

Katarzyna Majewska-Nowak

Odzyskiwanie barwników i soli mineralnych z wód poprocesowych w układzie elektrodializy porcjowej z membranami monoanionoselektywnymi

Proces elektrodializy (ED) jest wykorzystywany do odsalania i zatężania wód i ścieków przemysłowych od ponad 60 lat [1]. Główne obszary zastosowania tego procesu to przede wszystkim odsalanie wód słonawych i przygotowanie wody do zasilania kotłów energetycznych. Jednakże do najważniejszych zalet elektrodializy należy możliwość oddzielania substancji obdarzonych ładunkiem od obojętnych składników roztworu. Stosowanie specjalnych membran, tzw. membran monojonoselektywnych pozwala też na frakcjonowanie jonów jedno- i wielwartościowych tego samego znaku [2].

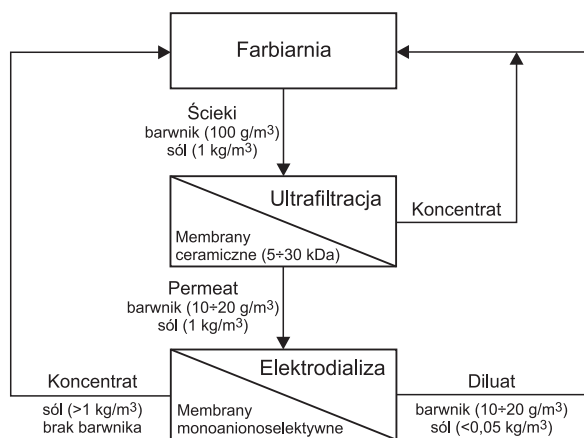
Proces elektrodializy najintensywniej został wdrożony w przemyśle chemicznym, spożywczym, farmaceutycznym i energetycznym [3]. Wśród najistotniejszych zastosowań elektrodializy należy wymienić odsalanie białek i serwatki, odzyskiwanie kwasów mineralnych i organicznych, produkcja witaminy C i kwasu mlekowego [4]. Ostatnio modernizuje się wiele przemysłowych stacji demineralizacji wody, wprowadzając w miejsce tradycyjnych wymienników jonowych procesy elektromembranowe [5]. Elektrodializa jest z powodzeniem stosowana do usuwania niektórych uciążliwych składników mineralnych z wód przeznaczonych do spożycia, takich jak bromiany [6, 7], fluorki [8] lub azotany [9, 10]. Największa (220 tys. m³/d) instalacja odsalająca wody słonawe metodą elektrodializy odwracalnej (EDR) w celu otrzymania wody do spożycia znajduje się w Abrera (Hiszpania) [11]. Również w Hiszpanii (Sant Boi del Llobregat) została wybudowana największa stacja EDR (56 tys. m³/d) oczyszczająca ścieki komunalne w celu odzyskania wody do celów rolniczych [11].

Organiczne składniki ścieków (zwłaszcza przemysłowych) często stanowią cenną frakcję, którą warto odzyskać. Niektóre substancje organiczne mają charakter obojętny i ich oddzielenie od składników jonowych wydaje się stosunkowo proste. Przykładem może być separacja kwasu octowego (jako związku obojętnego) od soli mineralnych (NaCl i Na₂SO₄) [12]. W pracy tej wykazano, że na transport kwasu octowego przez membrany jonowymienne ma wpływ jedynie zjawisko dyfuzji oraz rodzaj soli mineralnej. Podobnie można odzyskiwać aromatyczny kwas aminowy z mieszaniny zawierającej siarczany i fosforany – stopień odsolenia podczas długoterminowej (319 h) elektrodializy wyniósł 78% (siarczany) i 84% (fosforany), przy stopniu odzyskania kwasu wynoszącym 78% [13].

Trudności w uzyskaniu odpowiedniej skuteczności rozdziału pojawiają się wówczas, gdy składniki organiczne mają ładunek i muszą być odseparowane od innych składników jonowych (mineralnych). Obdarzone ładunkiem substancje organiczne o masie cząsteczkowej kilkuset Daltonów mogą migrować przez membrany jonowymienne lub blokować ich pory, przyczyniając się do zanieczyszczenia produktu lub zintensyfikowania zjawiska blokowania membran (fouling). Mechanizm transportu jonowych substancji organicznych w procesie ED nie jest dostatecznie poznany. W pracy [14] badano proces elektrodializy odsalania roztworów zawierających substancje organiczne o charakterze obojętnym (glicyna) i jonowym (kwas octowy, kwas asparaginowy, metyloamina, lizyna) oraz sole mineralne (NaCl i MgSO₄). W testach wykorzystano klasyczne aniono- i kationowymienne membrany do ED oraz monoselektywne membrany anionowymienne firmy PCA. Stwierdzono, że masa cząsteczkowa jonowych substancji organicznych ma duży wpływ na skuteczność elektrodializy odsalania – im większy był rozmiar jonów składników organicznych, tym lepiej były one zatrzymywane w komorach diluatu. Autorzy zaobserwowali również, że zdecydowanie lepszą skuteczność rozdziału anionowych substancji organicznych od soli uzyskano w procesie ED z zastosowaniem monoselektywnych membran anionowymiennej. Odsalanie rzeczywistych koncentratów po procesie odwróconej osmozy pozwoliło na zatrzymanie 85% frakcji organicznej w diluacie [13]. Próbę wyjaśnienia mechanizmu oddzielania małych organicznych jonów od soli mineralnych w procesie ED podjęto też w pracy [15], w której stwierdzono, że selektywność membran zależała w znacznym stopniu od gęstości prądu oraz od rozmiaru, rodzaju ładunku i grup funkcyjnych jonów organicznych. Wykazano, że jony organiczne o większej masie cząsteczkowej (>130 Da) adsorbowały się na powierzchni membran i tworzyły dodatkową warstwę, wpływając w ten sposób na selektywność membran.

