

transport jonów przez membrany jonowymiennie z roztworu odsalanego do koncentratu. Aniony obecne w strumieniu zasilającym przemieszczają się w stronę anody tak długo, aż napotkają membranę kationowymienną. Analogicznie, kationy migrują w stronę katody dopóki nie dotrą do membrany anionowymienną, nieprzepuszczalnej dla nich. W efekcie strumień zasilający ulega rozdzielowi na dwa strumienie, tj. diluat – pozbawiony jonów oraz koncentrat – strumień zateżony, w którym gromadzą się jony usunięte z roztworu elektrolitu. W celu minimalizacji ilości powstających ścieków oraz w celu zwiększenia stopnia odzysku wody, w praktyce proces elektrodializy prowadzony jest z recyrkulacją koncentratu. Z uwagi na rodzaj stosowanych w procesie membran, można mówić o elektrodializie konwencjonalnej oraz monoselektywnej. Membrany stosowane w elektrodializie monoselektywnej, oprócz typowej dla wszystkich membran do elektrodializy selektywności w stosunku do anionów bądź kationów, cechuje także preferencyjny transport jonów jednowartościowych, np. chlorków czy azotanów.

Metodyka badań

Badania nad usuwaniem azotanów z roztworów wodnych przeprowadzono wykorzystując membrany kationowymiennie typu Neosepta CMX oraz dwa typy membran anionowymiennych, tj. standardowych – typu Neosepta AMX oraz monoanionoselektywnych – typu Neosepta ACS (Tokuyama Corporation, Japan). Badania przeprowadzono w laboratoryjnej instalacji do elektrodializy Geomasep 136, zawierającej 10 par komór. Powierzchnia czynna membran jednego znaku wynosiła 360 cm². Przyjęty stosunek objętości diluatu do koncentratu (10 dm³:1,8 dm³) zapewnił uzyskanie wysokiego stopnia odzysku wody, tj. 84,75%.

Badaniom poddano roztwory dwuskładnikowe oraz roztwory czteruskładnikowe. Roztwory dwuskładnikowe zawierały azotany o stężeniu 2,5 val/m³ (35 gN/m³) oraz jeden z jonów towarzyszących, tj. Cl⁻, SO₄²⁻ albo HCO₃⁻, o początkowym stężeniu 0+8 val/m³ (do sporządzenia roztworów wykorzystano sole sodu). W pierwszym etapie badań elektrodializę tych roztworów przeprowadzono przy stałej gęstości prądu równej 10 A/m². W dalszej części badań proces prowadzono przy trzech gęstościach prądu (10 A/m², 15 A/m² i 20 A/m²), a początkowe stężenie każdego ze składników jonowych wynosiło 2,5 val/m³. Przyjęte gęstości prądowe były mniejsze od wartości granicznej, której w procesie elektrodializy nie należy przekraczać, ze względu na szereg niekorzystnych zjawisk w komorach elektrodializera [7].

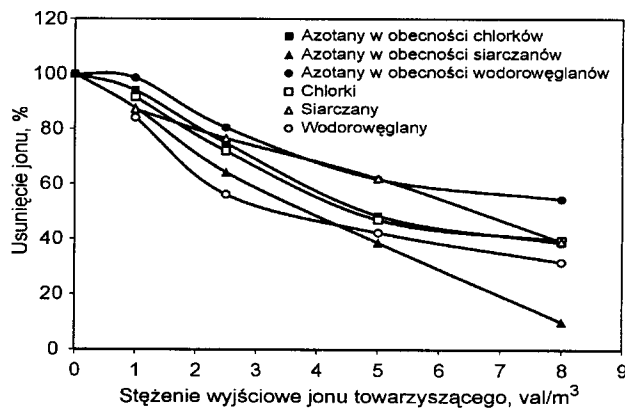
Ostatnim etapem badań była elektrodializa roztworów czteruskładnikowych, zawierających wszystkie wymienione jony o jednakowych stężeniach (2,5 val/m³). Proces przeprowadzono przy trzech gęstościach prądu, tj. 20 A/m², 25 A/m² i 30 A/m².

