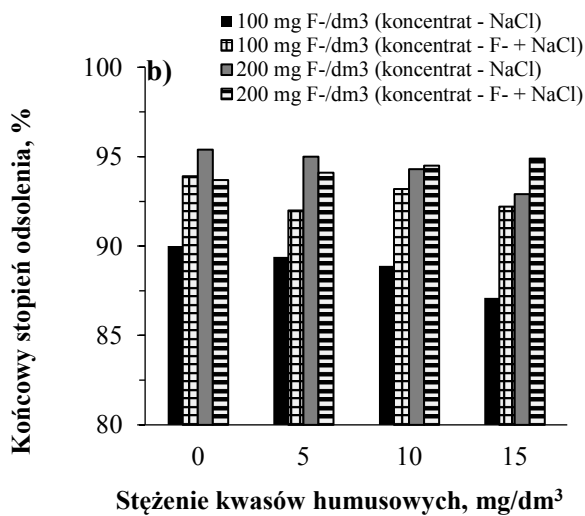
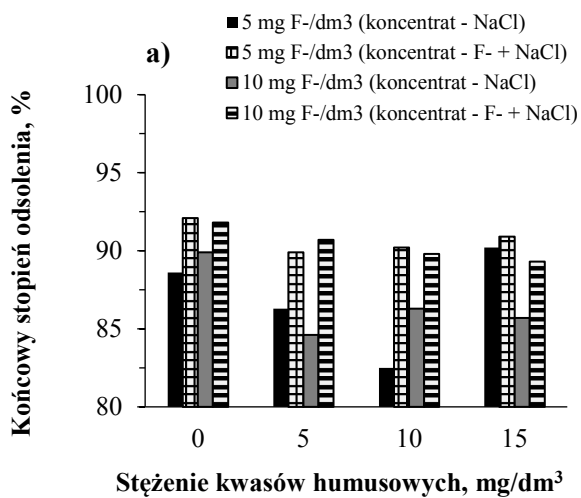
**Rys. 103.** Końcowy stopień odsolenia w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 104.** Końcowy stopień odsolenia w zależności od początkowego stężenia fluorków i stężenia kwasów humusowych a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

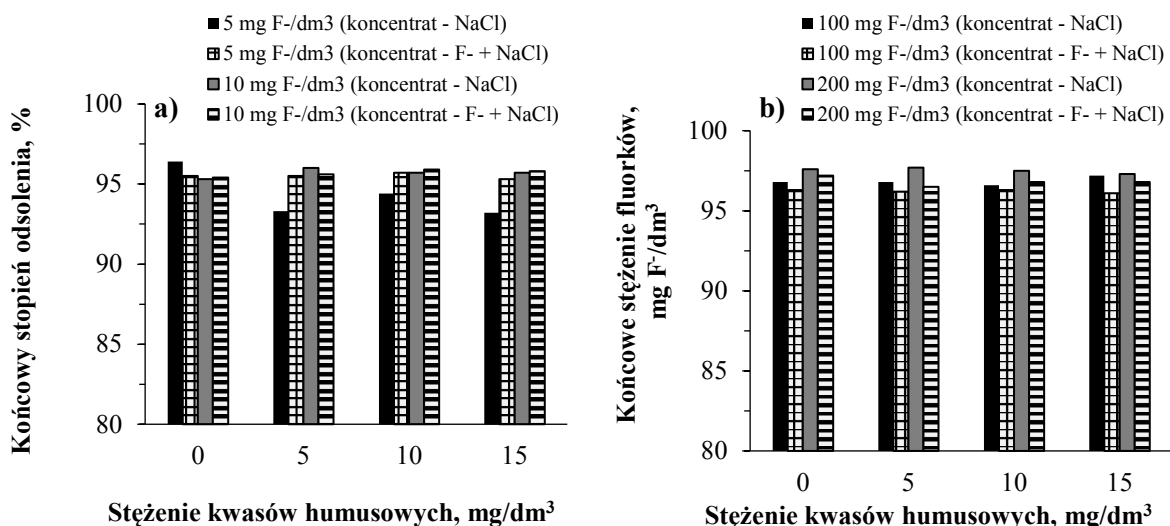


**Rys. 105.** Końcowy stopień odsolenia w zależności od składu koncentratu i zawartości materii organicznej, membrany PC-SA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>

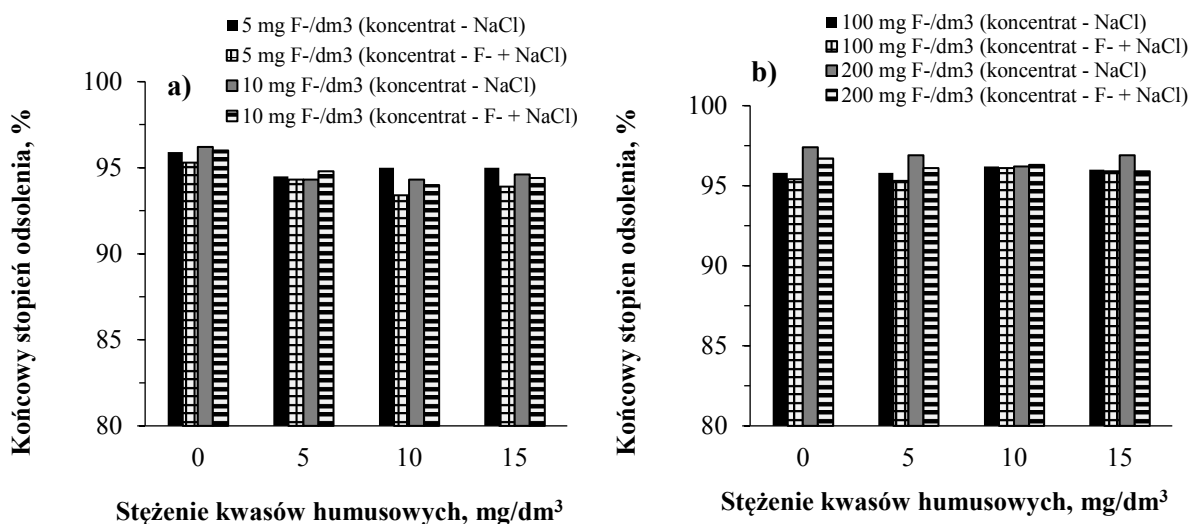


**Rys. 106.** Końcowy stopień odsolenia w zależności od składu koncentratu i zawartości materii organicznej, membrany PC-MVA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>





**Rys. 107.** Końcowe stopień odsolenia w zależności od składu koncentratu i zawartości materii organicznej, membrany PC-SA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 108.** Końcowe stopień odsolenia w zależności od składu koncentratu i zawartości materii organicznej, membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>

Na podstawie zmiany przewodności określono stopień odsolenia roztworów (w pierwszym etapie dla roztworów 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>) (rys. 103). Dla roztworów zawierających 5 mg F-/dm<sup>3</sup> skuteczność odsalania osiągała wartość do 92,1%, zarówno dla membran PC-SA i PC-MVA. W trakcie badań z membranami PC-MVA kwasy humusowe prowadziły do niewielkiego obniżenia stopnia odsolenia, odwrotnie niż w przypadku membran PC-SA. W obecności 10 mg F-/dm<sup>3</sup> skuteczność odsalania dla obu rodzajów membran była porównywalna. Wynosiła do 91,7% dla membran PC-SA i do 91,8% w procesie ED z membranami PC-MVA. Rosnące stężenie KH przyczyniało się do pogorszenia skuteczności odsalania w procesie z membranami PC-MVA oraz nieznacznego polepszenia efektów oczyszczania w procesie z membranami PC-SA. W obecności fluorków w stężeniu 100 mg F-/dm<sup>3</sup> rezultaty uzyskane dla obu typów membran były porównywalne. Stopień odsolenia wynosił do 94,1% i 93,9%, odpowiednio dla membran PC-SA i PC-MVA.

W przypadku obecności materii organicznej zaobserwowano nieznacznie gorsze efekty odsalania dla membran PC-MVA. Dla najsilniej stężonych roztworów ( $200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ) osiągnięto stopień odsolenia do 96,2% w procesie ED z membranami PC-SA. W trakcie badań z membranami PC-MVA najwyższa osiągnięta efektywność odsalania była równa 94,9%. Wraz ze zwiększaniem zawartości materii organicznej w badanych roztworach stopień odsolenia wzrastał dla obu typów membran.

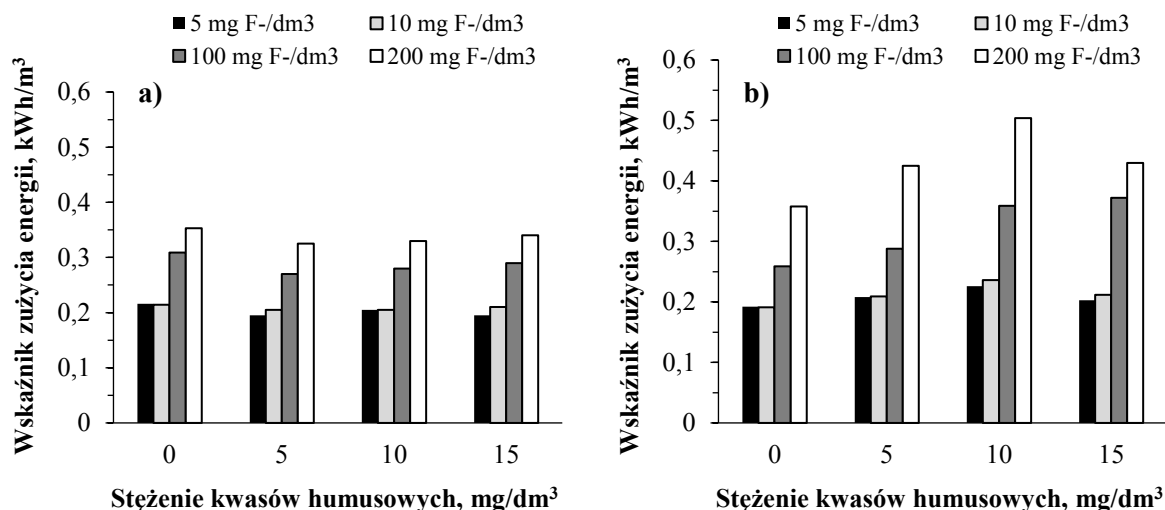
Skuteczność odsalania także znacznie przewyższała 90%, kiedy oczyszczane roztwory zawierały chlorek sodu w stężeniu  $1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$  (rys. 104). Stwierdzono efektywność odsalania na poziomie 95,3%, kiedy wykorzystano membrany PC-MVA, a początkowe stężenie fluorków było równe  $5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . Obecność KH w niewielkim stopniu obniżała skuteczność odsalania. W przypadku membran PC-SA stopień odsolenia wynosił do 95,7%, a wpływ obecności materii organicznej na końcową jakość diluatu był praktycznie niezauważalny. Przy zawartości  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  stopień zasolenia w procesie ED został zmniejszony o 94–96% (membrany PC-MVA) i 95,3–95,7% (membrany PC-SA). Podczas badań z membranami PC-SA obecność materii organicznej w bardzo niewielkim stopniu polepszała skuteczność odsalania. W trakcie testów z membranami PC-MVA obecność KH nieznacznie pogarszała efektywność odsalania. Po zwiększeniu stężenia jonów  $\text{F}^-$  do  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  osiągnięto 96,3% skuteczność odsalania z membranami PC-SA. Uzyskane skuteczności odsalania były praktycznie porównywalne, niezależnie od stężenia KH w oczyszczanych roztworach. Dla membran monoanionoselektywnych zasolenie zostało obniżone do 96,1%, a obecność materii organicznej w niewielkim stopniu polepszała efektywność odsalania. Po zwiększeniu koncentracji jonów  $\text{F}^-$  do  $200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  proces odsalania w dalszym ciągu przebiegał efektywnie. Zasolenie obniżono o 95,9–96,7% i 96,5–97,2%, odpowiednio z membranami PC-MVA i PC-SA. W przypadku obu membran obecność KH prowadziła do nieznacznego zwiększenia stopnia odsolenia.

Reasumując, uzyskane rezultaty wykazały, że zwiększenie stężenia fluorków w oczyszczanych roztworach ewidentnie polepszało skuteczność odsalania. Ponownie, jak w przypadku poprzedniej serii badań (rozdział 6.2.3.2) wykazano, że zwiększenie zawartości soli mineralnej skutkowało podwyższeniem efektywności odsalania – większa siła jonowa miała pozytywny wpływ na efekty odsalania. W przypadku roztworów o niskiej zawartości fluorków ( $5, 10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ) w większości przypadków odnotowano niewielki spadek skuteczności odsalania w obecności materii organicznej. W trakcie badań z roztworami o stężeniu  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  i  $1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$  wykazano niewielkie zwiększenie stopnia odsolenia roztworów w obecności kwasów humusowych. W obecności  $0,5 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$  zaobserwowano odwrotną tendencję. Dowiedziono, że skuteczność odsalania była większa niż efektywność usuwania fluorków. Było to związane z tym, że jony chlorkowe o mniejszym promieniu i większej mobilności były usuwane skuteczniej, a także odpowiadały za zasolenie. W trakcie badań z roztworami  $0,5 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$  zaobserwowano, że nieznacznie lepsze efekty odsalania uzyskiwano, kiedy w koncentracji były obecne zarówno jony fluorkowe, jak i NaCl. Było to szczególnie zauważalne w procesie z niskimi stężeniami fluorków ( $5, 10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ). W badaniach z roztworami  $1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$  nieznacznie wyższą skuteczność odsalania osiągnięto, kiedy w koncentracji był obecny wyłącznie chlorek sodu (to zjawisko było bardziej widoczne

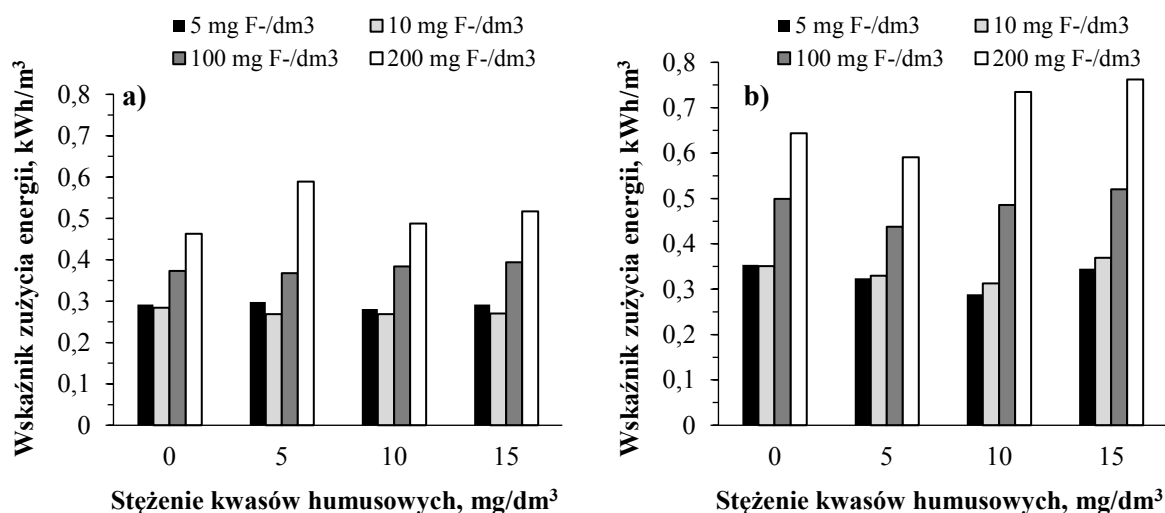
podczas badań z roztworami zawierającymi 5, 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>). Jednocześnie wartości stopnia odsolenia były porównywalne dla obu rodzajów membran.

### 6.2.4.3. Zapotrzebowanie energii w procesie ED w obecności substancji humusowych

Wartości wskaźnika zużycia energii dla elektrodialitycznego odsalania trójskładnikowych roztworów zawierających fluorki (5, 10, 100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), chlorek sodu (0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>) oraz kwasy humusowe (5, 10, 15 mg KH/dm<sup>3</sup>) przedstawiono na rys. 109 i rys. 110.



**Rys. 109.** Wartość zużycia energii w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 110.** Wartość zużycia energii w zależności od początkowego stężenia fluorków i zawartości materii organicznej a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądu 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

Ponownie, jak w przypadku poprzednich serii badań w pierwszej kolejności przystąpiono do oszacowania zapotrzebowania na energię w procesie z roztworami o stężeniu 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> (rys. 109). Zużycie energii dla roztworów zawierających 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> wahało się między 0,192 a 0,226 kWh/m<sup>3</sup> i 0,195 a 0,216 kWh/m<sup>3</sup>, odpowiednio dla membran PC-MVA i PC-SA. Dla roztworów o stężeniu fluorków na poziomie 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> uzyskane wartości były porównywalne. Dla testów z membranami PC-SA zapotrzebowanie energii wynosiło od 0,205 do 0,214 kWh/m<sup>3</sup>. Dla membran monoanionoselektywnych wartość zużycia energii sięgała 0,191–0,236 kWh/m<sup>3</sup>. W obu przypadkach obecność materii organicznej prowadziła do nieznacznego zwiększenia zużycia energii w procesie ED. Przy czym zjawisko to było silniej zauważalne w procesie z membranami monoanionoselektywnymi. Zapotrzebowanie na energię na poziomie 0,259–0,372 kWh/m<sup>3</sup> stwierdzono dla roztworów o stężeniu 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (badania z membranami PC-MVA). Podczas badań z membranami PC-SA zużycie energii było równe 0,270–0,309 kWh/m<sup>3</sup>. W obu przypadkach stwierdzono wzrost zużycia energii, kiedy w roztworach była obecna NOM. Podczas badań z roztworami o stężeniu 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> wartość zapotrzebowania na energię wahała się od 0,358 do 0,504 kWh/m<sup>3</sup> (w procesie z membranami PC-MVA) i od 0,325 do 0,353 kWh/m<sup>3</sup> (w procesie z membranami PC-SA).