Celem badań przedstawionych w niniejszej pracy było określenie możliwości odsalania roztworów anionowych barwników organicznych w procesie elektrodializy z wykorzystaniem – obok konwencjonalnych membran kationowymiennej – membran monoanionoselektywnych. Rozwiązanie to pozwoli na otrzymanie dwóch użytecznych strumieni – roztworu barwnika i roztworu soli z wyczerpanej kąpieli farbiarskiej oczyszczonej wstępnie w procesie ultrafiltracji (rys. 1). Opisane w tym artykule eksperymenty są kontynuacją wcześniejszych badań, w których wykazano, że podczas konwencjonalnej elektrodializy nie udało

Dr hab. inż. K. Majewska-Nowak: Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
katarzyna.majewska-nowak@pwr.wroc.pl



Rys. 1. Koncepcja odzyskiwania barwników i soli mineralnych w zintegrowanym układzie ultrafiltracja–elektrodializa

Fig. 1. Block diagram of dye and salt recovery in dye-houses by an integrated ultrafiltration–electrodialysis system

się utrzymać stężenia anionowych barwników w komorach diluatu na stałym poziomie, gdyż podlegały one zjawisku sorpcji membranowej lub były transportowane do komór koncentratu. Na tej podstawie założono, że zastosowanie specjalnych membran monoanionoselektywnych, zamiast tradycyjnych membran anionowymiennych, pozwoli na wyeliminowanie migracji makroanionów barwników z komór diluatu do komór koncentratu lub ich wnikania w strukturę membran. Membrany monoselektywne z założenia umożliwiają transport jedynie jonów jednowartościowych, podczas gdy jony wielowartościowe zostają zatrzymane w komorach diluatu. Jest to możliwe dzięki dodatkowej warstwie, np. z polielektrolitu na powierzchni membrany o ładunku przeciwnym do ładunku membrany. Warstwa ta stanowi barierę eliminującą transport dużych jonów wielowartościowych, natomiast jony jednowartościowe mogą przenikać przez membranę, gdyż w ich przypadku siły elektrostatycznego odpychania są słabe [16].

Metodyka badań

Badania nad odsalaniem wodnych roztworów barwników przeprowadzono wykorzystując standardowe membrany kationowymienne typu Selemion CMV (Asahi Glass, Japonia) oraz monoanionowymienne membrany typu Neosepta ACS (Tokuyama Corp., Japonia). Właściwości membran przestawiono w tabeli 1.

W badaniach wykorzystano następujące barwniki (Merck, Zachem): oranż metylowy (327 Da), czerwień indygo (466 Da), czerń amidową (618 Da), żółcień tytanową (696 Da), zieleń bezpośrednią (878 Da), błękit helionowy (980 Da) i czerń bezpośrednią (1060 Da). Stężenie barwników w testowanych roztworach wynosiło $8\div 12\text{ g/m}^3$. Jako związek powodujący zasolenie testowanych roztworów barwników zastosowano chlorek sodu, którego stężenie w roztworach modelowych barwników wynosiło 1 kg/m^3 .

Proces elektrodializy prowadzono w laboratoryjnej instalacji PCCell BED-1 System (PCCell GmbH, Niemcy) wyposażonej w elektrodializator typu PCCell 64002 zawierający 10 par komór [16] utworzonych z 11 membran kationowymiennych i 10 membran monoanionowymiennych. Powierzchnia czynna pojedynczej membrany wynosiła 64 cm^2 . Wartości strumienia objętości koncentratu, diluatu i roztworu elektrodowego w stosie ED utrzymywano na stałym poziomie $90\text{ dm}^3/\text{h}$, co zapewniło prędkość przepływu cieczy w komorach wynoszącą $6,25\text{ cm/s}$.

Właściwe badania odsalania roztworów barwników poprzedzono testami elektrodializacyjnego odsalania modelowych roztworów chlorku sodu (NaCl). Początkowe objętości diluatu i koncentratu były takie same i wynosiły 2 dm^3 . Instalacja pracowała w systemie okresowym, tzn. oba strumienie diluatu i koncentratu cyrkulowały w stosie ED do momentu zakończenia procesu odsalania. Początkowe stężenie soli mineralnej zarówno w diluacie, jak i koncentracie wynosiło 1 kg/m^3 . Odsalanie prowadzono przy natężeniu prądu wynoszącym $0,05\text{ A}$, $0,1\text{ A}$, $0,15\text{ A}$, $0,2\text{ A}$ i $0,25\text{ A}$, co odpowiadało gęstościom prądu $0,78\text{ mA/cm}^2$,