Czas każdego procesu wynosił 2 godz. W trakcie procesu oznaczono zawartość poszczególnych anionów w diluacie. Chlorki oraz wodorowęglany oznaczono metodą miareczkową, natomiast azotany i siarczany oznaczono metodą spektrofotometryczną (DREL 2000).

Dyskusja wyników badań

Elektrodializa klasyczna

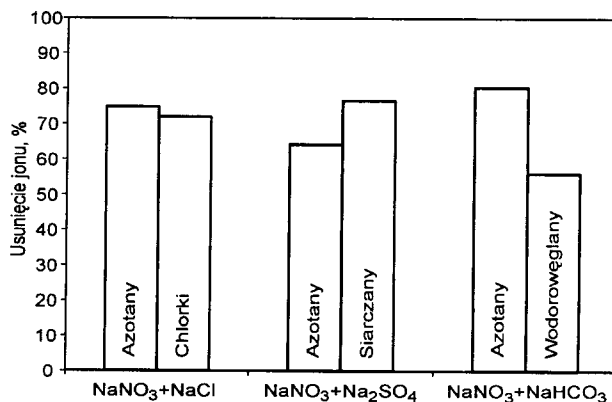
Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono efekty elektrodializy roztworów dwuskładnikowych o różnych początkowych stężeniach jonu towarzyszącego i stałym stężeniu początkowym azotanów (2,5 val/m³).



Rys. 2. Wpływ rodzaju i stężenia początkowego jonu towarzyszącego na usuwanie anionów w procesie elektrodializy klasycznej ($i=10 \text{ A/m}^2$, $t=2 \text{ h}$)

Podczas elektrodializy roztworu, którego jedynym składnikiem były azotany, po czasie 2 godz. uzyskano całkowite ich usunięcie (rys. 2), jednakże gdy w roztworze obecny był jon towarzyszący, stopień usunięcia azotanów zmalał. Dodatkowo, usunięcie azotanów zmniejszało się wraz ze wzrostem stężenia jonu towarzyszącego, gdyż transport elektronów w polu elektrycznym w coraz większym stopniu był przejmowany przez ten jon. O skuteczności usuwania z wody azotanów decydowało nie tylko stężenie, ale także rodzaj jonu towarzyszącego. Stosunkowo najmniej w usuwaniu azotanów przeszkadzały wodorowęglany. Przy najwyższym stężeniu jonu HCO₃⁻ (8 val/m³) nastąpił spadek skuteczności usuwania azotanów ze 100% do 54,42%. Jony siarczanowe utrudniły natomiast transport azotanów w największym stopniu – przy stężeniu siarczanów równym 8 val/m³ skuteczność procesu spadła ze 100% do 10%.

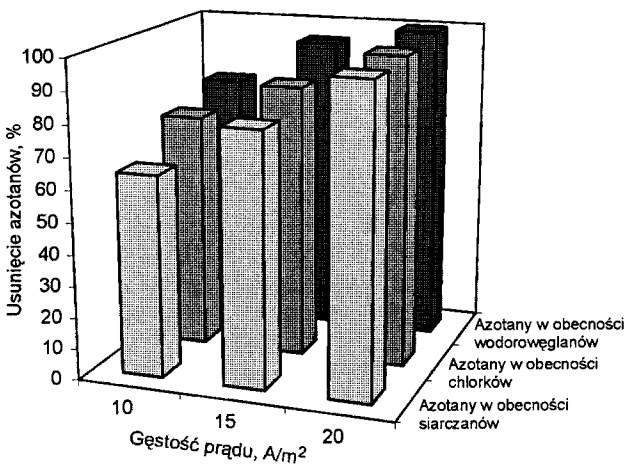
Na rysunku 3 pokazano efekt usunięcia azotanów oraz jonów towarzyszących dla trzech rozważanych roztworów dwuskładnikowych. Przy jednakowym stężeniu soli jonem najwolniej usuwanym były wodorowęglany, a z kolei w ich obecności azotany usuwane były najszybciej. Inaczej na transport