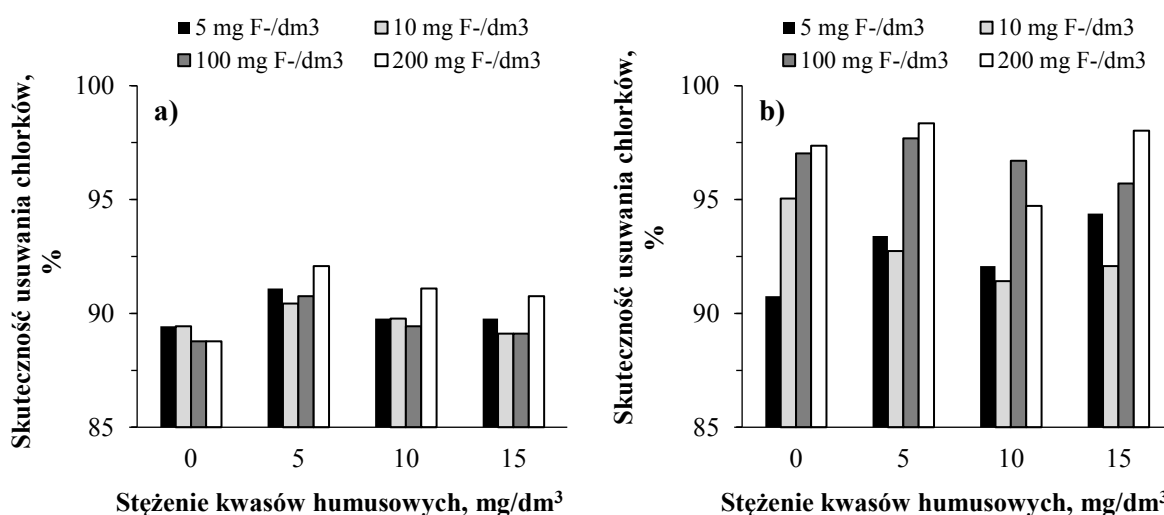
Zużycie energii uległo zwiększeniu, kiedy stężenie soli mineralnej wynosiło 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> (rys. 110). W trakcie badań z roztworami o stężeniu 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i membranami PC-SA zużycie energii wahało się od 0,281 do 0,298 kWh/m<sup>3</sup> (było porównywalne, niezależnie od stężenia materii organicznej). Z membranami PC-MVA zapotrzebowanie energii było wyższe i wynosiło 0,289–0,354 kWh/m<sup>3</sup>. Obecność materii organicznej w niewielkim stopniu prowadziła do zwiększenia zapotrzebowania na energię. W obecności 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> wartości zapotrzebowania na energię były porównywalne. Dla membran PC-SA i PC-MVA wskaźnik zużycia energii osiągał odpowiednio wartość 0,284 kWh/m<sup>3</sup> i 0,369 kWh/m<sup>3</sup>. W przypadku membran PC-SA zużycie energii było porównywalne, niezależnie od obecności KH. W procesie ED z membranami PC-MVA zaobserwowano niewielki wzrost zużycia energii, kiedy w roztworach była obecna NOM. Dla roztworów zawierających 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> wykazano wzrost zapotrzebowania na energię do 0,368–0,394 kWh/m<sup>3</sup> (z membranami PC-SA) i do 0,438–0,520 kWh/m<sup>3</sup> (z membranami PC-MVA). W obu przypadkach zużycie energii w procesie ED wzrastało wraz ze zwiększeniem stężenia materii organicznej. Po zwiększeniu stężenia fluorków do 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> wykazano dalszy wzrost zapotrzebowania na energię. Wynosiło ono do 0,589 kWh/m<sup>3</sup> w trakcie badań z membranami PC-SA. Proces z wykorzystaniem membran monoanionoselektywnych wymagał większych nakładów energetycznych. W tym wypadku zapotrzebowanie na energię było równe 0,591–0,762 kWh/m<sup>3</sup>. W procesie z membranami PC-MVA, zaobserwowano że zużycie energii w trakcie procesu miało większą wartość, kiedy testowane roztwory zawierały NOM.

Zgodnie z przypuszczeniami czynnikiem wpływającym na zużycie energii w trakcie procesu ED było stężenie jonów fluorkowych i soli mineralnej. Zwiększenie ilości fluorków i chlorku sodu w oczyszczanym roztworze prowadziło do wzrostu zużycia energii w trakcie procesu. Wyniki potwierdzają założenia prawa Faradaya. Oszacowano, że zużycie energii w trakcie elektrodializy w obecności 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> było o około 20-30% większe niż w przypadku roztworów zawierających 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>. Jednocześnie stwierdzono,

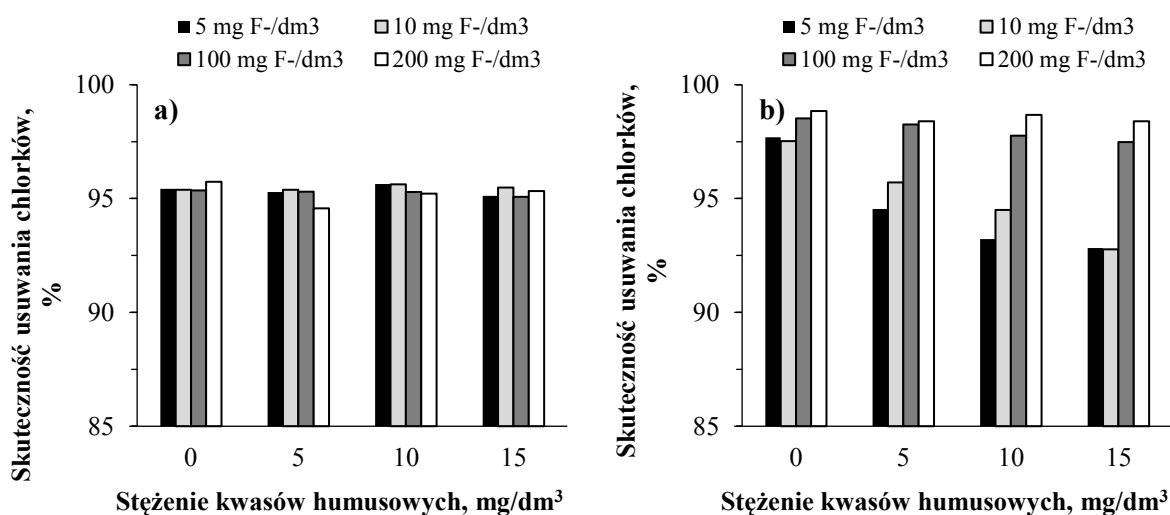
że zastosowanie membran PC-MVA wiązało się z większymi nakładami energetycznymi (przyczynę tego zjawiska wyjaśniono we wcześniejszym rozdziale 6.1.1.2.). Kwasy humusowe w niewielkim stopniu prowadziły do zwiększenia zużycia energii (przyczyny tego zjawiska wyjaśniono w rozdziale 6.1.2.2.), przy czym zależność ta była silniej zauważalna podczas testów z roztworami o stężeniu 100 i 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W przypadku obecności fluorków w koncentracji zużycie energii wzrosło o około 10–30% w porównaniu z doświadczeniami bez zawartości jonów F<sup>-</sup> w koncentracji (rys. 73–74). Obecność większej ilości jonów w układzie prowadziła do zwiększenia zużycia energii w procesie. Można przypuszczać, że było to związane z mniejszym początkowym gradientem stężenia soli pomiędzy komorami diluatu a koncentratu, a więc mniejszym udziałem transportu dyfuzyjnego w całkowitym transporcie jonów przez membrany spowodowanym różnicą potencjału elektrycznego. Z drugiej strony należy pamiętać, że przy większym początkowym stężeniu soli w komorach koncentratu oporność całego stosu ED będzie mniejsza. Tak więc zapotrzebowanie na energię w procesie elektrodialitycznego odsalania będzie wypadkową wyżej wymienionych zjawisk.

#### 6.2.4.4. Skuteczność usuwania chlorków w obecności substancji humusowych

Skuteczność usuwania chlorków w procesie elektrodialitycznego odsalania wieloskładnikowych roztworów zawierających fluorki (5, 10, 100, 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), kwasy humusowe (5, 10, 15 mg KH/dm<sup>3</sup>) i chlorek sodu (0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>) przedstawiono na rys. 111–112. Początkowe stężenie jonów chlorkowych wynosiło 303 mg/dm<sup>3</sup> i 606 mg/dm<sup>3</sup>, odpowiednio kiedy zawartość chlorku sodu była równa 0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>.



**Rys. 111.** Skuteczność usuwania chlorków w zależności od początkowego stężenia fluorków i stężenia kwasów humusowych a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 303 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>)



**Rys. 112.** Skuteczność usuwania chlorków w zależności od początkowego stężenia fluorków i stężenia kwasów humusowych a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 606 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (1 g NaCl/dm<sup>3</sup>)

W obecności 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> (rys. 111) i przy zawartości fluorków wynoszącej 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> jony Cl<sup>-</sup> usunięto w 90,8–94,4% (membrany PC-MVA) i 89,4–91,1% (membrany PC-SA). W procesie ED z membranami PC-MVA materia organiczna pozytywnie wpływała na eliminację chlorków. W przypadku konwencjonalnych membran anionowymiennych uzyskano podobne efekty oczyszczania, niezależnie od zawartości KH. W trakcie badań z roztworami o stężeniu 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> wyeliminowano do 95,0% i 90,4% jonów chlorkowych, odpowiednio z wykorzystaniem membran PC-MVA i PC-SA. W obu przypadkach obecność materii organicznej nieznacznie przyczyniła się do pogorszenia eliminacji chlorków. Zawartość chlorków obniżono maksymalnie o 97,7%, kiedy pracowano z membranami PC-MVA, a początkowe stężenie fluorków było równe 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. W procesie ED z membranami PC-SA największa osiągnięta skuteczność usuwania jonów Cl<sup>-</sup> była równa 90,8%. W testach z membranami PC-SA ilość usuniętych jonów chlorkowych ulegała nieznacznemu zwiększeniu w obecności NOM (odwrotnie niż w przypadku membran monoanionoselektywnych). Po zwiększeniu koncentracji F<sup>-</sup> do 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> chlorki w dalszym ciągu były efektywnie usuwane. Ich zawartość została zmniejszona o 98,3% z membranami PC-MVA i o 92,1% z membranami PC-SA. W przypadku obu membran obecność substancji humusowych prowadziła do nieznacznego polepszenia skuteczności usuwania jonów Cl<sup>-</sup>.

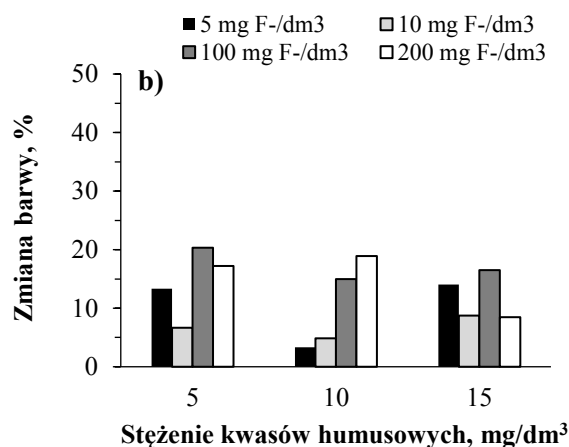
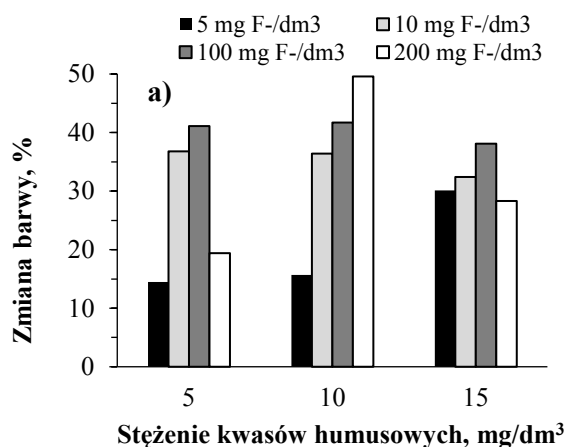
W trakcie testów z roztworami zawierającymi 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> (rys. 112) skuteczność usuwania jonów chlorkowych przewyższała 90%. W obecności 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> stężenie Cl<sup>-</sup> zostało obniżone o 92,8–97,7% i 95,1–95,6%, odpowiednio z zastosowaniem membran PC-MVA i PC-SA. Przy początkowej zawartości fluorków wynoszącej 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, jony chlorkowe usunięto w 97,5% z membranami PC-MVA. Przy wykorzystaniu membran PC-SA usunięto do 95,6% jonów Cl<sup>-</sup>. W trakcie testów z membranami PC-MVA zaobserwowano, że obecność materii organicznej prowadziła do obniżenia skuteczności usuwania chlorków. W procesie z membranami PC-SA nie wykazano znaczącego wpływu KH na eliminację jonów chlorkowych. Chlorki były także skutecznie usuwane z roztworów o początkowym stężeniu równym 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Usunięto do 98,5% i 95,4% chlorków, odpowiednio z zastosowaniem

membran PC-MVA i PC-SA. W trakcie eksperymentów z membranami PC-MVA materia organiczna przyczyniała się do niewielkiego obniżenia skuteczności eliminacji chlorków. W procesie z membranami PC-SA skuteczność usuwania chlorków była porównywalna, niezależnie od stężenia materii organicznej. Skuteczność eliminacji jonów  $\text{Cl}^-$  wynosiła do 98,8% (podczas doświadczeń z membranami PC-MVA) i do 95,7% (z zastosowaniem konwencjonalnych membran anionowymiennych), kiedy oczyszczano roztwory  $200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . W trakcie badań z konwencjonalnymi membranami PC-SA obecność kwasów humusowych w niewielkim stopniu polepszała efektywność eliminacji jonów  $\text{Cl}^-$ . W przypadku testów z membranami PC-MVA skuteczność usuwania chlorków była praktycznie stała dla różnych stężeń KH.

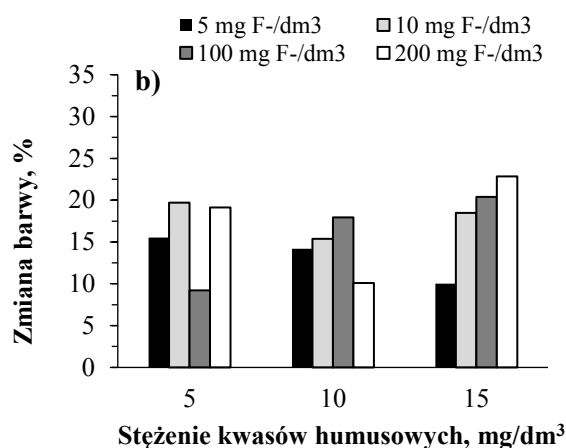
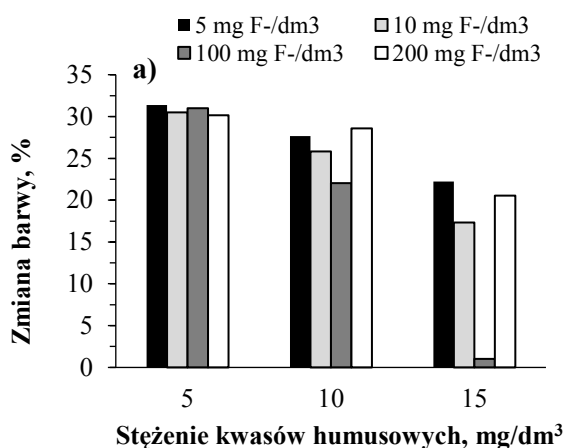
Otrzymane zależności stopnia usunięcia jonów chlorkowych od składu roztworu były podobne, jak w przypadku wcześniejszej serii badań (rozdz. 6.2.3.4.). Wzrost stężenia fluorków wpływał pozytywnie na transport jonów chlorkowych, co przekładało się na zwiększenie ilości usuniętych jonów  $\text{Cl}^-$ . Wykazano także, że zwiększenie zawartości soli mineralnej w oczyszczanych roztworach prowadziło do zwiększenia eliminacji chlorków z badanych roztworów. Wzrost siły jonowej odsalanego roztworu przyczynił się do podwyższenia skuteczności usuwania anionów chlorkowych. Jednocześnie ponownie stwierdzono, że jony chlorkowe były skutecznie usuwane przez membrany PC-MVA niż przez membrany PC-SA. Zaobserwowano, że w większości przypadków dochodziło do obniżenia skuteczności usuwania jonów chlorkowych w efekcie oddziaływania materii organicznej. Jedynie w przypadku badań z roztworem o stężeniu  $1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$  i membranami PC-SA wpływ obecności materii organicznej na eliminację chlorków można było uznać za pomijalny. W trakcie serii badań, w której jony fluorkowe były obecne zarówno w diluacji, jak i w koncentracji stopień usunięcia jonów chlorkowych był mniejszy o kilka procent niż w przypadku, kiedy koncentrat zawierał wyłącznie NaCl. To spostrzeżenie dotyczy przede wszystkim testów ED dla wyższego stężenia NaCl w koncentracji ( $1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$ ) i jest potwierdzeniem korzystnego wpływu większego początkowego gradientu stężenia soli na efekty odsalania (rys. 76 i 112).

#### **6.2.4.5. Zmiana barwy i absorbancji podczas procesu ED roztworu fluorków**

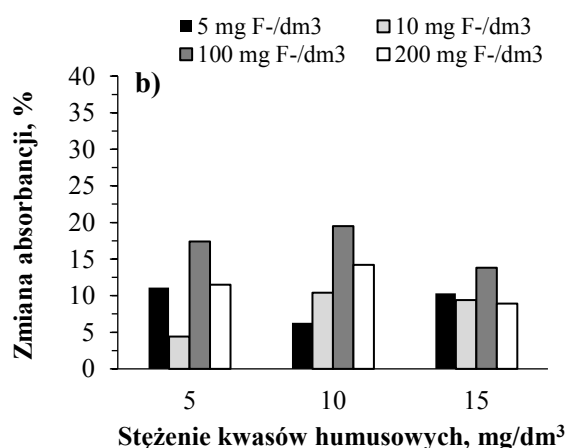
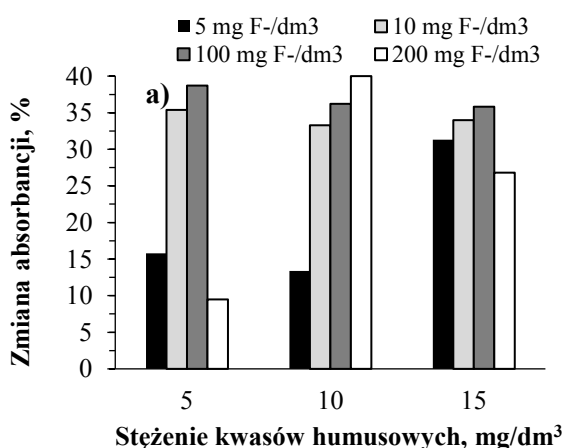
Podobnie jak w przypadku poprzednich procesów zaobserwowano, iż barwa i absorbancja uległy obniżeniu (rozdz. 6.2.3.5.). Początkowa barwa oczyszczanych roztworów wynosiła w granicach  $25, 50$  i  $75 \text{ mg Pt}/\text{dm}^3$ , odpowiednio dla zawartości KH na poziomie  $5, 10$  i  $15 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Zmianę barwy i absorbancji podczas elektrodializy trójskładnikowych roztworów zawierających fluorki ( $5, 10, 100, 200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ), chlorek sodu ( $0,5$  i  $1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$ ) oraz kwasy humusowe ( $5, 10, 15 \text{ mg KH}/\text{dm}^3$ ) przedstawiono na rys. 113–116.