Tabela 1. Właściwości membran jonowymiennych wykorzystanych w badaniach

Table 1. Properties of the ion-exchange membranes tested

Parametr	Membrana	
	kationowymienna Selemion CMV Asahi Glass Corp. (Japonia)	anionowymienna Neosepta ACS Tokuyama Corp. (Japonia)
Grubość, μm	130+150	150+200
Pojemność jonowymienna, mmol/g	około 2,4	1,4+2,0
Oporność elektryczna, $\Omega\cdot\text{cm}^2$	2,0+3,5 (0,5 M NaCl)	2+2,5 (0,5 M NaCl)
Odporność termiczna (maks. temp. pracy), $^{\circ}\text{C}$	40	duża
Odporność chemiczna	duża	duża
Odporność mechaniczna (maks. ciśnienie pracy), MPa	0,16	0,15
Selektywność (liczba przenoszenia) t- Na^+ t- Cl^-	>0,96 –	– >0,98
Selektywność (liczba przenoszenia) anionów wielowartościowych (SO_4^{2-})	–	<0,005
Forma jonowa	Na^+	Cl^-
Grupa funkcyjna	$-\text{SO}_3^-$	$-\text{NR}_3^+$

1,56 mA/cm², 2,34 mA/cm², 3,12 mA/cm² i 3,91 mA/cm². Zakres stosowanego natężenia prądu dobrano tak, by nie została przekroczona graniczna gęstość prądu, przy założonym stopniu odsolenia roztworu.

Graniczną gęstość prądu wyznaczono teoretycznie ze wzoru [17]:

$$i_{\text{lim}} = \frac{k C_D^+ F}{T_m^+ - T^+} \quad (1)$$

w którym:

i_{lim} – graniczna gęstość prądu, A/m²

k – współczynnik wnikania masy, dm³/m²s (0,1 dm³/m²s)

C_D^+ – stężenie kationów (Na⁺) w diluacie po procesie odsalania, val/dm³

F – stała Faradaya (96 500 A·s/val)

T_m^+ – liczba przenoszenia kationów w membranie (0,95)

T^+ – liczba przenoszenia kationów w roztworze (0,45)

Zakładając 80%, 85%, 90% i 95% odsolenie roztworów (zarówno wody, jak i roztworów barwników z solą) na podstawie wzoru (1) wyznaczono odpowiednio następujące graniczne gęstości prądu: 65,42 A/cm², 49,07 A/cm², 32,71 A/cm² i 16,41 A/m² (6,54 mA/cm², 4,91 mA/cm², 3,27 mA/cm² i 1,64 mA/cm²). Uwzględniając powierzchnię membrany, wskazany zakres stosowanego natężenia prądu w instalacji PCCell 64002 to 0,1÷0,4 A, przy czym należy spodziewać się mniejszego stopnia odsolenia roztworu przy większym natężeniu prądu. Zaleca się pracę instalacji ED przy gęstości prądu około 0,8*i*_{lim}, czyli zakres natężenia prądu 0,05÷0,1 A (0,78÷1,56 mA/cm²) wydaje się najodpowiedniejszy ze względu na jakość diluatu.

W czasie odsalania obserwowano zmiany napięcia w funkcji czasu (przy stałym natężeniu prądu). Jako moment zakończenia procesu przyjęto wzrost napięcia do wartości 24,4 V, gdyż zgodnie z zaleceniem producenta spadek napięcia w przypadku pojedynczej komory nie powinien przekraczać 2÷2,5 V.

W celu określenia stopnia odsolenia roztworu mierzono przewodność właściwą roztworów NaCl (za pomocą konduktometru Elmetron CC-411) w komorach diluatu i koncentratu co 5÷10 min.

Zapotrzebowanie na energię elektryczną (E , kWh) w procesie odsalania modelowych roztworów NaCl i mieszanin barwnik–sól mineralna wyznaczono ze wzoru:

$$E = I \int_0^t U dt \quad (2)$$

w którym:

I – natężenie prądu przepływającego przez stos, A

U – napięcie, V

t – czas procesu odsalania, h

Wskaźnik zużycia energii (E_v , kWh/m³) obliczono z zależności:

$$E_v = \frac{E}{V_d} \quad (3)$$

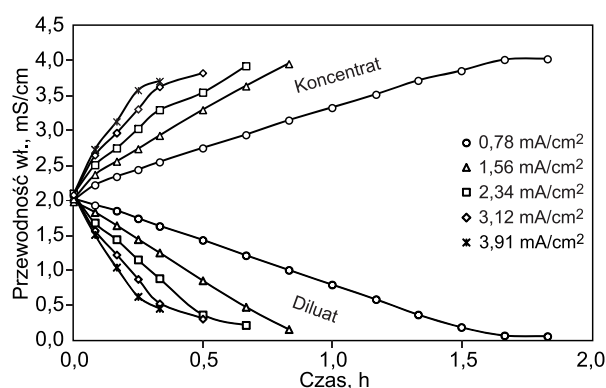
w której

E – zużycie energii w procesie odsalania, kWh

V_d – objętość odsalającego roztworu, m³ (objętość diluatu – 0,002 m³)

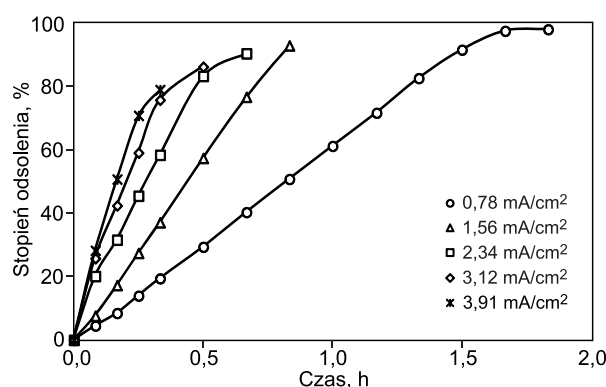
Dyskusja wyników

Skuteczność elektrodializacyjnego odsalania roztworów chlorku sodu o początkowym stężeniu 1 kgNaCl/m³ przy zmiennej gęstości prądu przedstawiono na rysunkach 2 i 3. Początkowe stężenie soli w koncentracie wynosiło również 1 kgNaCl/m³.