Rys. 3. Wpływ rodzaju jonu towarzyszącego na efekty elektrodializy klasycznej ($i=10 \text{ A/m}^2$, $t=2 \text{ h}$, stężenie jonów 2,5 val/m³)

azotanów wpływały siarczany – same będąc szybciej usuwane, hamowały usuwanie azotanów (w obecności siarczanów zaobserwowano najniższe usunięcie azotanów), natomiast chlorki, niezależnie od początkowego stężenia, były usuwane z podobną skutecznością jak azotany. Uzyskane wyniki można wytłumaczyć różną wielkością jonów: stosunkowo powoli usuwane wodorowęglany były równocześnie jonami największymi, azotany i chlorki cechowały się porównywalną wielkością – stąd też i zbliżonym stopniem usunięcia, natomiast siarczany, mimo iż większe od chlorków i azotanów, są jodem dwuwartościowym, a przez to bardziej konkurencyjnym nośnikiem elektronów, niż jednowartościowe chlorki i azotany.

W następnej części badań przeanalizowano wpływ gęstości prądu na skuteczność elektrodializy roztworów dwuskładnikowych. Usunięcie jonów rosło oczywiście wraz ze wzrostem gęstości prądu, co było związane z bardziej intensywnym przepływem elektronów, których nośnikiem w procesie były właśnie jony. Azotany były usuwane najszybciej z roztworów zawierających wodorowęglany i chlorki. Jednak już przy najwyższej gęstości prądu (20 A/m^2), skuteczność usunięcia azotanów ze wszystkich roztworów dwuskładnikowych była zbliżona – także z roztworów zawierających siarczany (rys. 4).



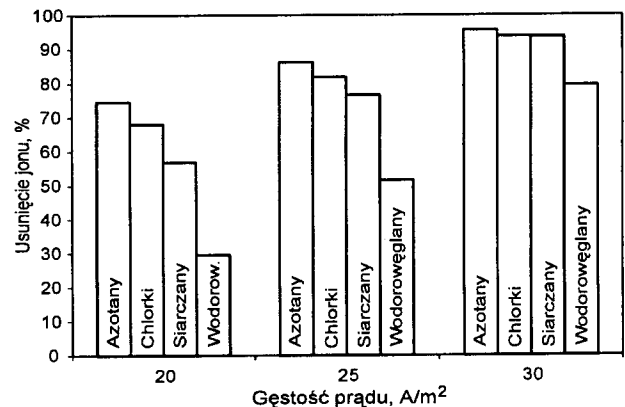
Rys. 4. Wpływ gęstości prądu oraz składu roztworu na usunięcie azotanów w procesie elektrodializy klasycznej ($t=2 \text{ h}$, stężenie jonów $2,5 \text{ val/m}^3$)

Zaobserwowano również, że przy niższych gęstościach prądu różnice w usuwaniu poszczególnych składników roztworu były znaczne, jednak wraz ze wzrostem gęstości prądu (w miarę zbliżania się do gęstości granicznej) zaobserwowano zbliżoną efektywność usuwania różnych jonów [8]. Dla przykładu, różnica w stopniu usunięcia siarczanów i azotanów przy $i=10 \text{ A/m}^2$ wynosiła 12,4% (na korzyść siarczanów), natomiast przy $i=20 \text{ A/m}^2$ już tylko 2,1%. Gdy azotany występowały w obecności wodorowęglianów, różnica zmalała z 24,3% (na rzecz azotanów) do 3,5% przy najwyższej gęstości prądu. Wynikało to ze wspomnianego wcześniej faktu, iż w miarę wzrostu gęstości prądu potrzeba coraz więcej jonów do transportu elektronów i traci powoli na znaczeniu rodzaj jonu (jego wielkość czy ładunek).

Kolejna faza badań dotyczyła roztworów czteroskładnikowych. Roztwory te, o składzie typowym dla wód naturalnych, pozwalają zbadać skuteczność procesu elektrodializy do usuwania azotanów w warunkach zbliżonych do rzeczywistych. Proces prowadzono przy trzech różnych gęstościach prądu,

uzyskując w każdym wypadku obniżenie stężenia azotanów poniżej stężenia dopuszczalnego w wodzie do picia (10 gN/m^3). Wyniki skuteczności elektrodializy (po 2 godz. procesu) przedstawiono na rysunku 5.

