

Katarzyna Majewska-Nowak

## Wykorzystanie metod elektromembranowych do odsalania roztworów zawierających substancje organiczne

Otrzymywanie i zateżanie roztworów substancji organicznych pozbawionych soli jest zagadnieniem ważnym nie tylko w technologii przemysłowej, ale również w inżynierii środowiska. Do tego celu można wykorzystywać ciśnieniowe procesy membranowe, chociaż z pewnymi ograniczeniami. Odsalanie roztworów zawierających makrocząsteczki organiczne w procesie ultrafiltracji jest skuteczne przy wymiarach cząsteczek powyżej 10 nm. Przy mniejszych makrocząsteczkach trudności polegają na właściwym doborze granicznej rozdzielczości membran (cut-off). Pewnym rozwiązaniem tego problemu może być diafiltracja, lecz jej konsekwencją jest powstawanie dużych ilości ścieków i duże zużycie wody zdemineralizowanej. Z kolei odwrócona osmoza umożliwia zateżanie roztworów substancji organicznych o mniejszej masie cząsteczkowej, jednakże wraz z niepożądanymi solami mineralnymi. W przypadku stosowania procesu nanofiltracji możliwe jest zateżanie makrocząsteczek i separacja soli, lecz tylko jednowartościowych, gdyż sole dwu- i więcej wartościowe pozostaną w zateżanym roztworze.

Skutecznym procesem membranowym, gwarantującym odsolenie roztworów substancji organicznych, może być elektrodializa (ED). W procesie tym wykorzystuje się membrany jonowymiennie umożliwiające transport jedynie anionów lub kationów. W wyniku selektywnej elektromigracji jonów przez membrany otrzymuje się dwa strumienie – roztwór ubogi w jony (diluat) oraz roztwór zateżony (koncentrat). Wydaje się, że proces elektrodializy może być z powodzeniem zastosowany do odsalania wód poprocesowych lub ścieków zawierających substancje organiczne (np. białka, substancje humusowe, barwniki itp.).

Idea wykorzystania procesu elektrodializy do odsalania roztworów różnych substancji organicznych pojawiła się już dość dawno w Stanach Zjednoczonych. W opublikowanych wówczas patentach [1, 2] przytacza się liczne przykłady odsalania roztworów zawierających makrocząsteczki obojętne elektrycznie (sacharydy, aminy, związki azowe, związki heterocykliczne, oligomery rozpuszczalne w wodzie) lub jonowe (kwasy organiczne, kwasy karboksylowe, kwasy sulfonowe, betainy). Jako sole w roztworach substancji organicznych stosowano sole metali alkalicznych lub metali śladowych (fosforany, azotany, siarczany, węglany). Ze względu na niedoskonałość ówczesnych membran

jonowymiennych obserwowano niekontrolowane przenikanie substancji organicznych do koncentratu (zwłaszcza tych o mniejszej masie cząsteczkowej lub jonowym charakterze), zaś roztwory wyjściowe charakteryzowały się stosunkowo małym stężeniem soli (ok. 1%). Mimo wielu wad procesu ED osiągnęto bardzo dobrą skuteczność odsalania w zakresie 85÷99%, przy 2÷3-krotnym zateżeniu roztworu związków organicznych.

Koncepcja usuwania soli mineralnych z roztworów zawierających substancje organiczne na szerszą skalę została wdrożona przede wszystkim w przemyśle chemicznym, spożywczym i farmaceutycznym [3]. Proces elektrodializy (wraz z jej różnymi modyfikacjami) jest stosowany do odzyskiwania kwasów mineralnych i organicznych, odsalania serwatki, demineralizacji soku cukrowego, odsalania produktów białkowych i aminokwasów, odsalania glutaminy, produkcji witaminy C i kwasu mlekowego [4]. Niewiele jest natomiast informacji o bezpośrednim wykorzystaniu procesu elektrodializy do oczyszczania zasolonych wód i ścieków lub wód poprocesowych.