Rys. 2. Przewodność właściwa diluatu i koncentratu podczas elektrodializy w zależności od gęstości prądu (początkowe stężenie NaCl w diluacie i koncentracie 1 kg/m³)

Fig. 2. Diluate and concentrate conductivity during electro dialysis vs. current density (initial NaCl concentration in diluate and concentrate, 1 kg/m³)

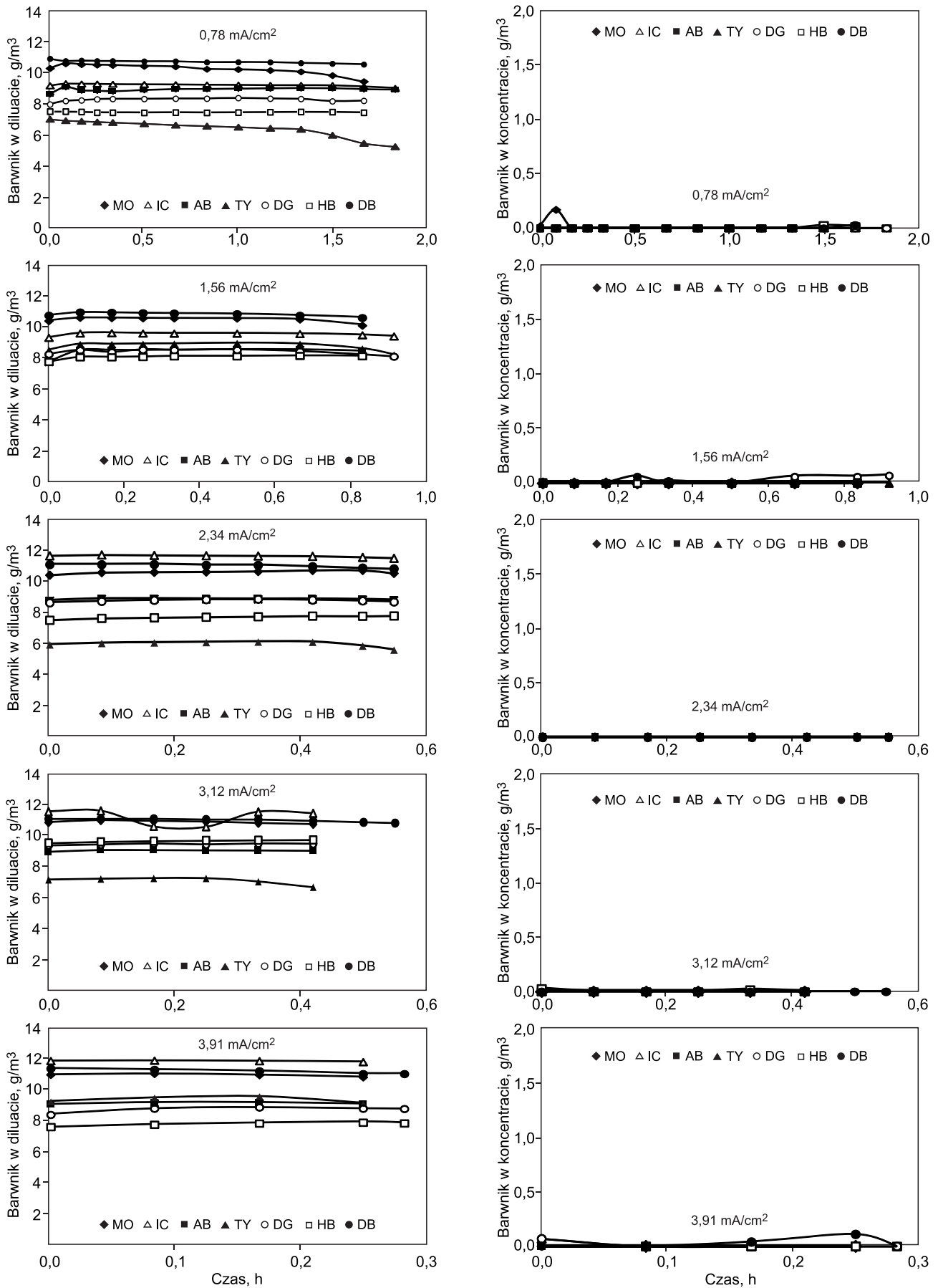


Rys. 3. Stopień odsolenia roztworu chlorku sodu podczas elektrodializy w zależności od gęstości prądu (początkowe stężenie NaCl w diluacie i koncentracie 1 kg/m³)

Fig. 3. Extent of desalination of sodium chloride solution during electro dialysis vs. current density (initial NaCl concentration in diluate and concentrate, 1 kg/m³)