**Rys. 113.** Zmiana barwy w zależności od początkowego stężenia fluorków i stężenia kwasów humusowych a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>

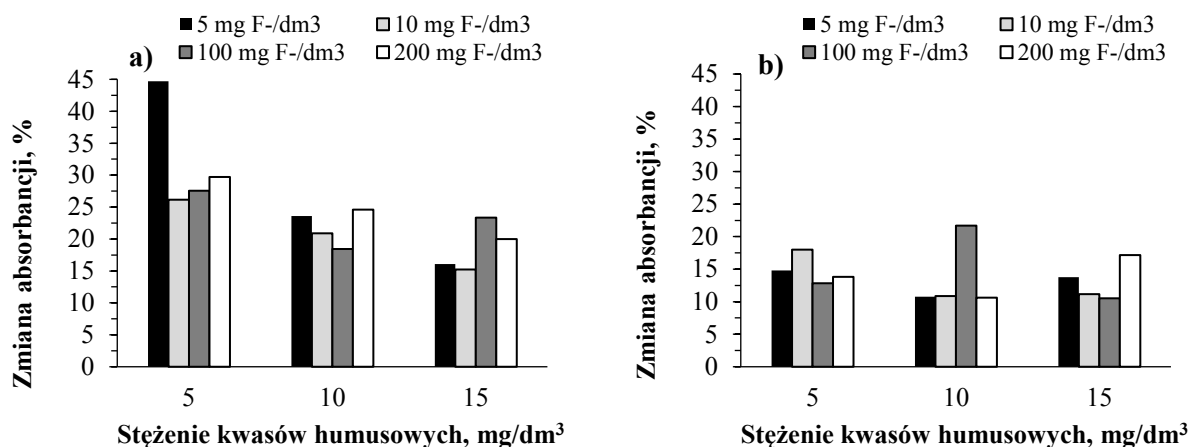


**Rys. 114.** Zmiana barwy w zależności od początkowego stężenia fluorków i stężenia kwasów humusowych a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>



**Rys. 115.** Zmiana absorbancji w zależności od początkowego stężenia fluorków i stężenia kwasów humusowych a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>





**Rys. 116.** Zmiana absorbancji w zależności od początkowego stężenia fluorków i stężenia kwasów humusowych a) membrany PC-SA b) membrany PC-MVA; gęstość prądowa 1,72 mA/cm<sup>2</sup>, C<sub>0</sub> = 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>

W trakcie badań z roztworami zawierającymi 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup> (rys. 113 i 115) i 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> barwa została obniżona o 3,3–14,1% i 14,5–30,1 %, odpowiednio z membranami PC-MVA i PC-SA. Absorbancja uległa zmianie maksymalnie o 11,1% i 31,3%, kiedy pracowano odpowiednio z membranami PC-MVA i PC-SA. W obecności 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> barwa i absorbancja uległa obniżeniu maksymalnie o 8,7% i o 10,4% w procesie z membranami PC-MVA. Natomiast dla membran PC-SA wartości te sięgały odpowiednio 36,8% i 35,4%. Podczas doświadczeń z roztworami o stężeniu 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> barwa uległa obniżeniu maksymalnie o 20,3%, kiedy zastosowano membrany PC-MVA. W trakcie badań z membranami PC-SA wartość ta była wyższa i wynosiła do 41,7%. Jednocześnie absorbancja uległa obniżeniu o 13,8–17,4% (membrany PC-MVA) i 35,8–38,7% (membrany PC-SA). Barwa i absorbancja uległy również zmianie w trakcie badań z roztworami o zawartości 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Podczas doświadczeń z membranami PC-SA barwa i absorbancja uległy obniżeniu maksymalnie o 49,6% i 40,0%. Dla membran PC-MVA wartości te były niższe i maksymalnie osiągnęły 18,9% i 14,2%.

Obniżenie barwy i absorbancji również wystąpiło w badaniach z 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> (rys. 114 i 116). W trakcie doświadczeń z roztworami o stężeniu 5 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> stwierdzono obniżenie barwy maksymalnie o 15,5% z zastosowaniem membran PC-MVA i o 31,4% w procesie z membranami PC-SA. Absorbancja maksymalnie uległa zmianie o 14,8% (w trakcie badań z membranami PC-MVA) i do 44,7% (z membranami PC-SA). W obecności 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> barwa i absorbancja uległy zmniejszeniu odpowiednio o 19,7% i 18,0%, kiedy prowadzono proces z membranami PC-MVA. W przypadku membran PC-SA zmiany wartości barwy i absorbancji były większe. Barwa uległa obniżeniu maksymalnie o 30,5%, natomiast absorbancja do 26,2%. Po podwyższeniu stężenia fluorków do 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> barwa zmniejszyła się maksymalnie o 20,4%, kiedy pracowano z membranami PC-MVA i o 1,0–31,0%, kiedy prowadzono badania z membranami PC-SA. Jednocześnie odnotowano spadek absorbancji maksymalnie o 21,7% (dla membran PC-SA) i do 23,3% (w procesie z membranami PC-MVA). W obecności 200 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> stopień obniżenia barwy wynosił maksymalnie 30,2% i 22,8%, odpowiednio dla membran PC-SA i PC-MVA. Zmiana

absorbancji osiągała maksymalnie 29,7 i 17,2%, odpowiednio w procesie z membranami PC-SA i z membranami PC-MVA.

Uzyskane wyniki ponownie wykazały, że doszło do odkładania się materii organicznej na powierzchni lub w strukturze membran w trakcie procesu. Membrany monoanionoselektywne okazały się zdecydowanie mniej podatne na zjawisko *foulingu* w porównaniu z konwencjonalnymi membranami anionowymiennymi. Zaobserwowano również, że zwiększenie ilości jonów fluorkowych w roztworze prowadziło do nasilenia się depozycji KH na/w membranach (doszło do utworzenia większej ilości związków kompleksowych). Jednocześnie w większości doświadczeń zwiększenie stężenia soli mineralnej w oczyszczanych roztworach prowadziło do nasilenia zjawiska *foulingu*. Zatem ponownie zaobserwowano wpływ zwiększenia siły jonowej na deponowanie materii organicznej (wyjaśnienie tego zjawiska zamieszczono w rozdz. 6.2.3.5.). Wykazano, że większa ilość KH była deponowana, kiedy w skład koncentratu wchodziły zarówno jony fluorkowe, jak i chlorkowe.

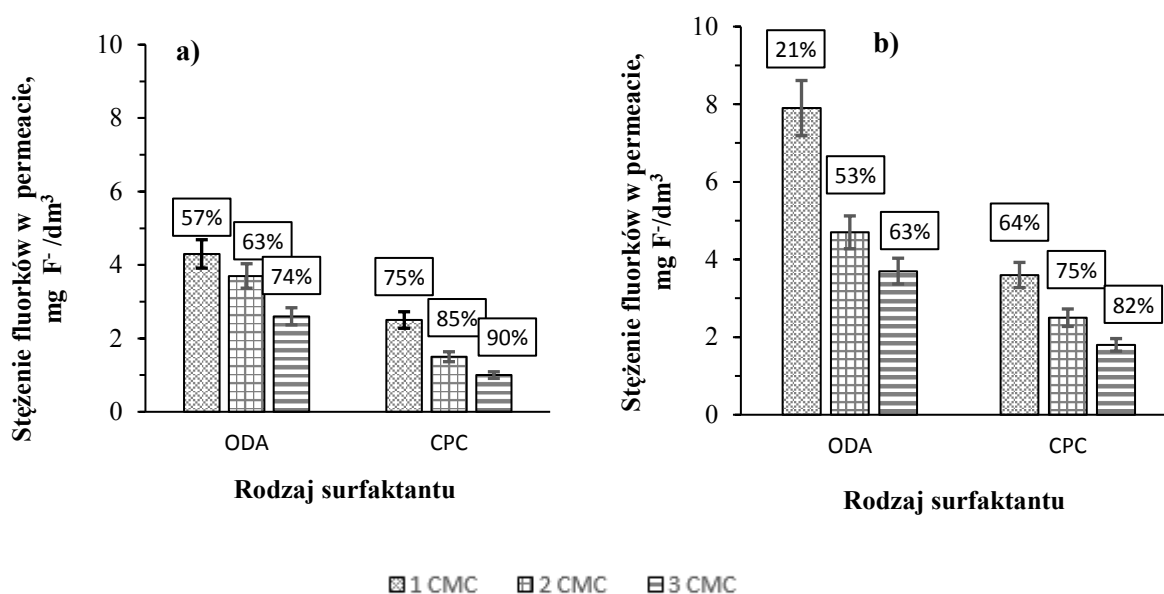
### 6.3. Usuwanie fluorków w procesie ultrafiltracji micelarnej (MEUF)

Przeprowadzono badania dotyczące oceny przydatności procesu MEUF do usuwania fluorków z roztworów wodnych. W procesie wykorzystano dwie membrany polimerowe, a w charakterze surfaktantów zastosowano octan oktadecyloaminy (ODA) i chlorek cetylopirydyniowy CPC. W pierwszym etapie oceniono wpływ stężenia surfaktantu i rodzaju membrany na skuteczność usuwania fluorków. W drugim etapie sprawdzono, w jaki sposób obecność elektrolitu wpływa na przebieg procesu.

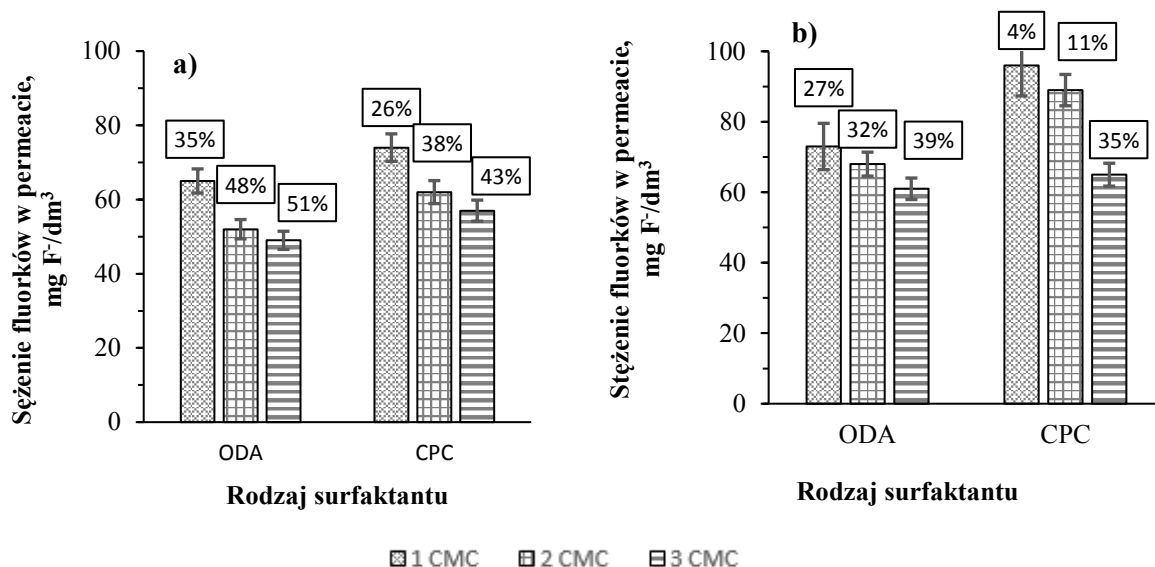
#### 6.3.1. Usuwanie fluorków w procesie ultrafiltracji micelarnej MEUF z roztworów nie zawierających soli mineralnej

##### 6.3.1.1. Wpływ rodzaju surfaktantu i jego stężenia na skuteczność usuwania jonów fluorkowych

Wpływ rodzaju membrany, początkowego stężenia fluorków 10 i 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, rodzaju oraz stężenia surfaktantu (1 CMC, 2 CMC, 3 CMC) na skuteczność usuwania fluorków przedstawiono na rys. 117 i 118.



Rys. 117. Wpływ rodzaju surfaktantu i jego stężenia na skuteczność usuwania fluorków, C<sub>0</sub> = 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, Δp = 0,2 MPa, a) membrana PES4 b) membrana CEL5, słupki błędów ±9%



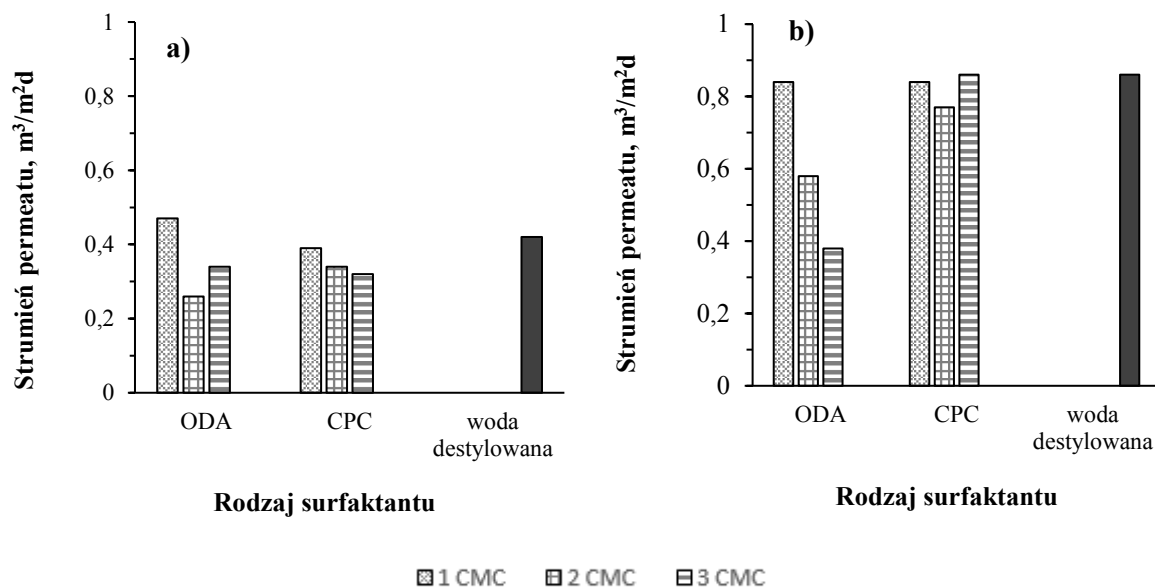
**Rys. 118.** Wpływ rodzaju surfaktantu i jego stężenia na skuteczność usuwania fluorków,  $C_0 = 100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ,  $\Delta p = 0,2 \text{ MPa}$ , a) membrana PES4 b) membrana CEL5, słupki błędów  $\pm 9\%$

Zaobserwowano, że skuteczność eliminacji jonów fluorkowych wzrastała wraz ze zwiększaniem stężenia surfaktantów. Membrana PES4 pozwoliła obniżyć stężenie fluorków z  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  do  $2,6 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  i  $1 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ , odpowiednio dla surfaktantów ODA i CPC. Dla membrany CEL5 uzyskano niższą retencję fluorków, która wynosiła 21–63% (w procesie z ODA) i 64–82% (w procesie z CPC). Po zwiększeniu stężenia jonów  $\text{F}^-$  do  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  wartość retencji znacznie obniżyła się (rys. 118). Z wykorzystaniem ODA wynosiła maksymalnie do 51% (membrana PES4) i do 39% (membrana CEL5). Było to równoznaczne ze stężeniem fluorków w permeacie, odpowiednio na poziomie  $49 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  i  $61 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . W procesie z chlorkiem cetylopirydynowym najniższa osiągnięta zawartość fluorków w permeacie wynosiła  $57 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  (membrana PES4) i  $65 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  (membrana CEL5).

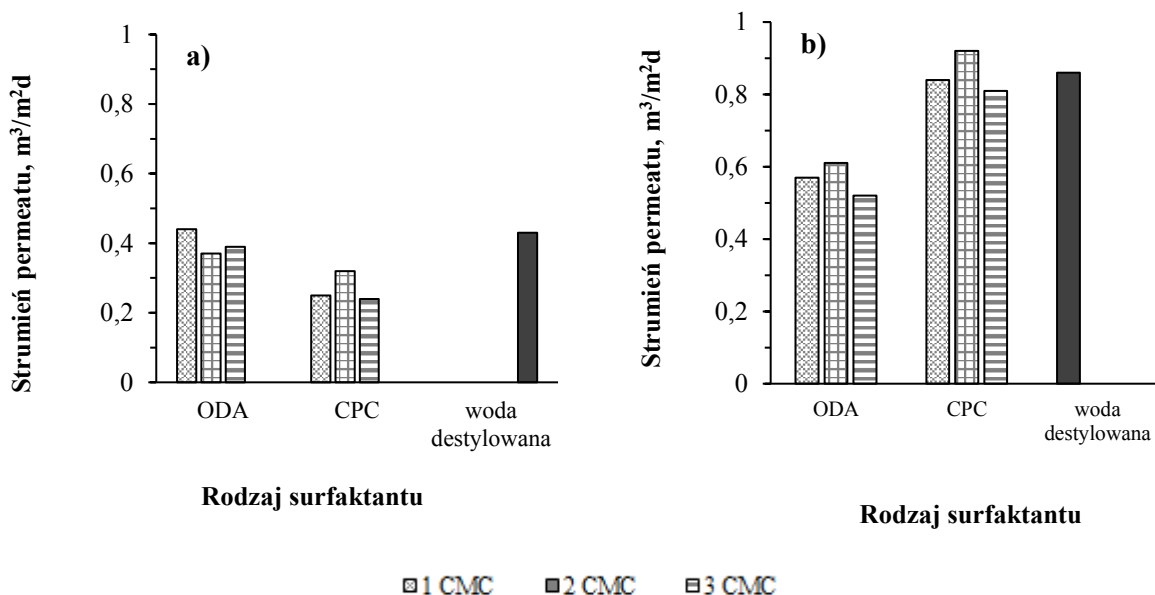
W przypadku niskiej początkowej zawartości fluorków ( $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ) obniżono stężenie jonów  $\text{F}^-$  poniżej dopuszczalnej wartości  $1,5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . Przy wyższych stężeniach surfaktantów powstaje większa ilość miceli, co pozwala na usunięcie większej ilości jonów  $\text{F}^-$ . Stąd zwiększenie stężenia SPC prowadziło do podwyższenia stopnia retencji fluorków. Wykazano, że membrana PES4 charakteryzowała się lepszymi właściwościami separacyjnymi niż membrana CEL5. Prawdopodobnie wynikało to z mniejszej wartości *cut-off* membrany PES4 w stosunku do membrany CEL5. Należy też pamiętać, że podczas procesu MEUF na powierzchni membrany tworzy się warstwa żelowa tzw. „druga membrana” [144]. Można spodziewać się, że im wyższe będzie stężenie SPC w separowanym roztworze, tym grubość tej warstwy będzie większa. Prowadzi to do pogorszenia przepuszczalności membrany, ale jednocześnie do zwiększenia skuteczności usuwania fluorków.

### 6.3.1.2. Wydajność hydrauliczna membran i podatność na blokowanie

Parametrem określającym wydajność hydrauliczną membran jest strumień permeatu ( $J$ ). Zaobserwowano, że czynnikami mającymi wpływ na strumień permeatu były: rodzaj membrany, stężenie oraz rodzaj surfaktantu. Wartość strumienia permeatu otrzymane podczas procesu MEUF roztworu fluorków ( $10$  i  $100$  mg  $F^-/dm^3$ ) dla membrany PES4 i CEL5 przedstawiono na rys. 119 i 120.