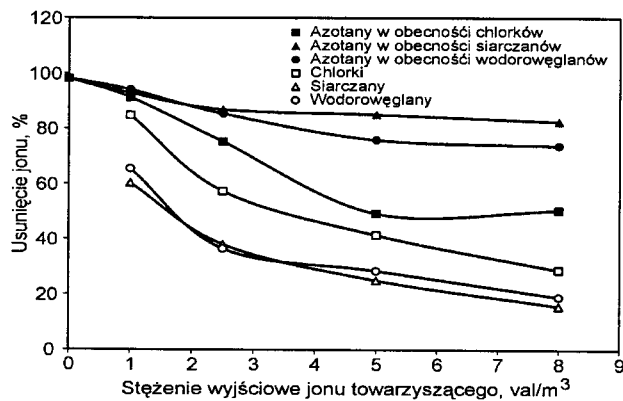
Jonem najlepiej usuwanym z wody (niezależnie od stosowanej gęstości prądu) były azotany. Następne w kolejności były chlorki, siarczany i wodorowęglany (te ostatnie usuwane były znacznie wolniej niż pozostałe składniki). Siarczany, które w roztworach dwuskładnikowych hamowały transport azotanów i same były usuwane lepiej od nich, w roztworach czteroskładnikowych straciły na znaczeniu jako nośniki elektronów. Zaobserwowano, iż im wyższa była gęstość prądu, tym uzyskano wyższą skuteczność odsolenia roztworów i tym mniejsze były dysproporcje w szybkości usuwania poszczególnych składników. Oznacza to, że w roztworach czteroskładnikowych (w których występuje kilka różnych nośników prądu), o szybkości usuwania decyduje przede wszystkim wielkość jonów. Pamiętać także należy, że przy wyższych gęstościach prądu (bliskich granicznej gęstości prądu), w coraz większym stopniu usuwane są także pozostałe jony obecne w wodzie, co nie zawsze jest efektem pożądanym (rys. 5). Toteż dla uzyskania wysokiej retencji pozostałych jonów wskazane jest prowadzenie procesu przy niskiej gęstości prądu (np. 20 A/m^2), która pozwoli obniżyć zawartość azotanów poniżej wartości dopuszczalnej, a ponadto zapewni największy stopień zatrzymania w wodzie pozostałych składników jonowych.



Rys. 5. Wpływ gęstości prądu na usunięcie jonów z roztworu czteroskładnikowego w procesie elektrodializy klasycznej ($t=2 \text{ h}$, stężenie początkowe składników $2,5 \text{ val/m}^3$)

Elektrodializa monoselektywna

W badaniach wykorzystano membrany monoanionoselektywne (Neosepta ACS), przyjmując analogiczny zakres prac jak dla procesu klasycznego. Na rysunku 6 przedstawiono efekty elektrodializy monoselektywnej roztworów dwuskładnikowych o różnych stężeniach początkowych jonu towarzyszącego. Z przedstawionych danych wynika, że azotany zdecydowanie najlepiej były usuwane w obecności siarczanów, co było efektem wykorzystania membran monoanionoselektywnych, które dzięki swojej strukturze utrudniają transport dużych jonów dwuwartościowych. Same siarczany były usuwane w małym stopniu, choć niewiele tylko mniejszym niż wodorowęglany (duży jon jednowartościowy). Także w obecności tych ostatnich skuteczność usuwania z wody azotanów była bardzo wysoka, jednak nieco niższa niż zaobserwowana