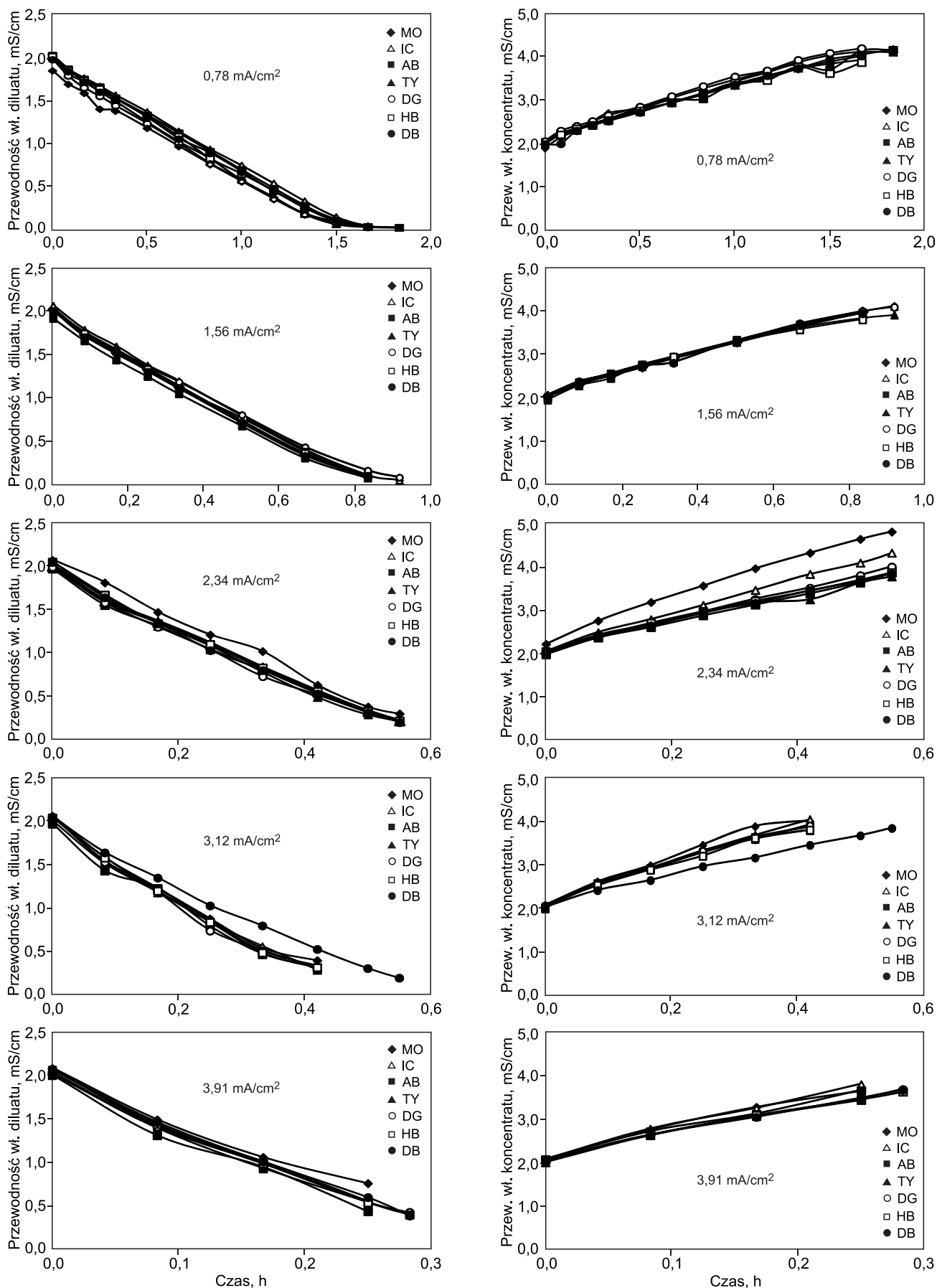
Stwierdzono wyraźną zależność pomiędzy zastosowaną gęstością prądu a czasem odsalania, co wynika z prawa Faradaya – ilość jonów przeniesionych z komory diluatu do komory koncentratu jest wprost proporcjonalna do natężenia prądu (czyli gęstości prądu) oraz czasu procesu. Tak więc zwiększenie gęstości prądu (przy danym stopniu odsolenia) będzie powodować proporcjonalne skrócenie czasu odsalania (rys. 2). Jednocześnie zaobserwowano pogarszającą się jakość diluatu wraz z rosnącą gęstością prądu. Można to tłumaczyć niekorzystnym wpływem polaryzacji stężeniowej, czyli szybkim wyczerpywaniem się jonów soli w warstwie polaryzacyjnej przy powierzchni membrany przy większym natężeniu prądu, co z kolei przyspieszało wzrost napięcia w stosie elektrodializacyjnym. Koniec procesu następował wówczas, gdy w masie roztworu w komorze diluatu obecna była jeszcze pewna ilość soli. Konsekwencją polaryzacji stężeniowej był mniejszy stopień odsolenia roztworu przy większych wartościach gęstości prądu (rys. 2). Bardzo duży stopień odsolenia (98%) uzyskano przy najmniejszej gęstości prądu (0,78 mA/cm²), zaś przy większych wartościach stopień odsolenia roztworu zmieniał się w granicach 79÷93%.

Skuteczność odsalania roztworów barwników organicznych przy różnych gęstościach prądu, przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Początkowe stężenie soli w komorach koncentratu i diluatu wynosiło 1 kgNaCl/m³, zaś początkowe stężenie barwników mieściło się w zakresie 8÷12 g/m³.