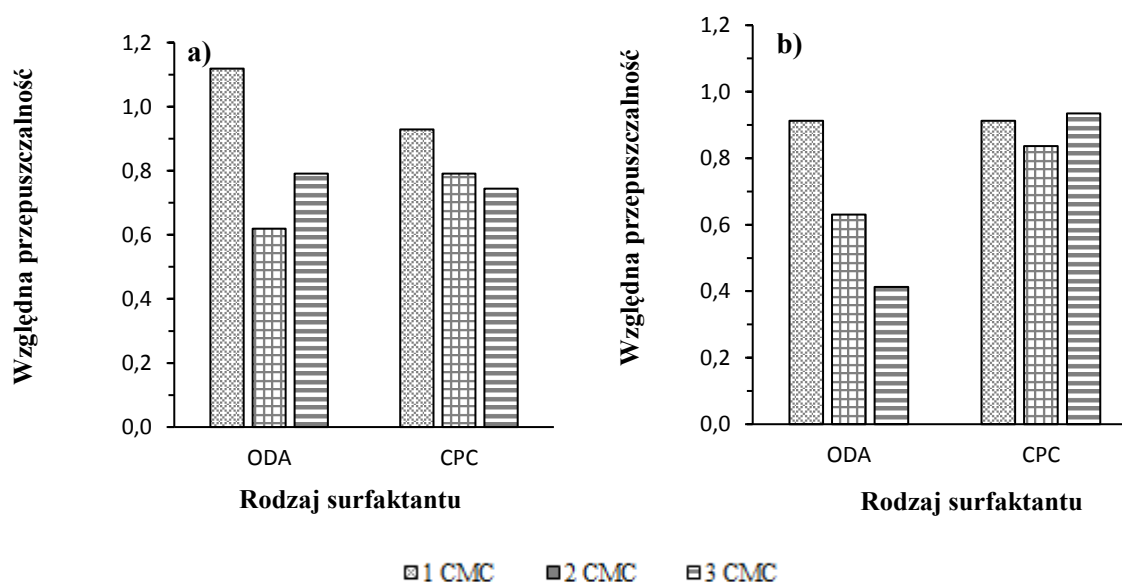
**Rys. 119.** Wpływ rodzaju surfaktantu i jego stężenia na strumień permeatu,  $C_0 = 10$  mg  $F^-/dm^3$ ,  $\Delta p = 0,2$  MPa, a) membrana PES4 b) membrana CEL5



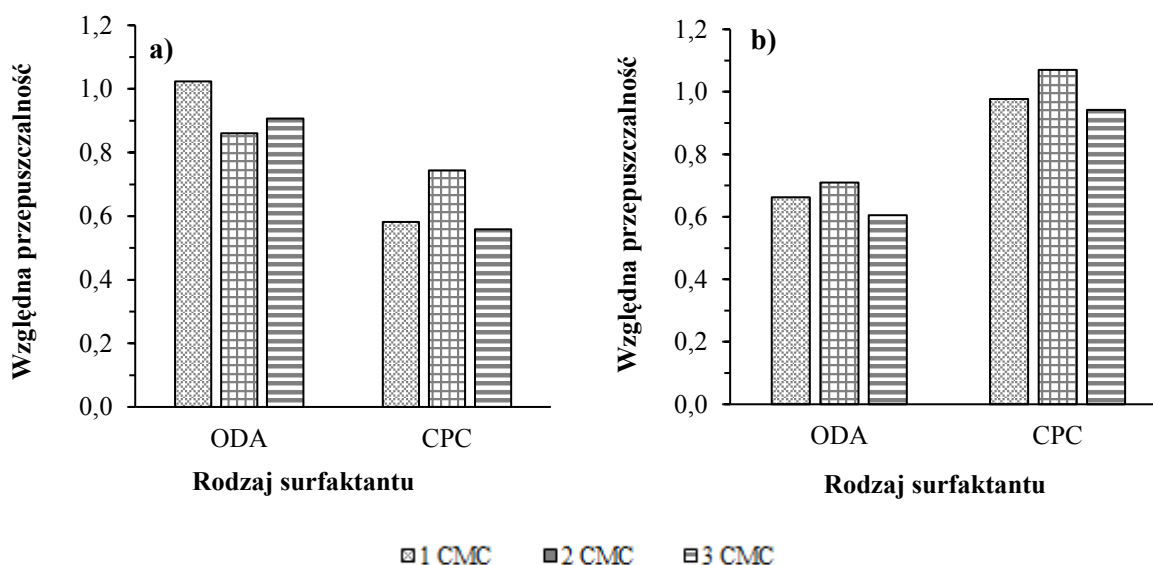
**Rys. 120.** Wpływ rodzaju surfaktantu i jego stężenia na strumień permeatu,  $C_0 = 100$  mg  $F^-/dm^3$ ,  $\Delta p = 0,2$  MPa, a) membrana PES4 b) membrana CEL5

W pierwszym etapie ustalono strumień permeatu dla wody destylowanej, który wynosił  $0,43 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  dla membrany PES4 i  $0,86 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  dla membrany CEL5. W trakcie badań z roztworami o stężeniu  $10 \text{ mg F}/\text{dm}^3$  i membraną PES4 strumień permeatu wynosił  $0,26\text{--}0,47 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  w badaniach z ODA. Najniższą przepuszczalność zaobserwowano przy stężeniu SPC równym 2 CMC. Podczas testów z CPC wartość strumienia wynosiła do  $0,39 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  i zaobserwowano, że wydajność hydrauliczna membrany malała wraz ze zwiększaniem stężenia surfaktantu. Dla roztworów o stężeniu  $100 \text{ mg F}/\text{dm}^3$  i membrany PES4 strumień permeatu miał wartość  $0,37\text{--}0,44 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  w trakcie badań z ODA i  $0,24\text{--}0,32 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  w procesie MEUF z CPC. W trakcie badań z ODA strumień permeatu obniżył się w największym stopniu przy stężeniu surfaktantu równym 3 CMC. Dla testów z roztworami fluorków ( $100 \text{ mg F}/\text{dm}^3$ ) zawierającymi CPC najniższą wartość strumienia permeatu zaobserwowano przy stężeniu SPC równym 2 CMC (rys. 120). Membrana celulozowa (CEL5) charakteryzowała się prawie dwukrotnie większą przepuszczalnością w stosunku do membrany z polieterosulfonu (PES4). Dla roztworów o stężeniu  $10 \text{ mg F}/\text{dm}^3$  strumień permeatu wynosił do  $0,84 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  (badania z ODA). Właściwości transportowe membrany stopniowo pogarszały się ze wzrostem stężenia surfaktantu. Dla testów MEUF z wykorzystaniem CPC i membraną celulozową wartość strumienia permeatu wahała się od  $0,77$  do  $0,86 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ . Najniższą przepuszczalność stwierdzono przy stężeniu CPC równym 2 CMC. W procesie z roztworami o stężeniu  $100 \text{ mg F}/\text{dm}^3$  (membrana CEL5) strumień permeatu wynosił do  $0,61 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  i  $0,92 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ , odpowiednio w badaniach z CPC i ODA. W obu przypadkach najniższą wartość strumienia permeatu wykazano przy stężeniu surfaktantu wynoszącym 3 CMC.

Parametrem pozwalającym określić podatność membran na blokowanie jest względna przepuszczalność ( $J/J_0$ ) (rozd. 5.2.4.) . Wartości tego parametru przedstawiono na rys. 121 i 122.



**Rys. 121.** Wpływ rodzaju surfaktantu i jego stężenia na względną przepuszczalność,  $C_0 = 10 \text{ mg F}/\text{dm}^3$ ,  $\Delta p = 0,2 \text{ MPa}$ , a) membrana PES4 b) membrana CEL5



**Rys. 122.** Wpływ rodzaju surfaktantu i jego stężenia na względną przepuszczalność,  $C_0 = 100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ,  $\Delta p = 0,2 \text{ MPa}$ , a) membrana PES4 b) membrana CEL5

Względna przepuszczalność membrany PES4 w trakcie badań z roztworami o stężeniu  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  wahała się od 0,62 do 1,12 i od 0,74 do 0,93, odpowiednio dla ODA i CPC. W obecności  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  względna przepuszczalność była równa 0,86–1,02 (badania z ODA) i 0,56–0,74 (badania z CPC). Membrana celulozowa wykazywała większą podatność na blokowanie w obecności ODA, niż w obecności CPC. W trakcie badań z roztworami zawierającymi  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  względna przepuszczalność membrany celulozowej była równa 0,41–0,91 (kiedy w charakterze surfaktantu wykorzystano ODA). Dla testów z roztworami fluorków ( $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ) zawierającymi CPC względna przepuszczalność wynosiła do 0,93. Po podwyższeniu stężenia jonów  $\text{F}^-$  do  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  najwyższa względna przepuszczalność membrany CEL5 w obecności octanu oktadecyloaminy wynosiła 0,66. W badaniach z CPC zaobserwowano, że membrana była mniej podatna na blokowanie. Względna przepuszczalność w tym wypadku osiągała 1, a nawet powyżej 1.

Większą wydajnością hydrauliczną cechowała się membrana celulozowa (o większej hydrofilowości). Wykazywała ona większą względną przepuszczalność, co oznacza, że była mniej podatna na blokowanie. Membrana polieterosulfonowa cechowała się mniejszą hydrofilowością. W efekcie była bardziej narażona na blokowanie. Ponadto, można przypuszczać, iż membrana PES4 o mniejszej granicznej rozdzielczości niż membrana CEL5, łatwiej ulegała blokowaniu obecnymi w separowanym roztworze monomerami surfaktantu. W kilku przypadkach zaobserwowano, że względna przepuszczalność membrany przekroczyła wartość 1,0. Świadczy to o tym, że zdeponowane na powierzchni membrany surfaktanty doprowadziły do jej hydrofilizacji [75]. Wpływało to na polepszenie jej właściwości transportowych.

## 6.3.2. Usuwanie fluorków w procesie MEUF w obecności soli mineralnej

### 6.3.2.1. Wyznaczenie wartości CMC w obecności chlorku sodu

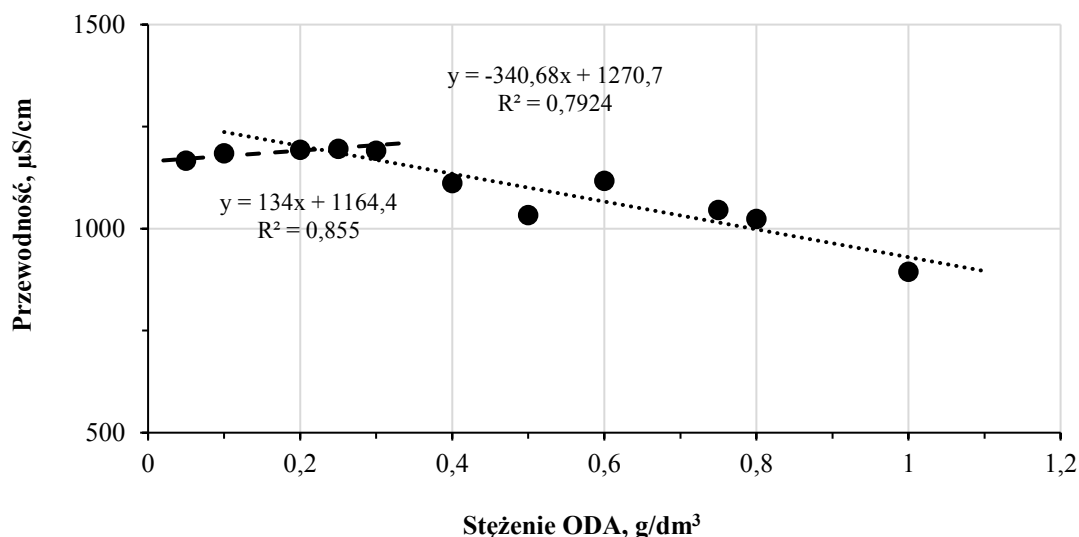
Ze względu na wpływ soli mineralnej na wartość CMC, wyznaczono konduktometrycznie wartość krytycznego stężenia micelizacji w obecności chlorku sodu (0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>). Wyniki zestawiono w Tabeli 16.

Tabela 16. Wpływ siły jonowej roztworu na wartość CMC

Skład roztworu	CMC <sup>1</sup> , g/dm <sup>3</sup>	
	CPC	ODA
CMC (zgodnie z danymi literaturowymi)	0,3222	0,2966
woda destylowana + SPC	0,3323	0,2946
10 mg F <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	0,3189	0,2626
10 mg F <sup>-</sup> / dm <sup>3</sup> + 0,5 g NaCl/ dm <sup>3</sup>	0,1980	0,2239
10 mg F <sup>-</sup> / dm <sup>3</sup> + 1 g NaCl/ dm <sup>3</sup>	0,1023	0,2045
100 mg F <sup>-</sup> / dm <sup>3</sup>	0,2591	0,2479
100 mg F <sup>-</sup> / dm <sup>3</sup> + 0,5 g NaCl/ dm <sup>3</sup>	0,1547	0,1950
100 mg F <sup>-</sup> / dm <sup>3</sup> + 1 g NaCl/ dm <sup>3</sup>	0,1491	0,1678

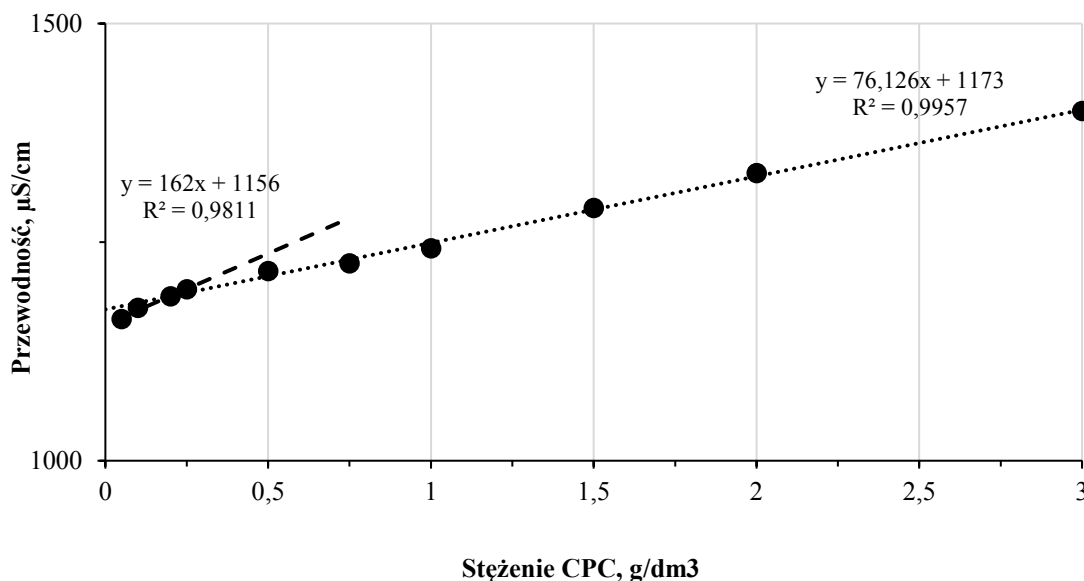
<sup>1</sup> wyznaczone w temperaturze pokojowej ( $\pm 25$  °C)

Na rys. 123 i 124 przedstawiono przykładowe wykresy na podstawie których oszacowano wartość CMC surfaktantów w obecności soli mineralnej.



Rys. 123. Wyznaczenie CMC ODA metodą konduktometryczną dla roztworów zawierających 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> + 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>





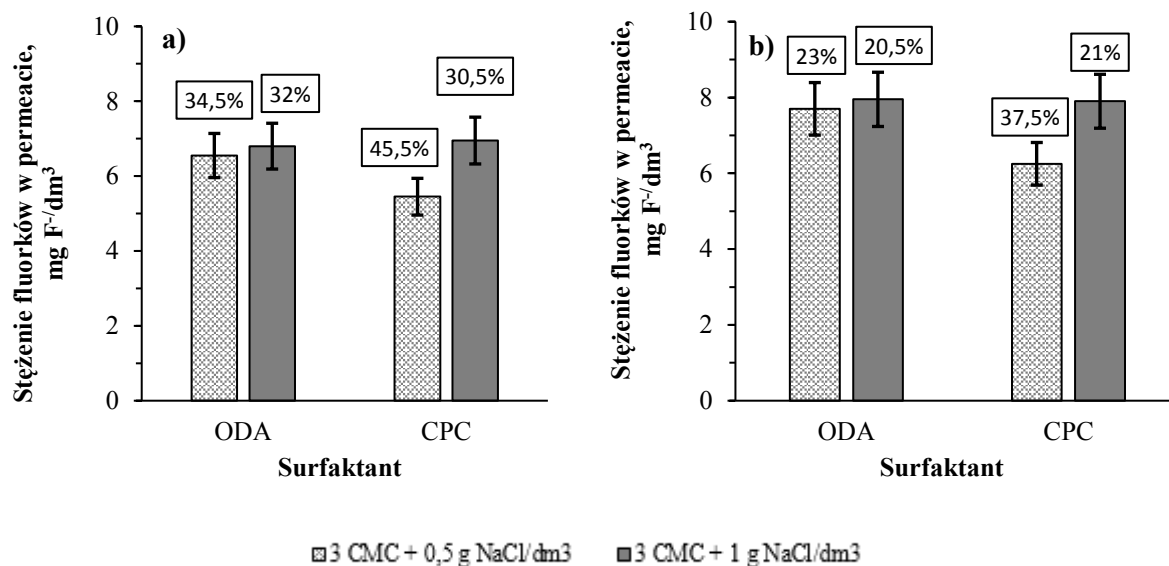
**Rys. 124.** Wyznaczenie CMC CPC metodą konduktometryczną dla roztworów zawierających 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> + 0,5 g NaCl/dm<sup>3</sup>

Temperatura badanych roztworów wynosiła  $\pm 25^{\circ}\text{C}$ . W pierwszym etapie wyznaczono wartość CMC dla ODA i CPC bez zawartości soli mineralnej, które wynosiły odpowiednio 0,3323 i 0,2946 g/dm<sup>3</sup>, co jest porównywalne z wartościami literaturowymi (odpowiednio 0,3222 i 0,2966 g/dm<sup>3</sup>). Zaobserwowano, że obecność NaCl prowadziła do zmniejszenia wartości CMC. Stopień obniżenia krytycznego stężenia micelizacji wzrastał wraz ze zwiększaniem siły jonowej roztworu. Dla najsilniej stężonych roztworów (100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> + 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>) CMC obniżono do 0,1678 g/dm<sup>3</sup> i 0,1491 g/dm<sup>3</sup>, odpowiednio dla ODA i CPC. Oznacza to, że wartość CMC została obniżona o około 1–54% w przypadku CPC i o 10–43% w przypadku ODA.