### Procesy elektromembranowe

Najbardziej ogólnym celem stosowania procesów elektromembranowych jest odsalanie i zateżanie roztworów elektrolitów, oddzielanie substancji (cząsteczek) obojętnej od substancji o charakterze jonowym oraz frakcjonowanie jonów jednowartościowych od wielowartościowych. Procesy te były już znane w latach 30. ubiegłego wieku. Pierwszy elektrodializer złożony tylko z trzech komór został zbudowany w 1929 r. Konwencjonalna elektrodializa została wykorzystana do przemysłowego odsalania wody w 1952 r., natomiast produkcja soli z wody morskiej z użyciem membran monoselektywnych była już możliwa w 1961 r. Pierwsza przemysłowa instalacja do odzyskiwania kwasów ( $\text{HNO}_3/\text{HF}$ ) z procesów trawienia za pomocą membran bipolarnych powstała 1985 r. Do głównych zalet procesów elektromembranowych należą między innymi zmniejszenie liczby operacji jednostkowych, ograniczenie ilości dodawanych reagentów i minimalne objętości szkodliwych odpadów, przy jednocześnie dużym stopniu odzyskania wody [5]. Wśród prądowych technik membranowych wyróżnia się elektrodializę, elektrodializę odwracalną i elektrodejonizację.

Elektrodializa (ED) jest procesem separacji jonów z roztworów wodnych za pomocą membran jonowymiennych. Siłą napędową w tym procesie jest różnica potencjału elektrycznego po obu stronach membrany. W klasycznej

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

elektrodializie wykorzystuje się membrany kationo- i anionowymienne, które są ułożone na przemian pomiędzy katodą a anodą, tworząc pojedyncze komory w stosie elektrodialitycznym. Wynikiem selektywnej elektromigracji jonów przez membrany jest zwiększenie stężenia jonów w komorach naprzemiennych oraz zmniejszenie stężenia jonów w pozostałych komorach. Wariantami klasycznej ED mogą być systemy z membranami monoselektywnymi (transportującymi jedynie jony jednowartościowe) lub z membranami bipolarnymi (będącymi źródłem grup wodorowych i hydroksylowych). Specyficzne właściwości membran monoselektywnych uzyskuje się dzięki dodatkowej warstwie, np. z polielektrolitu na powierzchni membrany o ładunku przeciwnym do ładunku jonów stałych w membranie. Warstwa ta stanowi barierę podczas transportu jonów wielowartościowych, natomiast jony jednowartościowe mogą przenikać przez membranę, gdyż w ich przypadku siły elektrostatycznego odpychania są słabe [6]. Z kolei membrany bipolarne zbudowane są ze z laminowanych dwuwarstwowo membran kationowymiennej i anionowymiennej, między którymi znajduje się cienka (1÷2 nm) warstewka wody. Podczas procesu elektrodializy cząsteczki wody w przestrzeni międzymembranowej ulegają dysocjacji do postaci jonów  $H^+$  i  $OH^-$ , które przez odpowiednie membrany transportowane są do roztworów zewnętrznych. Jony powstające z rozkładu wody mogą być wykorzystane do produkcji kwasów i zasad z roztworów soli [6].

Elektrodializa odwracalna (EDR) jest modyfikacją elektrodializy konwencjonalnej i polega na zmianie biegunowości elektrod (kilkukrotnej w ciągu godziny). Taki zabieg powoduje odwrócenie kierunku ruchu jonów w stosie membranowym oraz zmianę układu komór w stosie ED – komory diluatu stają się komorami koncentratu i odwrotnie. To z kolei przyczynia się do rozpuszczenia wytrąconych osadów oraz substancji zgromadzonych na powierzchni membran. Wadą procesu EDR jest strata części produktu, natomiast zaletą to, że żadna z komór nie jest narażona na działanie dużego stężenia substancji rozpuszczonych dłużej niż 20÷30 min [5]. Technicznie proces EDR jest jednak bardziej skomplikowany niż klasyczna ED i wymaga droższych materiałów (np. obie elektrody muszą być wykonane z tytanu i platyny).

Elektrodejonizacja (EDI) stanowi połączenie dwóch jednostkowych procesów – elektrodializy (ED) i wymiany jonowej (IE). W takim hybrydowym układzie zostały wyeliminowane wady pojedynczych procesów (duże zużycie energii i niemożność uzyskania całkowitej demineralizacji wody w przypadku klasycznej elektrodializy, konieczność stosowania substancji chemicznych i powstawanie dużej ilości popłuczyn podczas wymiany jonowej). Elektrodejonizacja umożliwia praktycznie całkowitą demineralizację wody. Proces ten, podobnie jak klasyczną elektrodializę, prowadzi się w stosach elektrodialitycznych, w których komory diluatu wypełnione są mieszaniną żywicy kationo- i anionowymiennej. Z chwilą osiągnięcia małego stężenia soli w komorach diluatu następuje dysocjacja wody. Powstające w tym procesie jony wodorowe i wodorotlenowe wypierają jony soli z grup jonoczynnych jonitów, które są następnie transportowane do komór koncentratu. W takim układzie żywica jonowymienna jest regenerowana w sposób ciągły. Przewodność właściwa uzyskanego diluatu jest mniejsza od 0,1  $\mu S/cm$ , a zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO) wynosi około 10  $mgC/m^3$  [6].