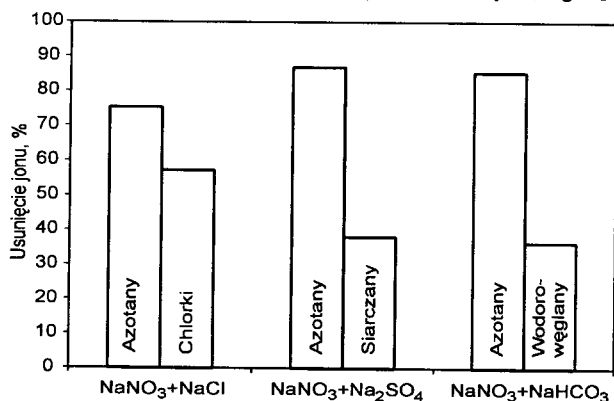
Rys. 6. Wpływ rodzaju i stężenia jonu towarzyszącego na usunięcie jonów w procesie elektrodializy monoselektywnej ($i=10 \text{ A/m}^2$, $t=2 \text{ h}$, początkowe stężenie azotanów $2,5 \text{ val/m}^3$)

w obecności siarczanów. Dobrze usuwane z wody były chlorki i – dzięki temu, że przejmują w znacznym stopniu transport prądu – istotnie utrudniają usuwanie azotanów. Chlorki były najlepiej usuwanym jonem towarzyszącym.

Usunięcie azotanów z roztworów dwuskładnikowych mała wraz ze wzrostem stężenia jonu towarzyszącego. Skuteczność usuwania zmniejszyła się odpowiednio z 98% (gdy w wodzie obecne były tylko azotany) do 50% (przy maksymalnym stężeniu chlorków) i do 82% (przy maksymalnym stężeniu siarczanów). Związane to było z przejmowaniem przez jon towarzyszący (szczególnie jon jednowartościowy) coraz większej części przeniesionego ładunku elektrycznego, w miarę wzrostu stężenia tego jonu. W wyniku ograniczonego transportu jonów dwuwartościowych oraz dużych jonów jednowartościowych (jak HCO_3^-), skuteczność usuwania azotanów obniżała się w niewielkim stopniu, nawet przy wysokim stężeniu tych jonów.

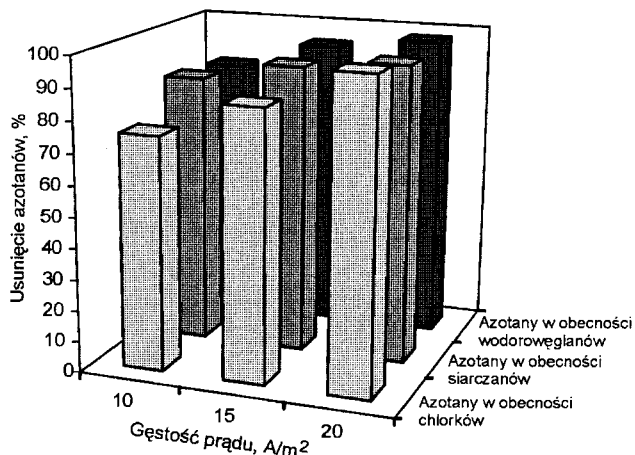
Na rysunku 7 zobrazowano efektywność usuwania jonów z roztworów dwuskładnikowych, przy jednakowym wyjściowym stężeniu obu składników ($2,5 \text{ val/m}^3$). Potwierdza on wcześniejsze obserwacje, iż azotany usuwane były najlepiej w obecności siarczanów (86,9%), następnie wodorowęglanów (85,35%) i najgłębiej wobec chlorków, jako jonu towarzyszącego (75,26%). Kolejność usuwania drugiego składnika roztworu była następująca: chlorki (57,31%), siarczany (38,08%) i wodorowęglany (36,50%).

Analizując wpływ gęstości prądu na skuteczność elektrodializy monoselektywnej roztworów dwuskładnikowych stwierdzono, że wraz ze wzrostem gęstości prądu malały różnice w usuwaniu azotanów i jonu towarzyszącego [8].