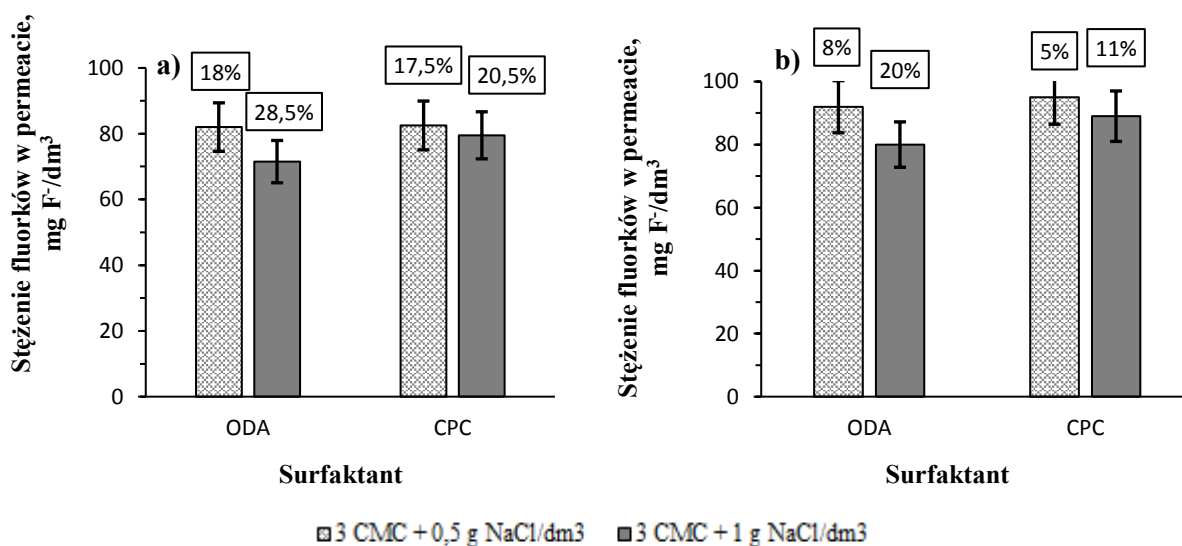
W przypadku surfaktantów jonowych obecność elektrolitu prowadzi do obniżenia wartości CMC [80]. W obecności soli mineralnej intensywność odpychania elektrostatycznego pomiędzy polarnymi grupami (głowami SPC) jest znacząco obniżana. W efekcie micelle mogą być formowane znacznie łatwiej przy niższych stężeniach surfaktantów. Ponadto, surfaktanty stają się bardziej hydrofobowe niż ma to miejsce w przypadku roztworów bez obecności elektrolitów. Zwiększenie hydrofobowego charakteru surfaktantu prowadzi do zwiększenia liczby agregacji [72]. Dodatkowo stopień wiązania przeciwjonów przez micelle wzrasta wraz ze zwiększeniem wartości ładunku jonu i maleje ze wzrostem promienia hydratacji [80].

### 6.3.2.2. Wpływ obecności soli mineralnej na skuteczność usuwania jonów fluorkowych

W kolejnym etapie przeprowadzono badania nad usuwaniem jonów  $F^-$  z roztworów zawierających chlorek sodu. Stopień retencji jonów fluorkowych dla membrany PES4 i CEL5 w zależności od stężenia NaCl i rodzaju surfaktantu przedstawiono na rys. 125 ( $10 \text{ mg } F^-/\text{dm}^3$ ) i rys. 126 ( $100 \text{ mg } F^-/\text{dm}^3$ ).



**Rys. 125.** Wpływ zawartości soli mineralnej, rodzaju membrany i surfaktantu na stężenie fluorków w permeacie i efektywność ich usuwania,  $C_0 = 10 \text{ mg } F^-/\text{dm}^3 + \text{NaCl}$ ,  $\Delta p = 0,2 \text{ MPa}$ , a) membrana PES4 b) membrana CEL5; słupki błędów  $\pm 9\%$



**Rys. 126.** Wpływ zawartości soli mineralnej, rodzaju membrany i surfaktantu na stężenie fluorków w permeacie i efektywność ich usuwania,  $C_0 = 100 \text{ mg } F^-/\text{dm}^3 + \text{NaCl}$ ,  $\Delta p = 0,2 \text{ MPa}$ , a) membrana PES4 b) membrana CEL5; słupki błędów  $\pm 9\%$

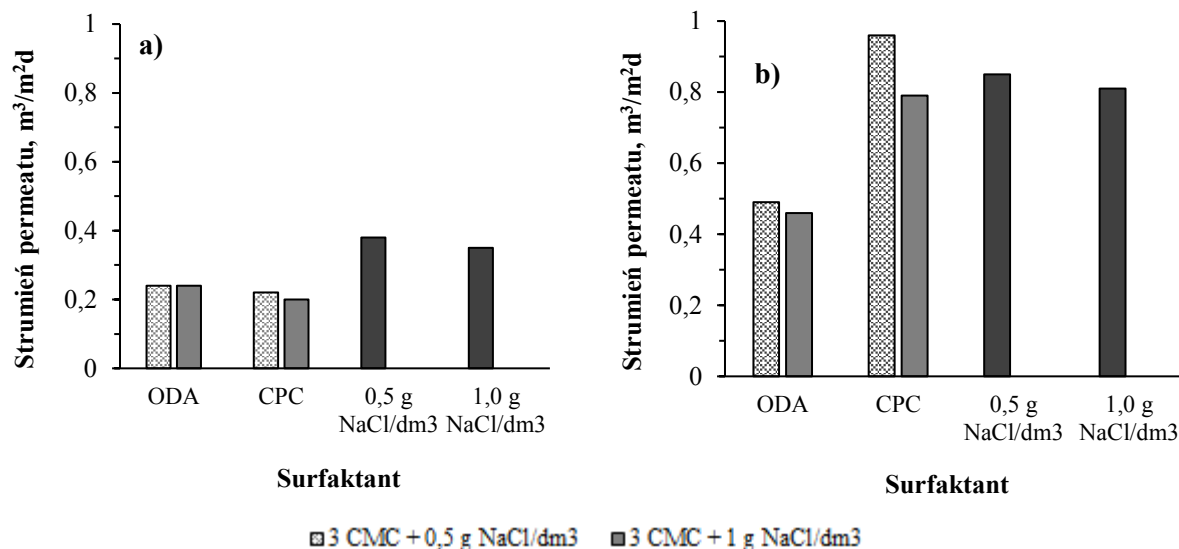
Retencja fluorków w trakcie badań z roztworami o stężeniu  $10 \text{ mg } F^-/\text{dm}^3$ ,  $0,5 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$

oraz 3 CMC ODA wynosiła 34,5 i 23%, odpowiednio dla membrany PES4 i CEL5 (rys. 125). Było to jednoznaczne ze stężeniem jonów  $F^-$  na poziomie 6,55 i 7,7 mg  $F^-/dm^3$ . W obecności 1 g  $NaCl/dm^3$  usunięto do 32% (membrana PES4) i do 20,5% (membrana CEL5) fluorków. W trakcie badań z CPC i membraną PES4 zawartość fluorków została obniżona z 10 mg  $F^-/dm^3$  do maksymalnie 5,45 mg  $F^-/dm^3$ . Podczas badań z membraną CEL5 i roztworem o stężeniu 10 mg  $F^-/dm^3$  wyeliminowano do 37% fluorków w procesie z chlorkiem cetylopirydyniowym. Po zwiększeniu zawartości jonów  $F^-$  do 100 mg  $F^-/dm^3$  zaobserwowano znaczne obniżenie skuteczności procesu (rys.126). W trakcie badań z membraną PES4 i ODA, stopień zatrzymania  $F^-$  wynosił do 25%, zaś z wykorzystaniem CPC do 20,5% (rys. 126). Zwiększenie zawartości soli mineralnej w oczyszczanych roztworach prowadziło do obniżenia stopnia retencji fluorków. Ponownie membrana celulozowa charakteryzowała się gorszymi właściwościami separacyjnymi (rozdział 6.3.1.1.). W trakcie badań z ODA zawartość fluorków w permeacie w najlepszym wypadku obniżono ze 100 do 80 mg  $F^-/dm^3$  (rys. 126b). W badaniach z CPC wartość retencji była mniejsza i najniższe uzyskane stężenie jonów  $F^-$  w permeacie było równe 89 mg  $F^-/dm^3$ . Podobnie, jak w przypadku badań z membraną PES4, zwiększenie siły jonowej roztworu prowadziło do obniżenia skuteczności usuwania fluorków.

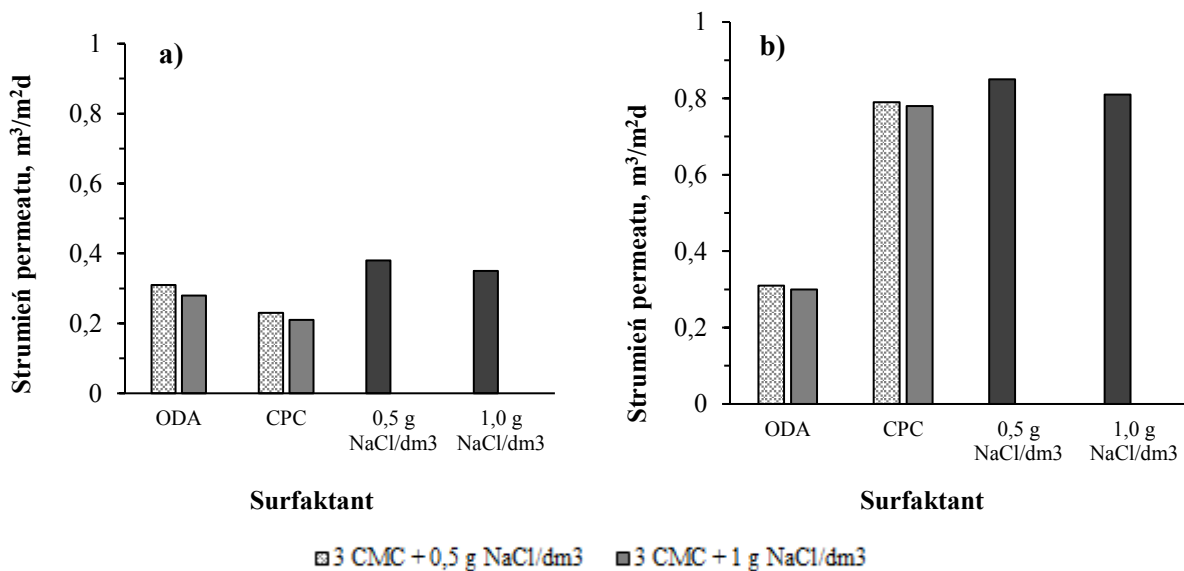
Zaobserwowano znaczne pogorszenie jakości permeatu w przypadku roztworów zawierających chlorek sodu (w stosunku do jakości permeatu otrzymanego w procesie MEUF roztworów bez dodatku  $NaCl$ ). W żadnej serii badań nie obniżono zawartości fluorków poniżej dopuszczalnej normy 1,5 mg  $F^-/dm^3$ . Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że proces jest nieodpowiedni do usuwania fluorków z silnie stężonych roztworów. Wykazano, że podobnie, jak w przypadku roztworów nie zawierających  $NaCl$ , lepszymi właściwościami charakteryzowała się membrana PES4. Jedną z możliwych przyczyn negatywnego wpływu  $NaCl$  na wartość retencji jest konkurencyjność jonów  $Cl^-$  wobec jonów  $F^-$ . W efekcie przyłączania jonów  $Cl^-$  do miceli maleje ilość dostępnych miejsc wiążących dla jonów fluorkowych. Chen i in. [145] wykazali, że powinowactwo jonów  $F^-$  do miceli CPC jest mniejsze niż jonów  $Cl^-$ . Po dodaniu soli mineralnej dochodziło do kompresji podwójnej warstwy otaczającej micel. W efekcie zmniejszał się potencjał elektryczny. Obniżenie potencjału elektrycznego prowadziło do obniżenia wartości siły napędowej do adsorpcji anionów na powierzchni micel [146].

### 6.3.2.3. Wydajność hydrauliczna i podatność na blokowanie.

Na rys. 127 i rys. 128 przedstawiono wyznaczone wartości strumienia permeatu dla membran PES4 i CEL5 podczas procesu MEUF roztworów fluorków ( $10$  i  $100$  mg  $F^-/dm^3$ ) z dodatkiem NaCl ( $0,5$  i  $1$  g  $NaCl/dm^3$ ).



Rys. 127. Wpływ zawartości soli mineralnej, rodzaju membrany i surfaktantu na wielkość strumienia permeatu,  $C_0 = 10$  mg  $F^-/dm^3 + NaCl$ ,  $\Delta p = 0,2$  MPa, a) membrana PES4, b) membrana CEL5

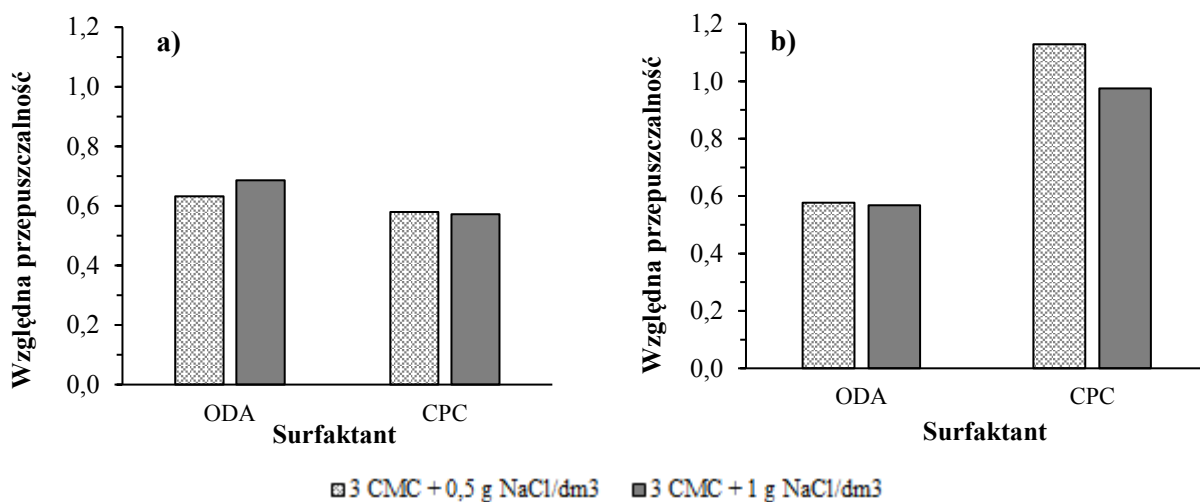


Rys. 128. Wpływ zawartości soli mineralnej, rodzaju membrany i surfaktantu na wielkość strumienia permeatu,  $C_0 = 100$  mg  $F^-/dm^3 + NaCl$ ,  $\Delta p = 0,2$  MPa a) membrana PES4 b) membrana CEL5

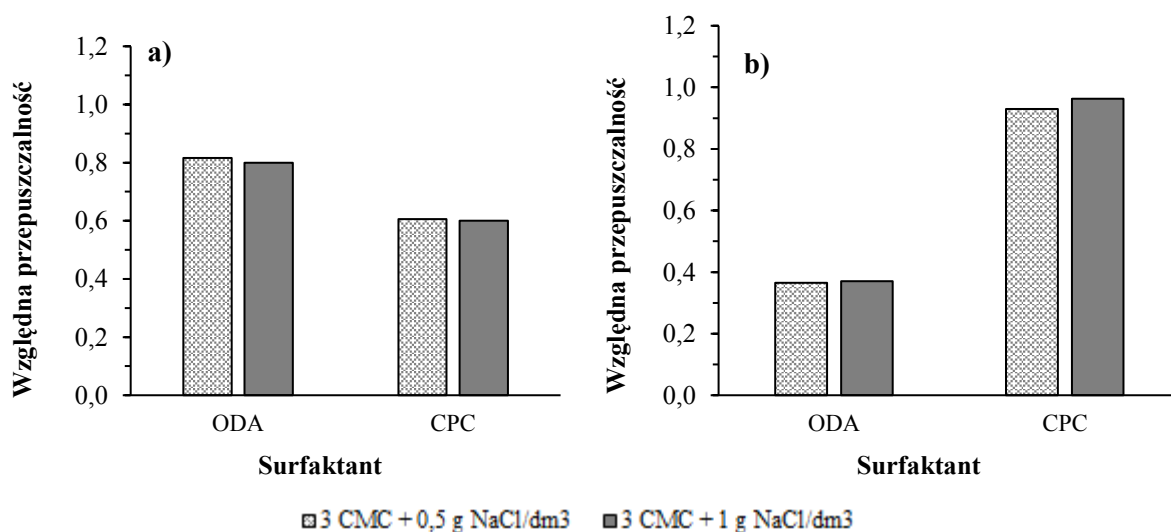
Strumień permeatu dla roztworu  $0,5$  g  $NaCl/dm^3$  był równy  $0,38$   $m^3/m^2d$  i  $0,85$   $m^3/m^2d$ , odpowiednio dla membrany PES4 i CEL5. Dla roztworów zawierających  $1$  g  $NaCl/dm^3$  wartość strumienia wynosiła  $0,81$   $m^3/m^2d$  dla membrany CEL5 i  $0,35$   $m^3/m^2d$  dla membrany PES4. Podobnie, jak w trakcie doświadczeń badających wpływ stężenia surfaktantu na przebieg

procesu MEUF (rozdz. 6.3.) zaobserwowano niższy strumień permeatu dla membrany polietersulfonowej. Podczas badań z roztworami o zawartości  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  strumień permeatu wynosił  $0,24 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  i do  $0,22 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ , odpowiednio w obecności ODA i CPC (rys. 127). W obu przypadkach stężenie elektrolitu miało nieznaczny wpływ na wartość strumienia. Dla serii badań z membraną CEL5 z roztworami o stężeniu  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  strumień permeatu wynosił do  $0,49 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  (badania z ODA) i do  $0,79 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  (badania z CPC). Niezależnie od rodzaju surfaktantu wzrost stężenia soli mineralnej prowadził do obniżenia przepuszczalności membrany. W obecności  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  i ODA maksymalna uzyskana wartość strumienia permeatu wynosiła  $0,31 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  dla obu membran (rys. 128). W trakcie badań z CPC i  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  przepuszczalność membrany PES4 była równa  $0,20\text{--}0,22 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ . W przypadku membrany CEL5 przepuszczalność była wyższa i wynosiła do  $0,96 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ . Niezależnie od typu membrany, strumień permeatu podczas badań z roztworem  $1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$  był niższy niż w badaniach z  $0,5 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$  i bez obecności elektrolitu.

Na rys. 129 i rys. 130 przedstawiono wartość względnej przepuszczalności membran.



**Rys. 129.** Wpływ zawartości soli mineralnej, rodzaju membrany i surfaktantu na względną przepuszczalność,  $C_0 = 10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3 + \text{NaCl}$ ,  $\Delta p = 0,2 \text{ MPa}$ , a) membrana PES4 b) membrana CEL5



**Rys. 130.** Wpływ zawartości soli mineralnej, rodzaju membrany i surfaktantu na względną przepuszczalność,  $C_0 = 100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3 + \text{NaCl}$ ,  $\Delta p = 0,2 \text{ MPa}$ , a) membrana PES4 b) membrana CEL5

W trakcie serii badań uwzględniających wpływ NaCl na przebieg MEUF określono podatność membran na blokowanie wobec strumienia uzyskanego dla roztworu NaCl (0,5 i 1,0 g NaCl/dm<sup>3</sup>). W obecności 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> względna przepuszczalność membrany PES4 wynosiła do 0,69 i 0,58, odpowiednio dla ODA i CPC. Membrana celulozowa w trakcie badań roztworem 10 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> charakteryzowała się względną przepuszczalnością równą 0,63–0,69 (badania z ODA) i 0,79–1,12 (badania z CPC). W trakcie eksperymentów z roztworami o stężeniu 100 mg F<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> względna przepuszczalność membrany polietersulfonowej maksymalnie wynosiła 0,72 (badania z ODA) i 0,53 (badania z CPC). W przypadku membrany CEL5 parametr ten był równy 0,35–0,36 i 0,91–0,92, odpowiednio dla ODA i CPC.