Rys. 4. Skuteczność procesu elektrodializy (zawartość barwnika) w czasie w zależności od gęstości prądu (początkowe stężenie NaCl w koncentracie i diluacie 1 kg/m³)

Fig. 4. Variations in electro dialysis efficiency (dye content) with operation time vs. current density (initial NaCl concentration in concentrate and diluate, 1 kg/m³)



Rys. 5. Skuteczność procesu elektrodializy (przewodność właściwa) w czasie w zależności od gęstości prądu (początkowe stężenie NaCl w koncentracie i diluacie 1 kg/m³)

Fig. 5. Variations in electrodesalination efficiency (conductivity) with operation time vs. current density (initial NaCl concentration in concentrate and diluate, 1 kg/m³)

Nadrzędnym celem badań było wykazanie możliwości odsalania roztworów anionowych barwników organicznych w procesie elektrodializy z membranami monoanionoselektywnymi. Wcześniejsze testy z tradycyjnymi membranami jonowymiennymi [16] wykazały, że anionowe barwniki organiczne, zwłaszcza o mniejszej masie cząsteczkowej, podlegały zjawisku sorpcji membranowej i nie było możliwe utrzymanie początkowego stężenia barwnika w celu jego odzyskania. Z tego też względu we wszystkich seriach z membranami monoanionowymi zwrócono uwagę na przebieg zmian stężenia barwnika zarówno w diluacie, jak i koncentracji w czasie procesu ED (rys. 4). Jednocześnie oceniono skuteczność odsalania roztworów barwników (rys. 5) mając na uwadze możliwie maksymalne odsolenie diluatu przy danej gęstości prądu. Czynnikiem ograniczającym uzyskanie jak najmniejszej przewodności diluatu był dopuszczalny wzrost napięcia w stosie ED (24,4 V).

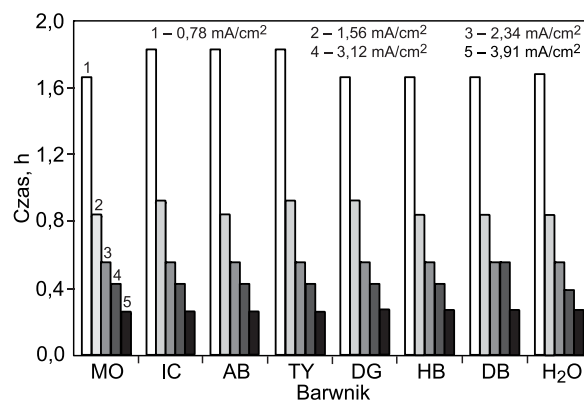
Analizując zależności pokazane na rysunku 4 można stwierdzić, że stężenie barwników w diluacie w zasadzie utrzymywało stałą wartość bez względu na stosowaną gęstość prądu i rodzaj barwnika. Największą skuteczność odzyskania barwników uzyskano przy gęstości prądu $2,34 \text{ mA/cm}^2$ – stężenie wszystkich testowanych barwników podczas procesu ED nie zmieniło się. Co więcej, nie zaobserwowano nawet śladowych ilości barwników w komorach koncentratu. Również przy gęstości prądu $1,56 \text{ mA/cm}^2$ stężenie barwników w obiegu diluatu pozostawało praktycznie stałe, jednakże w komorach koncentratu stwierdzono ślady obecności niektórych barwników. Najmniej korzystne z uwagi na skuteczność separacji barwników od chlorku sodu okazało się stosowanie najmniejszej ($0,78 \text{ mA/cm}^2$) i największej ($3,91 \text{ mA/cm}^2$) gęstości prądu. W pierwszym przypadku stężenie niektórych barwników w diluacie zmalało pod koniec procesu odsalania, co wobec braku obecności barwników w koncentracji wskazuje na wnikanie tych barwników w strukturę membrany anionowymiennej. Z kolei przy największej gęstości prądu miał miejsce transport cząstek niektórych barwników do komór koncentratu.

Podczas wszystkich testów oceniono również skuteczność odsalania roztworów barwników analizując zmiany przewodności właściwej diluatu i koncentratu podczas procesu ED. Ogólnie zależności te przy danej gęstości prądu były bardzo podobne, bez względu na masę cząsteczkową barwników (rys. 5). Przy małych gęstościach prądu zmiany przewodności właściwej diluatu i koncentratu dokładnie się pokrywały, natomiast przy większych wartościach zaobserwowano nieznaczne różnice w przebiegu tych zależności. W przypadku gęstości prądu równej $3,12 \text{ mA/cm}^2$ odsalanie przebiegało trochę wolniej jeżeli w roztworze była obecna czerń bezpośrednia o największej masie cząsteczkowej. Podobne odchylenia zaobserwowano przy największej gęstości prądu równej $3,91 \text{ mA/cm}^2$ – minimalnie wolniej odsalane były roztwory czerni bezpośredniej i błękitu helionowego, a więc barwników o dużych rozmiarach. Prawdopodobnie przy większym natężeniu prądu, wobec szybszego wyczerpywania się jonów soli przy powierzchni membrany, obecne w roztworze makroaniony barwników migrowały w kierunku membrany blokując jej powierzchnię i ograniczając transport soli z masy roztworu.

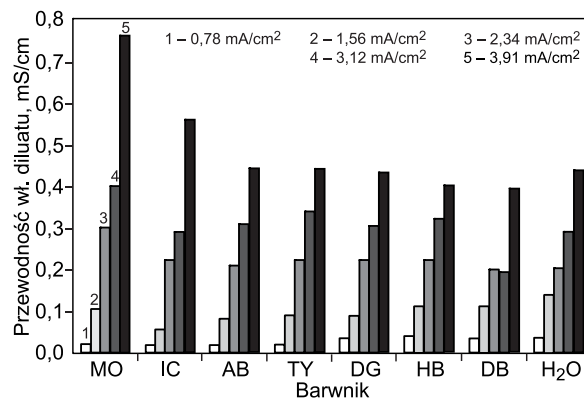
Procesy membranowe należą do technik oczyszczania i odsalania o dużym zapotrzebowaniu na energię. Dotyczy to zwłaszcza procesów elektromembranowych, w których energia jest wykorzystywana do transportu jonów przez