Rys. 7. Wpływ rodzaju jonu towarzyszącego na przebieg elektrodializy monoselektywnej ($i=10 \text{ A/m}^2$, $t=2 \text{ h}$, stężenie jonów $2,5 \text{ val/m}^3$)

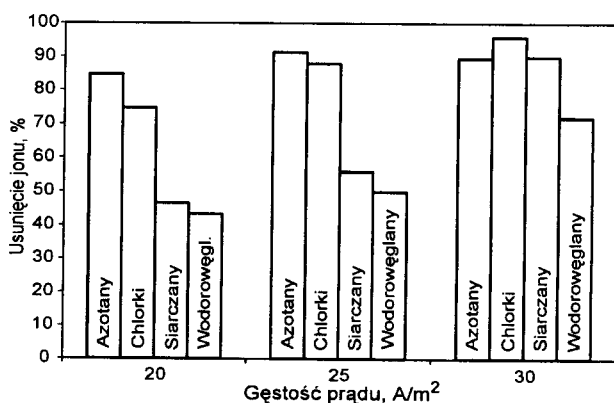
Na przykład, dla roztworu zawierającego azotany i siarczany różnica ta zmniejszyła się z 48,8% (dla $i=10 \text{ A/m}^2$) do 18,66% (dla $i=20 \text{ A/m}^2$). Analogicznie było w wypadku pozostałych roztworów. W miarę wzrostu gęstości prądu malały też różnice w skuteczności usuwania azotanów z poszczególnych roztworów. Przy najwyższej gęstości prądu wielkości te były na porównywalnym poziomie 95+98% (rys. 8).



Rys. 8. Wpływ gęstości prądowej oraz rodzaju jonu towarzyszącego na usunięcie azotanów w procesie elektrodializy monoselektywnej ($t=2 \text{ h}$, stężenie wyjściowe składników $2,5 \text{ val/m}^3$)

W ostatniej części badań określono skuteczność elektrodializy monoselektywnej roztworów czteroskładnikowych. Zaobserwowano (rys. 9), że przy niższych gęstościach prądu (20 A/m^2 i 25 A/m^2) najlepiej były usuwane azotany i chlorki (85+91% usunięcia dla azotanów i 75+88% dla chlorków), natomiast skuteczność usuwania siarczanów i wodorowęglanów była znacząco niższa (50+55%). Przy najwyższej gęstości prądu (30 A/m^2), bliskiej gęstości granicznej, selektywność membran monoanionoselektywnych wobec jonów wielwartościowych przestała być widoczna, tzn. siarczany były usuwane z taką samą skutecznością jak azotany.

Należy też zaznaczyć, że dla różnych gęstości prądu efekty usunięcia azotanów były zbliżone i wynosiły od 84,7% do 91,3% (rys. 9). Przy dłuższym czasie procesu (powyżej 2 godz.) rosła głównie skuteczność usuwania pozostałych jonów obecnych w roztworze. Tak więc, jeśli celem procesu jest obniżenie zawartości azotanów poniżej poziomu dopuszczalnego, to nie należy wydłużać czasu procesu ponad czas niezbędny do usunięcia azotanów, zwłaszcza jeśli równoczesne usunięcie innych jonów jest efektem niepożądanym.



Rys. 9. Wpływ gęstości prądowej na usunięcie poszczególnych jonów z roztworu czteroskładnikowego w procesie elektrodializy monoselektywnej ($t=2 \text{ h}$, stężenie składników $2,5 \text{ val/m}^3$)

Podsumowanie

W badaniach wykazano, że elektrodializa zapewnia wysoką skuteczność usuwania azotanów z wody. Przy odpowiednio dobranych warunkach prowadzenia procesu (gęstość prądu, czas trwania procesu, liczba komór w elektrodializatorze) i odpowiednim doborze membran (standardowe lub monoanionoselektywne – zależnie od składu uzdatnianej wody) proces ten pozwala na uzyskanie 90+99% usunięcia azotanów. Dla wód naturalnych, ujmowanych na potrzeby komunalne, jest to proces zapewniający spełnienie wymagań co do zawartości azotanów w wodzie do picia.