Podobnie, jak w przypadku procesu MEUF roztworu fluorków bez dodatku soli mineralnej (NaCl), mniejszy strumień permeatu osiągnięto w trakcie doświadczeń z membraną PES4. Spadek wartości strumienia permeatu w trakcie badań z ODA był około 20–40% większy niż w przypadku roztworów zawierających wyłącznie fluorki. Prawdopodobnym wyjaśnieniem tego zjawiska był fakt, że ODA charakteryzują się słabą rozpuszczalnością w wodzie. Jego roztwory cechowały się również większą lepkością niż roztwory CPC [147]. Wzrost zawartości soli prowadził do spadku strumienia permeatu. W niektórych przypadkach przepuszczalność membran była dwukrotnie mniejsza w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla roztworów 0,5 i 1 g NaCl/dm<sup>3</sup>. Negatywny wpływ obecności chlorku sodu na wartość strumienia permeatu może być rezultatem osłabienia oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy micelami a składnikami roztworu. Obecność NaCl prowadzi do zwiększenia hydrofobowości surfaktantów, co zwiększa prawdopodobieństwo wystąpienia *foulingu* [148]. Generalnie, blokowanie membran było spowodowane depozycją surfaktantów powierzchni membran lub w ich strukturze. Membrana PES4 w większym stopniu była blokowana przez CPC, natomiast membrana celulozowa wykazywała większą podatność na blokowanie przez ODA. Ta różnica w podatności na blokowanie była prawdopodobnie spowodowana różnicą w hydrofobowości/hydrofilowości surfaktantów. Octan decyloaminy charakteryzuje się większą hydrofobowością niż chlorek cetylopirydyniowy. Z tego powodu ODA mogło być łatwiej deponowane na/w celulozowej membranie o większej granicznej rozdzielczości.

#### 6.3.2.4. Zawartość ogólnego węgla organicznego

Ze względu na to, iż celem procesu MEUF było otrzymanie permeatu o jakości wody do spożycia (stężenie fluorków  $< 1,5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ), sprawdzano również zawartość związków organicznych przed i po procesie (jako OWO). Wyniki badań przedstawiono w Tabeli 17.

**Tabela 17.** Zawartość węgla organicznego (OWO) w permeacie i roztworze wyjściowym w zależności od składu badanych roztworów i rodzaju membrany

Skład nadawy	Początkowe stężenie OWO, $\text{mg C}/\text{dm}^3$	Zawartość OWO w permeacie,			
		membrana PES4		membrana CEL5	
		$\text{mg C}/\text{dm}^3$	%*	$\text{mg C}/\text{dm}^3$	%*
$10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3 + 0.5 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3 + 3 \text{ CMC CPC}$	342,2	58,89	17,2	60,68	17,7
$10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3 + 0.5 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3 + 3 \text{ CMC ODA}$	314,4	63,67	20,3	64,81	20,6
$10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3 + 1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3 + 3 \text{ CMC CPC}$	342,2	39,00	11,4	40,00	11,7
$10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3 + 1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3 + 3 \text{ CMC ODA}$	314,4	55,61	17,7	58,56	18,6
$100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3 + 0.5 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3 + 3 \text{ CMC CPC}$	342,2	49,69	14,5	54,61	16,0
$100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3 + 0.5 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3 + 3 \text{ CMC ODA}$	314,4	51,03	16,2	53,02	16,9
$100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3 + 1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3 + 3 \text{ CMC CPC}$	342,2	32,77	9,6	37,83	11,1
$100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3 + 1 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3 + 3 \text{ CMC ODA}$	314,4	51,30	16,3	53,04	16,9

\* % procent przetransportowanej ilości surfaktantu (w odniesieniu do początkowej zawartości)

Zawartość OWO dla roztworu CPC o stężeniu 1 CMC =  $137,4 \text{ mg C}/\text{dm}^3$

Zawartość OWO dla roztworu ODA o stężeniu 1 CMC =  $116,5 \text{ mg C}/\text{dm}^3$

Jednym z problemów, które mogą wystąpić w trakcie procesu MEUF jest możliwość pojawienia się monomerów surfaktantu w permeacie. Dla roztworów zawierających SPC w ilości 3 CMC wartość OWO wynosiła  $342,2 \text{ mg C}/\text{dm}^3$  (CPC) i  $314,4 \text{ mg C}/\text{dm}^3$  (ODA). W permeacie wykazano zawartość węgla organicznego na poziomie  $32,77\text{--}58,99 \text{ mg}/\text{dm}^3$  w trakcie doświadczeń z membraną PES4. Tak więc SPC nie zostały całkowicie zatrzymane w retencji i  $9,6\text{--}20,3\%$  z ich początkowej ilości przeszło do permeatu. W przypadku membrany CEL5 wykazano w permeacie zawartość OWO na poziomie  $37,83\text{--}64,81 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Oznacza to, że do oczyszczonego roztworu trafiło  $11,1\text{--}20,6\%$  początkowej ilości surfaktantu.

W przypadku obu membran, jakość permeatu ze względu na zawartość OWO była porównywalna. Zarówno w trakcie badań z membraną celulozową, jak i polieterosulfonową zaobserwowano transport monomerów surfaktantu do permeatu. Nieznacznie większa ilość surfaktantu trafiała do permeatu w przypadku ODA. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska był fakt, że surfaktant ODA charakteryzował się wyższą rzeczywistą wartością CMC w roztworach z chlorkiem sodu (Tabela 16). Zaobserwowano także, że wraz ze zwiększaniem zawartości soli w oczyszczanych roztworach stężenie surfaktantów w permeacie malało. Prawdopodobnie było to spowodowane tym, że podwyższanie zawartości soli mineralnej

w oczyszczanych roztworach ułatwiało tworzenie się miceli. Doniesienia literaturowe wskazują [149], że dawkowanie elektrolitu do oczyszczanych roztworów może przyczynić się do zmniejszenia OWO permeatu. Gzara i in. [149] stwierdzili, że zwiększenie stężenia NaCl z 1 do 500 mmol/dm<sup>3</sup> przyczyniło się do zmniejszenia zawartości CPC w koncentracji z 1 do 0,15 mmol/dm<sup>3</sup>. W celu obniżenia stężenia surfaktantu w permeacie zaleca się dalsze jego oczyszczanie. Istnieje także możliwość zastosowania surfaktantu charakteryzującego się niskim CMC.



## 7. Wnioski

- ✓ Elektrodializa jest efektywną metodą usuwania jonów fluorkowych ze środowiska wodnego, o ile ich stężenie jest mniejsze niż  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . W przypadku, kiedy zawartość jonów fluorkowych była równa  $5, 10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  końcowe stężenie jonów  $\text{F}^-$  nie przekraczało dopuszczalnej normy dla wody do picia ( $1,5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ). W trakcie badań ze znacznie podwyższonymi stężeniami fluorków ( $100, 200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ) skuteczność defluoryzacji w dalszym ciągu osiągała wysoką wartość (około 90%). Jednakże, końcowa zawartość fluorków znacznie przekraczała dopuszczalną normę dla wody do spożycia.
- ✓ Wzrost gęstości prądowej w trakcie prowadzenia procesu (w zakresie od  $0,78$  do  $2,34 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) prowadził do pogorszenia efektywności procesu. Można to wytłumaczyć zjawiskiem polaryzacji stężeniowej. W trakcie procesu dochodziło do wyczerpania się jonów w skoncentrowanej warstwie polaryzacyjnej utworzonej na powierzchni membrany. Prowadziło to do przyspieszenia wzrostu napięcia w stosie elektrodialitycznym i zakończeniem procesu. Natomiast sól nadał była obecna w oczyszczanym roztworze.
- ✓ Wpływ obecności materii organicznej (NOM) na proces defluoryzacji jest trudno jednoznacznie określić. W zależności od rodzaju membrany, stężenia jonów  $\text{F}^-$  i chlorku sodu obserwowano polepszenie skuteczności usuwania fluorków w obecności NOM lub wykazywano obniżenie efektów oczyszczania. Wpływ materii organicznej był szczególnie zauważalny w przypadku wyższych stężeń fluorków ( $100, 200 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ). Prawdopodobną przyczyną zwiększenia eliminacji fluorków w obecności NOM było ich zatrzymanie wewnątrz rozległej struktury kwasów humusowych bez udziału oddziaływań elektrostatycznych (tzw. idea *open cage*). Jednocześnie istniało prawdopodobieństwo przyłączenia kationów sodowych do ujemnie naładowanych cząsteczek materii organicznej, a następnie dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym do przyłączenia anionów. Obecność materii organicznej prowadziła także do zmniejszenia promienia hydratacji fluorków, co prowadziło do zwiększenia intensywności transportu anionów fluorkowych z komór koncentratu do komór diluatu. Z drugiej strony zdeponowana na powierzchni membran materia organiczna mogła utrudniać transport fluorków z komór diluatu do komór koncentratu
- ✓ W trakcie badań dochodziło do deponowania materii organicznej na powierzchni membran. Świadczy o tym spadek barwy i absorbancji diluatu, przy jednoczesnym braku zmian tych parametrów w koncentracie. Wzrost stężenia soli oraz fluorków w oczyszczanych roztworach prowadził do zwiększenia ilości zdeponowanej materii organicznej. Było to spowodowane wpływem siły jonowej na strukturę przestrzenną cząsteczek materii organicznej. Obecność elektrolitu prowadziła do zmniejszenia sił odpychania elektrostatycznego pomiędzy membraną a cząsteczkami materii organicznej.

W efekcie, wzrost siły jonowej nasilał zjawisko depozycji cząsteczek kwasów humusowych na powierzchni membran.

- ✓ Mniej podatne na blokowanie były membrany monoanionoselektywne (PC-MVA). Było to spowodowane tym, że posiadają one silniej usieciowaną strukturę wewnętrzną, silniejszy ładunek powierzchniowy i dodatkową warstwę o ładunku ujemnym. W rezultacie prowadziło to do ograniczenia zjawiska *foulingu* przez mocniejsze odpychanie cząsteczek kwasów humusowych od powierzchni membran.
- ✓ Wzrost stężenia soli mineralnej z 0,5 do 1 g NaCl/dm<sup>3</sup> oraz zawartości fluorków prowadził do zwiększenia efektywności odsalania oraz skuteczniejszego usuwania chlorków i jonów fluorkowych z roztworów. Dowodzi to, że zwiększona siła jonowa roztworów ma pozytywny wpływ na transport jonów w procesie elektrodializy. Zwiększona siła jonowa może także prowadzić do zmniejszenia promienia hydratacji jonów F<sup>-</sup>, co z kolei prowadzi do zwiększenia skuteczności usuwania jonów fluorkowych.
- ✓ Decydującym czynnikiem wpływającym na wartość wskaźnika zużycia energii była zawartość soli mineralnej (NaCl) oraz stężenie fluorków. Zgodnie z prawami fizyki zapotrzebowanie na energię w trakcie procesu elektrodializy jest zależne od ilości jonów obecnych w układzie. Ze względu na dużą oporność elektryczną membran monoanionoselektywnych (PC-MVA) i ich silne usieciowanie wewnętrzne wykazano, że zużycie energii w procesie z membranami PC-MVA było wyższe niż w procesie z membranami klasycznymi PC-SA.
- ✓ Kwasy humusowe zdeponowane na powierzchni membran prowadziły do wzrostu oporności stosu elektrodializy. W efekcie zapotrzebowanie na energię w obecności NOM było nieznacznie wyższe, niż podczas elektrodializy roztworów zawierających tylko sól. Zużycie energii było również wyższe, kiedy w koncentracie były obecne zarówno jony fluorkowe, jak i chlorek sodu.
- ✓ Ze względu na większą mobilność i mniejszy promień hydratacji jony chlorkowe były usuwane skuteczniej niż jony fluorkowe.
- ✓ Stopień całkowitego odsolenia roztworów był zawsze wyższy niż skuteczność usuwania fluorków. Było to spowodowane tym, że za zasolenie odpowiadały również aniony Cl<sup>-</sup>, które były transportowane skuteczniej niż jony F<sup>-</sup> z komór diluatu do komór koncentratu.
- ✓ Skuteczność działania membran zależała od stężenia jonów fluorkowych, zawartości NaCl, obecności materii organicznej i składu koncentratu. Na ogół uzyskane skuteczności oczyszczania dla obu typów membran (klasycznej i monoanionoselektywnej) były zbliżone.

- ✓ W przypadku wysokich stężeń fluorków wskazane jest, by proces elektrodializy był poprzedzony oczyszczaniem wstępnym w celu jak największego zminimalizowania zawartości fluorków i innych substancji mających negatywny wpływ na żywotność membran. Kolejnym rozwiązaniem może być zastosowanie sekwencji elektrodializerów, co pozwoli na skuteczniejsze obniżenie stężenia fluorków.
- ✓ Membrany monoanionoselektywne (PC-MVA) są zalecane w przypadku, kiedy oczyszczana woda zawiera w swym składzie duże ilości substancji odpowiedzialnych za fouling. W przeciwnym razie zaleca się wykorzystanie tańszych klasycznych membran PC-SA, które pozwalają uzyskać zbliżone efekty oczyszczania przy mniejszych nakładach energetycznych.
- ✓ Proces ultrafiltracji micelarniej (MEUF) jest skuteczny w usuwaniu fluorków z roztworów wodnych, o ile ich stężenie jest mniejsze niż  $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ . W trakcie procesu MEUF z niskim stężeniem fluorków ( $10 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ) obniżono stężenie jonów  $\text{F}^-$  poniżej dopuszczalnej wartości dla wody do picia ( $1,5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ). W przypadku roztworów o zawartości  $100 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  retencja jonów  $\text{F}^-$  miała znacznie niższą wartość, gdyż ilość wytworzonych miceli nie była wystarczająca do usunięcia wszystkich jonów fluorkowych. Podwyższenie stężenia surfaktantów przyczyniłoby się do podwyższenia efektywności procesu. Z drugiej strony, byłoby to rozwiązanie nieekonomiczne ze względu na wysokie ceny surfaktantów, a także znaczne skrócenie żywotności membran w efekcie *foulingu* powodowanego przez substancje powierzchniowo czynne (SPC).
- ✓ Wartość retencji jonów fluorkowych wzrastała wraz ze zwiększeniem stężenia surfaktantów. Większa koncentracja SPC pozwoliła na wytworzenie większej liczby micel, a co za tym idzie – usunięcie większej ilości fluorków. Przy wyższym stężeniu surfaktantów dochodziło do wytworzenia na powierzchni membrany warstwy żelowej, tzw. drugiej membrany. Powstała powłoka przyczyniała się do wzrostu efektywności procesu (ale też do pogorszenia właściwości transportowych membran).
- ✓ Spośród dwóch zastosowanych membran (polieterosulfonowej, PES4 i z celulozy, CEL5) większą skuteczność separacji wykazywała membrana PES4, co było związane z mniejszą wartością *cut-off* w porównaniu z membraną celulozową. Było to także skutkiem jej większej hydrofobowości.
- ✓ Większą wydajnością hydrauliczną cechowała się membrana celulozowa. Posiadała ona większą wartość granicznej rozdzielczości (co za tym idzie pory o większych rozmiarach). Jej powierzchnia cechowała się także większą hydrofilowością. Oba te czynniki wpływały na to, iż roztwór wodny mógł być przez nią transportowany łatwiej niż przez membranę polieterosulfonową.
- ✓ Zarówno w przypadku membrany celulozowej, jak i polieterosulfonowej stwierdzono obniżenie względnej przepuszczalności po przeprowadzeniu procesu. Oznacza to,

że doszło do blokowania membran przez cząsteczki surfaktantów. W efekcie ich wydajność hydrauliczna uległa obniżeniu (o czym świadczył spadek strumienia permeatu).

- ✓ Obecność soli mineralnej (NaCl) prowadziła do obniżenia wartości krytycznego stężenia micelizacji (CMC). Elektrolit osłabiał siły odpychania elektrostatycznego pomiędzy polarnymi grupami surfaktantów. Dzięki temu micelle mogły być formowane znacznie łatwiej przy niższych stężeniach SPC. Ponadto, surfaktanty w rozworach elektrolitu stawały się bardziej hydrofobowe, co ułatwiało ich agregację.
- ✓ W obecności soli mineralnej zaobserwowano znaczne obniżenie retencji fluorków. Dochodziło wtedy do konkurowania pomiędzy jonami  $\text{Cl}^-$  a jonami  $\text{F}^-$  o miejsca aktywne w micelach, do których mogły być przyłączone jony. W rezultacie malała skuteczność usuwania jonów fluorkowych. Dodanie soli mineralnej przyczyniało się również do kompresji podwójnej warstwy otaczającej micelle. W efekcie potencjał elektryczny ulegał obniżeniu. Jego zmniejszenie prowadziło do obniżenia wartości siły napędowej sprzyjającej adsorpcji anionów na powierzchni micel.
- ✓ Zawartość soli mineralnej w nadawie prowadziła do zwiększenia podatności membrany na blokowanie. Było to związane z tym, że obecność elektrolitu zwiększała hydrofobowość surfaktantów, co skutkowało zwiększeniem podatności membran na *fouling*.
- ✓ W permeacie po procesie MEUF wykryto obecność węgla organicznego. Świadczy to o tym, że dochodziło do przecieku monomerów surfaktantu do oczyszczanego roztworu. W przypadku membrany PES4 i CEL5 zawartość węgla organicznego w permeacie była porównywalna (od kilku do kilkunastu procent początkowej wartości). Ze względów ekonomicznych zalecane jest odzyskiwanie surfaktantów, co umożliwi ponowne ich wykorzystanie. Można także zastosować SPC charakteryzujące się niskim CMC, co może ograniczyć ilość surfaktantu w permeacie.
- ✓ Ze względu na niską skuteczność ultrafiltracji micelarnej (MEUF) w usuwaniu fluorków proponuje się, by ta metoda była stosowana jako wstępne oczyszczanie przed bardziej zaawansowanymi i skuteczniejszymi procesami. MEUF jako samodzielna metoda nie pozwoli uzyskać zadowalających efektów defluoryzacji.

## 8. Literatura

1. Jackson T., Fluorine, Benchmark books, San Marino 2004.
2. Dojlido J.R., Chemia wód powierzchniowych, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
3. Ghosh A., Mukherjee K., Ghosh S.K., Saha B., Sources and toxicity of fluoride in the environment, Research on Chemical Intermediates, Vol. 39, 2013, s. 2881–2915.
4. Akuyz S., Yarat A., Alturfan E.E., Fluoride in Saliva and its impact on health, w: Fluorine: Chemistry, Analysis, Function and Effects, Preedy V.R. (red.), Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2015, s. 173–183.
5. Seńczuk W., Toksykologia, PZWL, Warszawa 2005.
6. Reza R., Singh G., Groundwater quality status with respect to fluoride contamination in industrial area of Angul district Orissa India, Indian Journal of Scientific Research and Technology, Vol. 1(3), 2013, s. 54–61.
7. Chlebna-Sokół D., Wpływ ponadoptymalnych stężeń fluorków w wodzie pitnej na rozwój biologiczny i stan zdrowia dzieci w wieku szkolnym, Instytut Ekologii PAN. Oficyna wydawnicza, Łódź 1995.
8. Mondal N.K., Bhaumik R., Datta J.K., Removal of fluoride by aluminum impregnated coconut fiber from synthetic fluoride solution and natural water, Alexandria Engineering Journal, Vol. 54, 2015, s. 1273–1284.
9. Nawrocki J., Bilozor S., Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Poznań 2012.
10. Dz.U.2017.2294, Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dn. 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi
11. Dz.U.2014.1800, Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
12. WHO, Guidelines for Drinking-Water Quality, 3rd ed., World Health Organisation, Geneva, 2004.
13. Kowal A.L., Świdorska-Bróż M., Oczyszczanie wody, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 2000.
14. Amalraj A., Pius A., Health risk from fluoride exposure of a population in selected areas of Tamil Nadu South India, Food Science and Human Wellness, Vol. 2, 2013, s. 75–86.
15. Barbier O., Arreola-Mendoza L., Del Razo L.M., Molecular mechanism of fluoride toxicity, Chemico-Biological Interactions, vol. 188, 2018, s. 319–333.
16. Melidis P., Fluoride Removal from Aluminium Finishing Wastewater by Hydroxyapatite, Environmental Processes, Vol. 2, 2015, s. 205–213.