membrany w stosie elektrodializy oraz do pompowania cieczy w obiegach diluatu, koncentratu i roztworu elektrodowego. Wskaźnik zużycia energii może więc być parametrem ograniczającym praktyczne wykorzystanie procesu ED. Z tego też względu we wszystkich przeprowadzonych seriach pomiarowych obliczono wartości jednostkowego wskaźnika zużycia energii (rys. 8). Zużycie energii zależy od czasu trwania procesu odsalania oraz od różnicy stężeń na początku i na końcu procesu ED [17]. Dodatkowo więc, poza wartościami wskaźnika zużycia energii, zestawiono także czasy odsalania (rys. 6) i końcową przewodność właściwą uzyskanych diluatów (rys. 7) przy różnych wartościach gęstości prądu. Nie stwierdzono istotnego wpływu rodzaju barwnika na czas trwania procesu ED. Jedynie przy najmniejszej wartości gęstości prądu ($0,78 \text{ mA/cm}^2$) i barwników o małej masie cząsteczkowej (czerwień indygo, czerń amidowa, żółcień tytanowa) proces odsalania trwał o około 10 min dłużej niż pozostałych barwników. Z drugiej strony – dłuższy czas odsalania przyczynił się w tych przypadkach do uzyskania największego stopnia odsolenia, czyli uzyskania diluatu o najmniejszej przewodności właściwej (rys. 7).

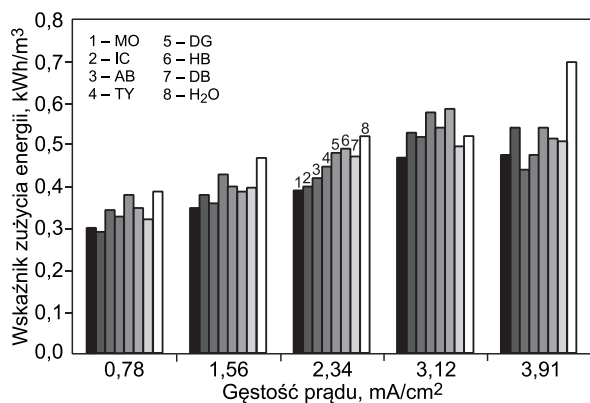
Wyniki zestawione na rysunku 7 prowadzą do bardzo interesującego wniosku – jakość diluatu była tym gorsza, im większa była gęstość prądu, co można wytłumaczyć niekorzystnym wpływem polaryzacji stężeniowej.



Rys. 6. Czas odsalania roztworów barwników w zależności od gęstości prądu (początkowe stężenie barwników $8-12 \text{ g/m}^3$, początkowe stężenie NaCl w diluacie i koncentracji 1 kg/m^3)
Fig. 6. Desalination operation time for dye solutions related to current density (initial dye concentration, $8-12 \text{ g/m}^3$; initial NaCl concentration in diluate and concentrate, 1 kg/m^3)



Rys. 7. Przewodność właściwa diluatu w zależności od gęstości prądu (początkowe stężenie barwników $8-12 \text{ g/m}^3$, początkowe stężenie NaCl w diluacie i koncentracji 1 kg/m^3)
Fig. 7. Conductivity of diluate related to current density (initial dye concentration, $8-12 \text{ g/m}^3$; initial NaCl concentration in diluate and concentrate, 1 kg/m^3)



Rys. 8. Wskaźnik zużycia energii w procesie odsalania roztworów barwników w zależności od gęstości prądu (początkowe stężenie barwników 8÷12 g/m³, początkowe stężenie NaCl w diluacie i koncentracie 1 kg/m³)

Fig. 8. Energy consumed for desalination of dye solutions related to current density (initial dye concentration, 8–12 g/m³; initial NaCl concentration in diluate and concentrate, 1 kg/m³)

Intensywność tego zjawiska była większa przy wyższych natężeniach prądu, gdyż wówczas szybkość transportu jonów w warstwie polaryzacyjnej była większa niż w masie roztworu i proces, wobec wyczerpania się jonów soli przy powierzchni membran od strony diluatu, musiał zostać przerwany, mimo iż w masie roztworu była obecna jeszcze sól. Najgorszą jakością charakteryzował się diluat uzyskany podczas odsalania roztworu oranżu metylowego przy największej gęstości prądu. Prawdopodobnie niekorzystny wpływ polaryzacji stężeniowej został dodatkowo wzmocniony blokowaniem struktury membrany anionowymiennej makroanionami oranżu metylowego, gdyż stwierdzono minimalny spadek stężenia tego barwnika w komorach diluatu podczas procesu ED (rys. 4).

Obliczone wartości wskaźnika zużycia energii przedstawiono na rysunku 8. Ogólnie można przyjąć, że im większa była wartość gęstości prądu, tym zapotrzebowanie na energię było większe. Jednakże różnice między seriami badań przy różnych wartościach gęstości prądu były niewielkie – od 0,3 kWh/m³ (przy 0,78 mA/cm²) do 0,5÷0,6 kWh/m³ (przy 3,91 mA/cm²). Wykazano natomiast tendencję do zwiększania się zapotrzebowania na energię wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej barwników, co mogło wiązać się z intensywniejszym blokowaniem powierzchni membrany przez barwniki o większych rozmiarach.

Wnioski

◆ Proces elektrodializy porcjowej może być stosowany do odzyskiwania barwników organicznych i soli mineralnych z wód poprocesowych, np. kąpeli farbiarskich. W przypadku odzyskiwania anionowych barwników organicznych niezbędnym warunkiem zapewniającym zadowalający stopień ich odzyskania jest zastosowanie membran monoanionoselektywnych zamiast tradycyjnych membran anionowymiennych.