Zastosowanie elektrodializy monoselektywnej (z membranami Neosepta ACS) może być korzystne do usuwania azotanów z roztworów zawierających siarczany lub wodorowęglany. W elektrodializie monoselektywnej usunięcie azotanów z roztworu o wysokim stężeniu siarczanów jest większe nawet o 70%, w porównaniu z efektami uzyskanymi w procesie elektrodializy klasycznej (z membranami Neosepta AMX). Równocześnie stopień zatrzymania siarczanów przez membrany Neosepta ACS jest w takim roztworze większy o 25%. Zastosowanie membran monoanionoselektywnych w wypadku roztworów o wysokim stężeniu wodorowęglanów pozwala zwiększyć stopień usunięcia azotanów o 20%, przy jednocześnie większym zatrzymaniu wodorowęglanów (o 12% w porównaniu z elektrodializą klasyczną). Jeśli natomiast w roztworze – obok azotanów – obecne są chlorki, wówczas dla obu rodzajów membran uzyskuje się zbliżone efekty. Biorąc pod uwagę wyższy koszt membran monoanionoselektywnych oraz większe zużycie energii, w tym wypadku bardziej opłacalne jest wykorzystanie standardowych membran Neosepta AMX.

Ponieważ wody naturalne zawierają wiele składników, tak więc rzeczywiste warunki, w których będzie prowadzony

proces oddają najlepiej roztwory czteroskładnikowe. Zastosowanie membran monoanionoselektywnych Neosepta ACS jest korzystne w wypadku prowadzenia procesu przy niższych gęstościach prądu ($20+25 \text{ A/m}^2$) oraz przy czasie procesu nie przekraczającym 2 godz. W takiej sytuacji elektrodializa monoselektywna zapewnia skuteczniejsze usunięcie azotanów z wody niż proces klasyczny (do 10%), przy jednocześnie znacznie wyższej retencji siarczanów (różnica w zatrzymaniu siarczanów w obu procesach sięga 20%) i skutecznym zatrzymaniu wodorowęglanów.

LITERATURA

1. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities, 1998, No. L 330/32..
2. A. ZIEBHART: Well water, nitrates and the Blue Baby syndrome methemoglobinemia. Water Resource Management, 1991.
3. Europe's Environment: The Dobbris Assesment: the report on the state of the pan-European environment. Chapter 5 – Inland Waters. Raport EEA for European Environment Agency, 2001.
4. A. L. KOWAL: Zanieczyszczenie wód związkami azotowymi. Ochrona Środowiska, 1986, nr 3(29), ss. 3–6.
5. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Wrocław–Warszawa 1996.
6. S. A. RYBICKI: Możliwości usuwania azotanów z wody do picia – wybrane zagadnienia. Ochrona Środowiska, 1997, nr 3(66), ss. 9–14.
7. M. BODZEK i inni: Techniki membranowe w ochronie środowiska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
8. A. CZARNECKA: Usuwanie azotanów z wody metodą elektrodializy. Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wrocław 2002 (praca nie publikowana).

Wiśniewski, J., Róžańska, A. Removal of Nitrates from Water Solutions by Electrodialysis. *Ochrona Środowiska* 2002, Vol. 24, No. 4, pp. 11–15.

Abstract: The electrodialysis process (classical and monoselective) was used to remove nitrates from water solutions containing two or four polluting species. Monoselective electrodialysis (with monoanionselective membranes) was found to be useful for the removal of nitrates from sulfates or bicarbonates containing solutions. The process was particularly effective when the solution displayed a high sulphate concentration (8 eq/m^3), yielding nitrate removal and sulfate retention by 70% and 25%, respectively, higher than those obtained with classical electrodialysis. A similar pattern was observed with solutions of a high bicarbonate concentration, where the removal of

nitrates and the retention of bicarbonates were by 20% and 12%, respectively, higher as compared to the classical electrodialysis process. With four-component (nitrates, chlorides, sulfates and bicarbonates) solutions, monoselective electrodialysis yielded a higher removal of nitrates (by 10%) and a higher retention of sulfates (by 20%) than the classical process. It was found that the efficiency of ion removal increases with increasing current densities, but this increase was concomitant with a decrease in the difference between the removal efficiencies for particular components of the water solution. Thus, in order to achieve the monoselective effect, it is necessary to carry out the process with lower current densities, i.e. 15 A/m^2 for two-component solutions and 25 A/m^2 for four-component solutions.