17. Boubakri A., Bouchrit R., Hafiane A., Buguecha S.A.-T., Fluoride removal from aqueous solution by direct contact membrane distillation: theoretical and experimental studies, Vol. 21, 2014, s. 10493–10501.
18. Jadhav S.V., Bringas E., Yadav G.D., Rathod V.K., Ortiz I., Marathe K.V, Arsenic and fluoride removal contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal, Vol. 162, 2015, s. 306–325.
19. Sharma B.K., Analytical chemistry. Comprehensively Covering the UGC Syllabus, Krishna Prakashan Media, Delhi 2006.
20. Bhatnagar A., Kumar E., Silanpää M., Fluoride removal from water by adsorption – A review, Chemical Engineering Journal, Vol. 171, 2011, s. 811-840.
21. Chatterjee S., De S., Adsorptive removal of fluoride by activated alumina doped cellulose acetate phthalate (CAP) mixed matrix membrane, Separation and Purification Technology, Vol. 125, 2014, s. 223–238.
22. Sharma D., Singh A., Verma K., Paliwal S., Swapnil Sharma S., Dwivei J., Fluoride: A review of pre-clinical and clinical studies, Environmental Toxicology and Pharmacology, Vol. 56, 2017, s. 297 – 313.
23. Boubakri A., Helali N., Tilili M., Ben Amor M., Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis using full factorial design, Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 31(3), 2014, s. 461–466.
24. Gomółka E., Szaynok A., Chemia wody i powietrza, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
25. Chełmicki W., Woda. Zasoby, degradacja, ochrona, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
26. Ranjan R., Ranjan A., Fluoride toxicity in animals, Bikaner, Springer International Publishing House, 2015.
27. Dey S., Giri B., Fluoride fact on human health and health problems: a review, Medical&Clinical reviews, Vol. 2, 2016, s. 1–6.
28. Camargo J.A., Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review, Chemosphere, Vol. 50, 2003, s. 251–264.
29. Wierzbicki T.L., Analiza wody i ścieków, Politechnika Białostocka, Białystok, 1997.
30. Lee M.-T., Li Ch.-W., Liu J.-Ch., Recovery of fluoride as perovskite-like minerals from industrial wastewater, Separation and Purification Technology, vol. 156, 2015, s. 1057–1063.
31. Magrel L., Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków. Urządzenia, procesy, metody, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2000.
32. Koga K.T., Rose-Koga E. F., Fluorine in the Earth and the solar system, where does it come from and can it be found?, Comptes Rendus Chimie, Vol. 21, 2018, s. 749–756.
33. Vithanage M., Bhattacharya P., Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation, Environmental Chemistry Letters, Vol. 13(2), 2015, s. 131–147.

34. Dreveton A., Overview of the fluorochemicals industrial sectors, *Procedia Engineering*, Vol. 138, 2016, s. 240–247.
35. Li Y., Zhang H., Zhang Z., Shao L., He P., Treatment and resource recovery from inorganic fluoride-containing waste produced by the pesticide industry, *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 31, 2015, s. 21–29. (fluorki pestycydy)
36. Shen J., Schäfer A., Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review, *Chemosphere*, Vol. 117, 2014, s. 679–691.
37. Will R. K., The Benefits of Isolating & Utilizing Fluorine from Phosphate Operations, *Procedia Engineering*, Vol. 138, 2016, s. 267–272. (fluorine phosphate)
38. Brahman K.D., Kazi T.G., Baig J.A., Afridi H.I., Arain S.S., Arain M.B., Arain S.A., Biosorptive removal of inorganic arsenic species and fluoride from aqueous medium by the stem of *Tecomella undulate*, *Chemosphere*, Vol. 150, 2016, s. 320–328.
39. Cohen B., Lazarovitch N., Gilron J., Upgrading groundwater for irrigation using monovalent selective Electrodialysis, *Desalination*, Vol. 431, 2018, s. 126–139
40. Sandoval M.A., Fuentes R., Nava J.L., Rodríguez I., Fluoride removal from drinking water by electrocoagulation in a continuous filter press reactor coupled to a flocculator and clarifier, *Separation and Purification Technology*, Vol. 134, 2014, s. 163–170.
41. Deng L., Liu Y., Huang T., Sun T., Fluoride removal by induced crystallization using fluoroapatite/calcite seed crystals, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 287, 2016, s. 83–91.
42. <http://koshland-science-museum.org/water/html/en/Atlas/atlas26.html>,  
dostęp: 31.01.2019.
43. Amor Z., Malki S., Taky M., Bariou B., Mameri N., Elmidaoui A., Optimization of fluoride removal from brackish water by electrodialysis, *Desalination*, Vol. 120, 1998, s. 263–271.
44. Shen J., Schäfer A.I., Factors affecting fluoride and natural organic matter (NOM) removal from natural waters in Tanzania by nanofiltration/reverse osmosis, *Science of The Total Environment*, Vol. 527–528, 2015, s. 520–529.
45. Owusu-Agyeman I., Shen J., Schäfer A.I., Renewably energy powered membrane technology: Impact of pH and ionic strength on fluoride and natural organic matter removal, *Science of the Total Environment*, Vol. 621, 2018, s. 138–147.
46. Wang M., Liao L., Zhang X., Li Z., Adsorption of low concentration humic acid from water by palygorskite, *Applied Clay Science*, Vol. 67–68, 2012, s. 164–168.
47. Gomes de Melo B.A., Lopes Motta F., Andrade Santana M.H., Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 62, 2016, s. 967–974.
48. Klučaková M., Dissociation properties and behavior of active humic fractions dissolved in aqueous systems, *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 109, 2016, s. 9–14.
49. Zhang S., Yuan L., Li W., Lin Z., Li Y., Hu S., Zhao B., Characterization of pH-fractionated humic acids derived from Chinese weathered coal, *Chemosphere*, Vol. 166, 2017, s. 334–342.

50. Wang M., Liao L., Zhang X., Li Z., Adsorption of low concentration humic acid from water by palygorskite, *Applied Clay Science*, Vol. 67–68, 2012, s. 164–168.
51. Szymański K., Morawski A.W., Mozia S., Humic acids removal in a photocatalytic membrane reactor with a ceramic UF membrane, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 305, 2016, s. 19–27.
52. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., *Techniki membranowe w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
53. Rautenbach R., *Procesy membranowe. Podstawy projektowania modułów i instalacji*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
54. Narębska A., *Membrany i membranowe Techniki Rozdziału*, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 1997.
55. Gimbel R., Jekel M., Ließfeld R., *Podstawy i technologie uzdatniania wody*, t. 1, Oficyna Wydawnicza Projprzem - EKO, Bydgoszcz 2008.
56. Mikhaylin S., Bazinet L., Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 229, 2016, s. 34–56.
57. Scott K., *Handbook of industrial membranes*, Elsevier Advanced Technology, Kidlington 1995.
58. Xu T., Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *Journal of Membrane Science*, Vol. 263, 2005, s. 1–29.
59. Trivedi G.S., Shah B.G., Adhikary S.K., Indusekhar V.K., Rangarajan R., Studies on bipolar membranes, *Reactive & Functional Polymers*, Vol. 28, 1996, s. 243–251.
60. Gülera E., Van Baak W., Saakes M., Nijmeije K., Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis, *Journal of Membrane Science*, Vol. 455, 2014, s. 254–270.
61. Sik Ali M.B., Hamrouni B., Dhahbi M., Electrodialytic Defluoridation of Brackish Water: Effect of Process Parameters and Water Characteristics, *Clean-Soil, Air, Water*, Vol. 38(7), 2010, s. 623–629.
62. Sik Ali M.B., Mnif A., Hamrouni B., Modelling of the limiting current density of an electrodialysis process by response surface methodology, *International Journal of Ionics The Science and Technology of Ionic Motion*, Vol. 24, 2018, s. 617–628.
63. Huang J., Peng L., Zeng G., Li X., Zhao Y., Liu L., Li F., Chai Q., Evaluation of micellar enhanced ultrafiltration for removing methylene blue and cadmium ion simultaneously with mixed surfactants, *Separation and Purification Technology*, Vol. 125, 2014, s. 83–89.
64. Mehling T., Zewuhn A., Ingram T., Smirnova I., Recovery of sugars from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration, *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 96, 2012, s. 132–138.
65. Danis U., Aydiner C., Investigation of process performance and fouling mechanisms in micellar-enhanced ultrafiltration of nickel-contaminated waters, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, 2009, s. 577–587.



66. Huang J.-H., Shi L.-J., Zeng G.-M., Li X., He S.-B., Li F., Xiong Y.-L., Guo S.-H., Zhang D.-M., Xie G.-X., Effects of feed concentration and transmembrane pressure on membrane fouling in Cd<sup>2+</sup> removal by micellar-enhanced ultrafiltration, *Desalination*, Vol. 294, 2012, s. 67–73.
67. Acero J.L., Benitez F.J., Real F.J., Teva F., Removal of emerging contaminants from secondary effluents by micellar-enhanced ultrafiltration, *Separation and Purification Technology*, Vol. 181, 2017, s. 121–131.
68. Yenphan P., Chanachai A., Jiratananon R., Experimental study on micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) of aqueous solution and wastewater containing lead ion with mixed surfactants, *Desalination*, Vol. 253, 2010, s. 30–37.
69. Tanhaei B., PourafshariChenar M., Saghatoleslami N., Hesampour M., Kallioinen M., Sillanpää M., Mänttari M., Removal of nickel ions from aqueous solution by micellar-enhanced ultrafiltration using mixed anionic–non-ionic surfactants, *Separation and Purification Technology*, Vol. 138, 2014, s. 169–176.
70. Prochaska K., Bielska M., Dopierała K., Wybrane fizykochemiczne aspekty filtracji membranowej [w:] *Membrany. Teoria i praktyka – wykłady monograficzne i specjalistyczne*, Toruń, 2009, s. 80–109.
71. Puasa S.W., Ruzitah M.S., A.S.A.K. Sharifah, An overview of Micellar – Enhanced Ultrafiltration in Wastewater Treatment Process, 2011 International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE, Vol. 12, 2011, s. 167–172.
72. Lee S.H., Shrestha S., Application of micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) process for zinc (II) removal in synthetic wastewater: kinetics and two-parameter isotherm models, *International Biodeterioration and Biodegradation*, Vol. 95 (2014), s. 241–250.
73. Huang J.-H., Guo S.-H., Zeng G.-M., Xiong Y.-L., Zhang D.-M., Tang X.-J., Xie G.-X., Prediction of fouling resistance and permeate flux in cross-flow micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 401, 2012, s. 81–89.
74. Cuperus F.P., Smolders C.A., Characterization of UF membranes: Membrane Characteristics and Characterization Techniques, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 34, 1991, s. 135–173.
75. Zhang X., Niu L., Li F., Zhao X., Hu H., Enhanced rejection of cations by low-level cationic surfactant during ultrafiltration of low-level radioactive wastewater, *Separation and Purification Technology*, Vol. 175, 2001, s. 314–320.
76. Shi X., Tal G., Hankins N.P., Gitis V., Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review, *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 1, 2014, s. 121–138
77. Bade R., Lee S.H., A review of studies on micellar enhanced ultrafiltration for heavy metals removal from wastewater, *J. Water Sustain.*, Vol. 1, 2011, s. 85–102.
78. Doulia D., Xiarchos I., Ultrafiltration of micellar solutions of nonionic surfactants with or without alachlor pesticide, *Journal of membrane science*, Vol. 296, 2007, s. 58–64.
79. Schwarze M., Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) – state of the art, *Environmental Science, Water Research & Technology*, Vol. 3., 2017, s. 598–624.

80. De S., Mondal S., *Micellar Enhanced Ultrafiltration: Fundamentals & Applications*, CRC Press, Boca Raton, 2012.
81. Tanhaei B., Pourafshari Ch. M., Saghatoleslami N., Hesampour M., Laakso T., M. Kallioinen, M. Sillanpää, M. Mänttari, Simultaneous removal of aniline and nickel from water by micellar-enhanced ultrafiltration with different molecular weight cut-off membranes, *Sep. Sci. Technol.*, Vol. 124, 2014, 26–35.
82. Chakraborty T., Chakraborty I., Ghosh S., The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 4, 2011, s. 265–270.
83. Abbasi-Garravand E., Mulligan C.N., Using micellar enhanced ultrafiltration and reduction techniques for removal of Cr(VI) and Cr(III) from water, *Separation and Purification Technology*, Vol. 132, 2014, s. 502–512.
84. Yuan C. L., Xu Z. Z., Fan M. X., Liu H. Y., Xie Y.H., Zhu T., Study on characteristics and harm of surfactants, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, Vol. 6(7), s. 2233–2237.
85. Demissie H., Duraisamy R., Effects of electrolytes on the surface and micellar characteristics of Sodium dodecyl sulphate surfactant solution, *Journal of Scientific and Innovative Research*, vol. 5(6), 2016, s. 208–214.
86. Hao J., Hoffmann H., Self-assembled structures in excess and salt-free anionic surfactant solutions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 9, 2004, s. 279–293.
87. Li X., Zeng G.-M., Huang J.-H., Zhang Ch., Yao-Yao Fang Y.-Y., Yun-Huan Qu Y.-H., Luo F., Lin D., Liu H.-L., Recovery and reuse of surfactant SDS from a MEUF retentate containing Cd<sup>2+</sup> or Zn<sup>2+</sup> by ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, Vol. 337, 2009, s. 92–97.
88. Nesměrak K., Němcová, Determination of Critical Micelle Concentration by Electrochemical Means, *Analytical Letters*, Vol. 39, 2006, s. 1023–1040.
89. Shah D.O., Wasan D.T, Ginn M.E., *Surfactants in Chemical/Process Engineering*, CRC Press, New York 1988.
90. Mohanty K., Purkait M.K., *Membrane Technologies and Applications*, Taylor&Francis, Boca Raton 2011.
91. Aryanti N., Sandria F.K.I, Putriadi R.H., Wardhani D.H., Evaluation of Micellar-Enhanced Ultrafiltration (MEUF) Membrane for Dye Removal of Synthetic Remazol Dye Wastewater, *Engineering Journal*, Vol. 21, 2017, s. 23–35
92. Geanta R.M., Ruiz M.O., Escudero I., Micellar-enhanced ultrafiltration for the recovery of lactic acid and citric acid from beet molasses with sodium dodecyl sulphate, *Journal of Membrane Science*, Vol. 430, 2013, s. 11–23.
93. Exall K., Balakrishnan V.K., Toito J., McFayden R., Impact of selected wastewater constituents on the removal of sulfonamide antibiotics via ultrafiltration and micellar enhanced ultrafiltration, *Science of the Total Environment*, Vol. 461–462, 2013, s. 371–376.

94. Samper E., Rodriguez M., De la Rubia M.A., Prats D., Removal of metal ions at low concentration by micellar enhanced-ultrafiltration (MEUF) using sodium dodecyl sulfate (SDS) an linear alkylbenzene sulfonate (LAS), *Separation and Purification Technology*, Vol. 65, 2009, s. 337–342.
95. Feenstra L., Vasak L., Griffioen J., Fluoride in groundwater: Overview and evaluation of removal methods, International groundwater resources assessment centre, Utrecht, 2007.
96. Mohapatra M., S. Anand, Mishra B.K, Dion E. G., Singh P., Review of fluoride removal from drinking water, *Journal of Enviromental Management*, vol. 91, 2009, s. 67–77.
97. Shimelis, B., Zewge, F., Chandravanshi, B.S., 2006. Removal of excess fluoride fromwater by aluminum hydroxide, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, Vol. 20, s. 17–34.
98. Johnston R., Heijnen H., Safe Water Technology for Arsenic Removal. Report. World Health Organization (WHO), 2002.
99. Dayananda D., Sarva V.R., Prasad S.V., Arunachalam J., Ghosh N.N., Preparation of CaO loaded mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Efficient adsorbent for fluoride removal from water, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 248, 2014, s. 430–439.
100. Maliyekkal S.M., Sharma A.K., Philip L., 2006. Manganese-oxide-coated alumina: a promising sorbent for defluoridation of water, *Water Research*, Vol. 40, 3497–3506.
101. Bjorvatn K., Bardsen, A., TekleHaimanot R.,. Defluoridation of drinking water by use of clay/soil. In: 2nd Int. Workshop on Fluorosis and Defluoridation of Water, The International Society for Fluoride Research, 1997, s. 100–105
102. Li Y.H., Wang S.G., Zhang X.F., Wei J.Q., Xu C.L., Luan Z.K., Wu D.H., Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes, *Materials Research Bulletin*, Vol. 38, 2003, s. 469–476.
103. Ramos R.L., Ovalle-Turrubiartes J., Sanchez-Castillo M.A., Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminum-impregnated carbon, *Carbon*, Vol. 37, 1999, s. 609–617.
104. Zhu J., Lin X., Wu P., Zhou Q., Luo X., Fluoride removal from aqueous solution by Al(III)-Zr(IV) binary oxide adsorbent, *Applied Surface Science*, Vol. 357, 2015, s. 91–100.
105. Bhatt D.B., Bhatt P.R., Prasad H.H., Papat K.M., Anand P.S., Removal of fluoride ion from aqueous bodies by aluminium complexed amino phosphonic acid type resins, *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 11, 2014, s. 299–303.
106. Meenakshi S., Viswanathan N., Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 308, 2007, s. 438–450.
107. Jadhav S. V., Bringas E., Yadav G. D., Rathod V. K., Ortiz I., Marathe K. V., Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management* ,Vol. 162, 2015, s. 306–325.
108. Veressinina Y., M. Trapido M., Ahelik V., Munter R., Fluoride in drinking water: The problem and its possible solutions. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry*, Vol. 50, 2001, s. 81–88.