◆ Skuteczność rozdziału anionowych barwników organicznych od soli mineralnych zależała od zastosowanej wartości gęstości prądu, natomiast wpływ masy cząsteczkowej barwników był niewielki. Mając na uwadze odzyskanie jak największej ilości barwników i zakładając 95% stopień odsolenia roztworu, proces elektrodializy należy prowadzić przy gęstości prądu w zakresie 1÷1,4*i*_{lim}. Przy mniejszych wartościach gęstości prądu może dochodzić do

zjawiska sorpcji membranowej barwników, zaś przy wartościach większych barwniki mogą przenikać przez membrany do komór koncentratu.

◆ Prowadzenie elektrodializy mieszanin barwników z solami mineralnymi przy dużych wartościach gęstości prądu (>2*i*_{lim}) zdecydowanie prowadziło do skrócenia czasu trwania procesu, jednakże przyczyniło się do znacznego pogorszenia jakości diluatu i zwiększenia zużycia energii.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr NN 523 4246 37 finansowanego przez MNiSW.

LITERATURA

1. R.W. BAKER: Membrane Technology and Application. McGraw Hill, 2000.
2. X. WANG, Y. NIE, X. ZHANG, S. ZHANG, J. LI: Recovery of ionic liquids from dilute aqueous solutions by electro dialysis. *Desalination* 2012, Vol. 285, pp. 205–212.
3. X. TU: Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science* 2005, Vol. 263, pp. 1–29.
4. R.K. NAGARALE, G.S. GOHIL, V.K. SHAHI: Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science* 2006, Vol. 119, pp. 97–130.
5. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005.
6. J. WIŚNIEWSKI, S. KLIBER: Usuwanie bromianów z roztworów wodnych w membranowym procesie wymiany jonowej. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 2, ss. 35–39.
7. F. VALERO, R. ARBÓS: Desalination of brackish river water using electro dialysis reversal (EDR). *Desalination* 2010, Vol. 253, pp. 170–174.
8. E. ERGUN, A. TOR, Y. CENGELGULU, I. KOCAK: Electro dialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions. *Separation and Purification Technology* 2008, Vol. 64, pp. 147–153.
9. M.A. MENKOUCHI SAHLIA, S. ANNOUARB, M. MOUNTADARB, A. SOUFIANEK, A. ELMIDAOUA: Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electro dialysis. *Desalination* 2008, Vol. 227, pp. 327–333.
10. A.M. DZIUBEK, J. MAĆKIEWICZ: Removal of nitrates from water by selective ion exchange. *Environment Protection Engineering* 2009, Vol. 35, No. 1, pp. 172–177.
11. F. VALERO, A. BARCELÓ, R. ARBÓS: Electro dialysis technology – theory and applications. In: *Desalination, Trends and Technologies* [M. SCHORR, Ed.], InTech, Croatia 2011.
12. E. SINGLANDE, H.R. BALMANN, X. LEFEVBRE, M. SPERANDIO: Improvement of the treatment of salted liquid waste by integrated electro dialysis upstream biological treatment. *Desalination* 2006, Vol. 199, pp. 64–67.
13. V. MONTIEL, V. GARCIA-GARCIA, J. GONZALEZ-GARCIA, F. CARMONA, A. ALDAZ: Recovery by means of electro dialysis of an aromatic amino acid from a solution with a high concentration of sulphates and phosphates. *Journal of Membrane Science* 1998, Vol. 140, pp. 243–250.
14. Y. ZHANG, B. van der BRUGGEN, L. PINOY, B. ME-ESSCHAERT: Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in electro dialysis. *Journal of Membrane Science* 2009, Vol. 332, pp. 104–112.
15. Y. ZHANG, L. PINOY, B. ME-ESSCHAERT, B. van der BRUGGEN: Separation of small organic ions from salts by ion-exchange membrane in electro dialysis. *American Institute of Chemical Engineering Journal* 2011, Vol. 57, pp. 2070–2078.
16. R. RAUTENBACH: Procesy membranowe. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.

Majewska-Nowak, K. Recovery of Dyes and Mineral Salts from Process Waters by Batch Electrodialysis with Monoanion Selective Ion-exchange Membranes. *Ochrona Srodowiska* 2012, Vol. 34, No. 4, pp. 35–42.

Abstract: Laboratory tests were conducted to determine the efficiency of dye solution desalination by batch electrodialysis involving monoanion selective ion-exchange membranes (instead of conventional anion-exchange membranes). In the study use was made of saline (NaCl) organic dye solutions differing in molecular weight (from 327 to 1080 Da). In the course of electrodialysis current density varied from 0.78 to 3.91 mA/cm². It was found that the efficiency of anionic organic dye separation from mineral salts was strongly influenced by the value of the current

density applied, and that the influence of the dye's molecular weight was negligible. Taking into account the need of recovering the highest possible quantity of dyes, and assuming a 95% extent of desalination, it was necessary to conduct the electrodialysis process at the current density of 1–1.4*i*_{lim}. When the process involved lower current density values, the dyes were adsorbed by the membranes. When the current density values were higher, the dyes penetrated through the membranes into the concentrate. At high current density (>2*i*_{lim}), the duration of the electrodialysis process was noticeably shorter, but the quality of the diluate deteriorated significantly and energy demand increased.

Keywords: Electrodialysis, desalination, dye, ion-exchange membrane.