109. Sato S., Hitosuyanagi N., Yabe K. P., Proc. of Annual Semiconductor Pure Water and Chemical Conference, 1995, s. 131–152.
110. Nasr A.B., Walha K., Puel F., Mangin D., Amar R.B., Charcosset C., Precipitation and adsorption during fluoride removal from water by calcite in the presence of acetic acid, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 52, 2014, s. 2231–2240.
111. Govindan K., Raja M., Maheshwari S.U., Noel M., Oren Y., Comparison and understanding of fluoride removal mechanism in  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ion assisted electrocoagulation process using Fe and Al electrodes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3, 2015, s. 1784–1793.
112. Bodzek M., Krystyna K., *Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi*, Seidel- Przywecki, Warszawa 2011.
113. Sehn P., Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland, *Desalination* Vol. 223, 2008, s. 73–84.
114. Dolar D., Košutić K., B. Vučić, RO/NF treatment of wastewater from fertilizer factory – removal of fluoride and phosphate. *Desalination* , Vol. 265, 2011, s. 237–241.
115. Ndiaye P.I., Moulln P., Dominguez L., Millet J.C., Charbit F., Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation, *Desalination*, Vol. 173, 2005, s. 25–32.
116. Diawara C.K., Paugam L., Pontie M., Schlumpf J.P., Jaouen P., Quemeneur F., Influence of chloride, nitrate, and sulphate on the removal of fluoride ions by using nanofiltration membranes, *Separation Science and Technology*, Vol. 40, 2005, s. 3339–3347.
117. Tahaik M., El Habbani R., Ait Haddou A., Achary I., Amor Z., Taky M., Alami A., Boughriba A., Hafsi M., Elmidaoui A., Fluoride removal from groundwater by nanofiltration, *Desalination*, Vol. 223, 2007, s. 46–53.
118. Chakraborty S., Roy M., Pal P., Removal of fluoride from contaminated groundwater by cross flow nanofiltration: Transport modeling and economic evaluation, *Desalination*, Vol. 313, 2013, s. 115–124.
119. Hichour M., Persin F., Sandeaux J. Gavach C., Fluoride removal from water by Donnan dialysis, *Separation and Purification Technology*, Vol. 18, 2000, s. 1–11.
120. Durmaz F., Kara H., Cengeloglu Y., Ersoz M., Fluoride removal by Donnan dialysis with anion exchange membranes , *Desalination*, Vol. 177, 2005, s. 51–57.
121. Hou D., Wang J., Zhao Ch., Wang B., Luan Z., Sun X., Fluoride removal from brackish groundwater by direct contact membrane distillation, *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 22(12), 2010, s. 1860–1867.
122. Ergun E., Tor A., Cengeloglu Y., Kocak I., Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions, *Separation and Purification Technology*, Vol. 64, 2008, s. 147–153.
123. Amor Z., Bariou B., Mameri N., Taky M., Nicolas S., Elmidaoui A., Fluoride removal from brackish water by electrodialysis, *Desalination*, Vol. 133, 2001, s. 215–223.

124. Zeni M., Riveros R., Melo K., Primeri R., Lorenzini S., Study on fluoride reduction in artesian well-water electro dialysis process, *Desalination*, Vol. 185, 2005, s. 241–244.
125. Tahaikt M., Achary I., Menkouchi-Sahli M.A., Amor Z., Taky M., Alami A., Boughriba A., Hafsi M., Elmidaoui A., Defluoridation of Moroccan groundwater by electro dialysis: continuous operation, *Desalination*, Vol. 189, s. 215–220.
126. Kabay N., Arar O., Samatya S., Yuksel U., Yuksel M., Separation of fluoride from aqueous solution by electro dialysis: Effect of process parameters and other ionic species, *ScienceDirect*, Vol. 153, 2008, s. 107–113.
127. Banasiak L.J., Schäfer A.I., Removal of boron, fluoride and nitrate by electro dialysis in the presence of organic matter, *Journal of Membrane Science*, Vol. 34, 2009, s. 101–109.
128. Banasiak L.J., Kruttschnitt T.W., Schäfer A.I., Desalination using electro dialysis as a function of voltage and salt concentration, *Desalination*, Vol. 205, 2007, s. 38–46
129. Lahnid S., Tahaikt M., Elaroui K., Idrissi I., Hafsi M., Laaziz I., Amor Z., Tiyal F., Elmidaoui, Economic evaluation of fluoride removal by electro dialysis, *Desalination*, Vol. 230, 2008, s. 213–219.
130. Ozgur A., Emre Y., Umran Y., Nalan K., Separation of Low Concentration of Fluoride from Water by Electro dialysis (ED) in the Presence of Chloride and Sulfate Ions, *Separation Science and Technology*, Vol. 44, 2009, s. 1562–1573.
131. Zhang G., Gao Y., Zhang Y., Gu P., Removal of fluoride from drinking water by a membrane coagulation reactor (MCR), *Desalination*, Vol. 177, 2005, s. 143–155.
132. Cañedo-Argüelles M., Kefford, B.J., Piscart Ch., Prat N., Schäfer R.B., Schulz C.J., Salinisation of rivers: An urgent ecological issue, *Environmental Pollution*, Vol. 173, 2013, s. 157–167.
133. Belkada F.D., Ouiza Kitous O., Nadjib Drouiche N., Aoudj S., Bouchelaghem O., Abdi N., Grib H., Mameri N., Electro dialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater, *Separation and Purification Technology*, Vol. 204, 2018, s. 108–115.
134. Camarillo R., Asencio I., Rincon J., Micellar Enhanced ultrafiltration for phosphorus removal in domestic wastewater, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 6, 2009, s. 211–216.
135. Landaburu-Aguirre J., García V., Pongrácz E., Keiski R. L., The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments, *Desalination*, Vol. 240, 2009, s. 262–269.
136. Majewska-Nowak K., Odzyskiwanie barwników i soli mineralnych z wód poprocesowych w układzie elektrodializy porcjowej z membranami monoanionoselektywnymi, *Ochrona Środowiska*, vol. 34, 2012, s. 35–42.
137. Geise, G.M., Curtis A.J., Hatzell M.C., Hickner M.A., Logan B.E., Salt Concentration Differences Alter Membrane Resistance in Reverse Electro dialysis Stack, *Environmental Science & Technology Letters*, Vol. 1, s. 36–39.
138. Rajca M., Impact of the water composition on the degradation kinetics of natural organic matter in photocatalytic membrane reactors, *Environment Protection Engineering*, Vol. 41, 2015, s. 29–39

139. Banasiak L.J., Schäfer A. I.; Sorption of steroidal hormones by electro dialysis membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol. 365, 2010, p.198-205.
140. Shao J., Hou J., Song H., Comparison of humic acid rejection and flux decline during filtration with negatively charged and uncharged ultrafiltration membranes, *Water research*, Vol. 45, 2011, s. 473–482.
141. Coca-Prados J., Guitierrez-Cervelló, *Water purification and management*, Springer, Oviedo 2009.
142. Shen J., Gagliardi S., McCoustra M.R.S., Arrighi V., Effect of humic substances aggregation on the determination of fluoride in water using an ion selective electrode, *Chemosphere*, Vol. 159, 2016, s. 66–71.
143. Hayes D., Carter J., Manning T.J., Fluoride binding to humic acid, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Letters*, Vol. 201, 1995, 135–141.
144. Nabetani H., Nakajima M., Hagiwara S., Watanabe A., Nakao S., Kimura S., Solute adsorption and gel layer formation during ultrafiltration of ovalbumin, *Food Science&Technology Research*, Vol. 15(3), 2009, s. 225–232.
145. Chen M., Jafert C.T., Anion exchange on cationic surfactant micelles, and a speciation model for estimating anion removal on micelles during ultrafiltration of water, *Langmuir*, Vol. 33(26), 2017, s. 6540–6549.
146. Kamble S.B., Marathe K.V., Micellar enhanced ultrafiltration of chromate [Cr(VI) ion from aqueous streams by using cationic surfactant, *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 12, 2005, s. 393–400.
147. Igbal J., Kim H.-J., Yang J.-S., Baek K., Yang J.-W., Removal of arsenic from groundwater by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF), *Chemosphere*, Vol. 66 (5), 2007, s. 970–976.
148. Ataci N., Sarac A., Determination of critical micel concentration of PEG-10 tallow propane amine: effects of salt and pH, *American Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 5, 2014, s. 22–27.
149. Gzara L., Dhahbi M., Removal of chromate anions by micellar-enhanced ultrafiltration using cationic surfactants, *Desalination*, Vol. 137, 2001, s. 241–250.

## DOROBEK NAUKOWY

### 1. Publikacje

- Grzegorzek M., Majewska-Nowak K., Fluoride removal from aqueous solutions with the use of electrodialysis with mono-valent permselective anion-exchange membranes, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 128, 2018, s. 1–13.
- Grzegorzek M., Majewska-Nowak K., The use of micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) for fluoride removal from aqueous solutions, *Separation and Purification Technology*, Vol. 195, 2018, s. 1–11
- Grzegorzek M., Katarzyna Majewska-Nowak, The influence of organic matter on fluoride removal efficiency during the electrodialysis process, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 69, 2017, s. 1–10.
- Klimonda A., Grzegorzek M., Majewska-Nowak K., Removal of fluoride ions by ultrafiltration in the presence of cationic surfactants, *Environment Protection Engineering*, Vol. 44, 2017, s. 5–13.
- Katarzyna Majewska-Nowak, Martyna Grzegorzek, Skuteczność usuwania fluorków z roztworów wodnych metodami konwencjonalnymi i technikami membranowymi. *Ochrona Środowiska*, vol. 38, 2016, s. 29–37.
- Grzegorzek M., Majewska-Nowak K., Use of electrodialysis process for fluoride ion removal from multi-constituent aqueous solutions, *ACEE*, Vol. 4, 2016, s. 107-113.
- Majewska-Nowak K., Grzegorzek M., Kabsch-Korbutowicz M., Removal of fluoride ions by batch electrodialysis, *Environment Protection Engineering*, , Vol. 41, 2015, s. 67-81.

### 2. Raporty SPR

- Martyna Grzegorzek, Katarzyna Majewska-Nowak, Ocena wpływu substancji towarzyszących na efektywność usuwania jonów fluorkowych ze środowiska wodnego. *Raporty Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej*. 2017, Ser. SPR nr 6, 41 s.
- Katarzyna Majewska-Nowak, Martyna K. Grzegorzek, Małgorzata Kabsch-Korbutowicz Usuwanie wybranych zanieczyszczeń z wody i ścieków z wykorzystaniem zintegrowanych procesów membranowych. *Raporty Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej*. 2016, Ser. SPR nr 12, 56 s.
- Katarzyna Majewska-Nowak, Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Martyna Grzegorzek Usuwanie specyficznych zanieczyszczeń z roztworów wodnych z wykorzystaniem ciśnieniowych i prądowych procesów membranowych. *Raporty Inst. Inż. Ochr. Śr. PWroc*. 2014, Ser. SPR nr 19, 28 s.

### 3. Rozdziały w książkach i monografiach

- Martyna Grzegorzek, Zastosowanie procesu elektrodializy do odsalania roztworów. W: Nauki techniczne i inżynierskie. Cz. 1 / [red. nauk. Jacek Leśny, Jędrzej Nyckowiak]. Poznań : Młodzi Naukowcy, 2016. s. 37-40.
- Martyna Grzegorzek, Katarzyna Majewska-Nowak, Zastosowanie procesów membranowych do usuwania arsenu ze środowiska wodnego. W: Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska [Dokument elektroniczny] : praca zbiorowa. T. 7 / pod red. Małgorzaty Kutylowskiej, Agnieszki Trusz-Zdybek i Jacka Wiśniewskiego. Wrocław : Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2016. s. 48-59.
- Martyna Grzegorzek, Metody usuwania jonów fluorkowych ze środowiska wodnego. W: Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska [Dokument elektroniczny] : praca zbiorowa. T. 5 / pod red. Jacka Wiśniewskiego, Małgorzaty Kutylowskiej i Agnieszki Trusz-Zdybek. Wrocław : Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2015. s. 125-135.

### 4. Materiały konferencyjne

- Martyna Grzegorzek, Katarzyna Majewska-Nowak, The use of electrodialysis with mono-anion permselective membranes for defluoridation. W: 10th Conference on Interdisciplinary Problems in Environmental Protection and Engineering, EKO-DOK 2018 [Dokument elektroniczny] : Polanica-Zdrój, Poland, April 16-18, 2018 / B. Kaźmierczak [i in.] (Eds.). [Les Ulis] : EDP Sciences, 2018. art. 00046, s. 1-8.
- The influence of humic acids on desalination process with the use of electrodialysis. W: 9th Conference on Interdisciplinary Problems in Environmental Protection and Engineering, EKO-DOK 2017 [Dokument elektroniczny] : Boguszów-Gorce, Poland, April 23-25, 2017 / B. Kaźmierczak [i in.] (Eds.). [Les Ulis] : EDP Sciences, 2017. art. 00027, s. 1-8. (E3S Web of Conferences, ISSN 2267-1242; vol. 17)
- Martyna Grzegorzek, Katarzyna Majewska-Nowak The defluoridation process in the presence of mineral salt and organic matter with the use of batch electrodialysis. W: Uniting Europe for clean water : cross-border cooperation of old, new and candidate countries of EU for identifying problems, finding causes and solutions [Dokument elektroniczny] : 9th IWA Eastern European Young Water Professionals Conference, 24-27 May 2017, Budapest, Hungary : book of abstracts : conference proceedings / eds. Maryna Feierabend, Olha Novytska, Vince Bakos. Budapest : Budapest University of Technology and Economics, 2017. s. 169-170.
- Martyna Grzegorzek, Katarzyna Majewska-Nowak, The defluoridation process in the presence of mineral salt and organic matter with the use of batch electrodialysis. W: Uniting Europe for clean water : cross-border cooperation of old, new and candidate countries of EU for identifying problems, finding causes and solutions [Dokument elektroniczny] : 9th IWA Eastern European Young Water Professionals Conference, 24-27 May 2017, Budapest, Hungary : book of abstracts : conference proceedings / eds. Maryna Feierabend, Olha



Novytska, Vince Bakos. Budapest : Budapest University of Technology and Economics, 2017. s. 258-265.

- Martyna Grzegorzek, Katarzyna Majewska-Nowak, Electrodialysis potential for fractionation of multicomponent aqueous solutions. W: International Conference on Advances in Energy Systems and Environmental Engineering (ASEE17) [Dokument elektroniczny] : Wrocław, Poland, July 2-5, 2017 / B. Kaźmierczak [i in.] (Eds.). [Les Ulis] : EDP Sciences, 2017. art. 00059, s. 1-8.
- Martyna Grzegorzek, Katarzyna Majewska-Nowak, Influence of organic matter on fluoride removal efficiency during the electrodialysis process. W: Desalination for the Environment : Clean Water and Energy, 22-26 May 2016, Rome, Italy : abstracts / European Desalination Society. [B.m. : b.w., 2016]. s. 53-53.
- Martyna Grzegorzek, Katarzyna Majewska-Nowak, Use of electrodialysis process for fluoride ion removal from multi-constituent aqueous solutions. W: Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection, MEMPEP 2016 Dokument elektroniczny] : 11th Scientific Conference, June 15-18, 2016, Zakopane, Poland / Silesian University of Technology [i in.]. [B.m. : b.w.], 2016. s. 1-6.
- Martyna Grzegorzek, Katarzyna Majewska-Nowak, Influence of humic acids on fluoride removal efficiency. W: Innowacyjne rozwiązania w membranowych procesach rozdzielczych : XIII Ogólnopolska Szkoła Membranowa, Toruń - Przysiek, 18-21 października 2015. Toruń : [Wydawnictwo Naukowe UMK], 2015. s. 169-170.
- Martyna Grzegorzek, Katarzyna Majewska-Nowak, Zastosowanie procesu elektrodializy do odsalania roztworów. W: Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce 2015 : materiały konferencyjne. Cz. 2 / [red. nauk. Jędrzej Nyćkowiak, Jacek Leśny]. Poznań [i in.] : Młodzi Naukowcy, 2015. s. 38-38.
- Katarzyna Majewska-Nowak, Martyna K. Grzegorzek, Małgorzata Kabsch-Korbutowicz Fluoride removal from aqueous solutions by electrodialysis. W: Membrane and sorption processes and technologies : Ukrainian-Polish scientific conference, Kyiv, Ukraine, December 1-3, 2014 : abstracts. Kyiv : NaUKMA, 2014. s. 14-16.

## 5. Streszczenia

- Martyna Grzegorzek, Katarzyna Majewska-Nowak, The use of electrodialysis with mono-anion permselective membranes for defluoridation. W: 10th Conference on Interdisciplinary Problems in Environmental Protection and Engineering, EKO-DOK 2018 : [16-18 April 2018, Polanica-Zdrój, Poland] : book of abstracts / ed. by Katarzyna Wartalska, Martyna Grzegorzek and Bartosz Kaźmierczak. Wrocław : Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2018. s. 32-33.
- Martyna Grzegorzek, Katarzyna Majewska-Nowak, Electrodialysis potential for fractionation of multicomponent aqueous solutions. W: International Conference on Advances in Energy Systems and Environmental Engineering (ASEE17) : [2-5 July, 2017, Wrocław, Poland] : book of abstracts / ed. by Bartosz Kaźmierczak. Wrocław : Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2017. s. 59-59.

## **6. Redakcja materiałów**

- Katarzyna E. Wartalska\_[Red.], Martyna K. Grzegorzek\_[Red.], Bartosz Kaźmierczak [Red.], 10th Conference on Interdisciplinary Problems in Environmental Protection and Engineering, EKO-DOK 2018 : [16-18 April 2018, Polanica-Zdrój, Poland] : book of abstracts. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2018. 104 s.

## **7. Udział w Konferencjach**

- X Konferencja Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska (EKO-DOK 2018), Polanica-Zdrój, 08–10.04.2019 r.
- XII Konferencja Naukowa Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska (MEMPEP 2018), Zakopane, 13-16.6.2018 r.
- X Konferencja Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska (EKO-DOK 2018), Polanica-Zdrój, 16-18.4.2018 r.
- XIV Szkoła Membranowa, Wilga k. Warszawy, 22-25.10.2017 r.
- The 11th International Congress on Membranes and Membrane Processes, ICOM 2017, San Francisco (USA), 29.07–04.08.2019 r.
- The 9th Eastern European Young Water Professionals Conference, Budapeszt (Węgry), 24-27.5.17
- International Conference on Advances in Energy Systems and Environmental Engineering (ASEE17), Wrocław, 2-5.7.2017.
- IX Konferencja Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska, Boguszów-Gorce, 23-25.4.2017 r.
- 3rd International Conference on Desalination using Membrane Technology, Las Palmas (Hiszpania), 2-5.4.2017.
- Desalination for the Environment: Clean Water and Energy, Rzym, 22.05.-26.05.2016.
- VIII konferencja Doktorantów i Młodych Pracowników Nauki, Boguszów-Gorce (EKO-DOK 2016), 11-13.04.2016 r.
- Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska, Zakopane, 15.06-18.06.2016.
- II Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce- Badania i Rozwój Wrocław, 25.11.2015
- XIII Ogólnopolska Szkoła Membranowa, Przysiek k. Torunia, 18-21.10.2015
- VII konferencja Doktorantów i Młodych Pracowników Nauki, Boguszów-Gorce (EKO-DOK 2015), 20-22.04.2015 r.

## **8. Udział w pracach Komitetów Organizacyjnych**

- Udział w pracach Komitetu Organizacyjnego Konferencji Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska (EKO-DOK 2017, EKO-DOK 2018, EKO-DOK 2019).

- Udział w pracach Komitetu Organizacyjnego Konferencji International Conference on Advances in Energy Systems and Environmental Engineering (ASEE17, ASEE19).

## **9. Inne zadania**

Wykładowca w szkole letniej „TECHSummer School 2017”. Prowadzone kursy: Wastewater Treatment (zajęcia laboratoryjne) i Water Treatment (zajęcia laboratoryjne).