Konwencjonalna elektrodializa jest – jak dotąd – najbardziej odpowiednim procesem separacyjnym wykorzystywanym do otrzymywania wody do spożycia z wody słonawej. Zarówno odsalanie wody, jak i wstępne zateżnienie chlorku sodu z wody morskiej stanowią obecnie najważniejsze przemysłowe obszary zastosowań procesu ED. Jednak, obok tradycyjnych obszarów wykorzystania procesów elektromembranowych, w ostatnich latach pojawiły się nowe, bardzo atrakcyjne, możliwości stosowania elektrodializy, elektrodializy odwracalnej i elektrodejonizacji, takie jak:

- otrzymywanie wody zdemineralizowanej na potrzeby różnych gałęzi przemysłu (energetyka, elektronika, farmacja itp.),
- odsalanie serwatki,
- odkwaszanie soków owocowych,
- uszlachetnianie wina,
- odzyskiwanie metali i kwasów ze strumieni odpadowych w przemyśle metalurgicznym,
- odsalanie roztworów białek, kwasów aminowych itp.

Tabela 1. Ważniejsze zastosowania elektrodializy [7]  
Table 1. The more important electro dialysis applications [7]

Zastosowanie	System stosu ED/wariant procesu ED	Status*	Ograniczenia
Odsalanie wód słonawych	membrany płaskie, przekładki labiryntowe, zmiana biegunowości elektrod (EDR)	IP	stężenie soli w odsalanej wodzie, koszty, skaling
Otrzymywanie wody zasilającej kotły parowe	membrany płaskie, przekładki labiryntowe, zmiana biegunowości elektrod (EDR)	IP	jakość diluatu, koszty
Oczyszczanie ścieków i wód poprocesowych	membrany płaskie, przekładki arkuszowe, bez zmiany kierunku przepływu prądu (konwencjonalna ED)	IP	właściwości membran, koszty, blokowanie membran
Waloryzacja ścieków przemysłowych	membrany płaskie monoselektywne, przekładki arkuszowe, bez zmiany kierunku przepływu prądu (konwencjonalna ED)	IPL	właściwości membran, blokowanie membran
Otrzymywanie wody ultraczystej	membrany płaskie, przekładki labiryntowe, zmiana biegunowości elektrod (EDR)	IP	jakość diluatu, koszty, biologiczne blokowanie membran
Odsalanie produktów spożywczych	membrany płaskie, przekładki arkuszowe lub labiryntowe, bez zmiany kierunku przepływu prądu (konwencjonalna ED)	IP/IPL	selektywność membran, koszty, blokowanie membran, straty produktu
Otrzymywanie soli spożywczej	membrany płaskie, przekładki arkuszowe, bez zmiany kierunku przepływu prądu (konwencjonalna ED)	IP	koszty, blokowanie membran
Zateżnianie koncentratów (solanek) po procesie RO	membrany płaskie, przekładki arkuszowe, bez zmiany kierunku przepływu prądu (konwencjonalna ED)	IP	koszty, zagospodarowanie odpadów

\* IP – instalacja przemysłowa, IPL – instalacja pilotowa

W wielu przemysłowych zastosowaniach procesy elektromembranowe konkurują z ciśnieniowymi technikami membranowymi (odwróconą osmozą, nanofiltracją) lub wymianą jonową. O wyborze metody oczyszczania lub odsalania decydują takie czynniki, jak skład roztworu zasilającego, wymagana jakość odpływu (diluatu), lokalne koszty energii i możliwość zagospodarowania koncentratu. Niektóre z ważniejszych zastosowań procesu elektrodializy, wraz z jego ograniczeniami technicznymi i ekonomicznymi, przedstawiono w tabeli 1.

### Elektrodialityczne odsalanie roztworów zawierających obojętne substancje organiczne

Ścieki – zwłaszcza przemysłowe – zawierają różnorodne substancje organiczne, które warto odzyskać. Niektóre z tych substancji mają charakter obojętny i ich separacja od na ogół jonowych składników nie stwarza problemów. Do takich zastosowań procesu ED należy separacja kwasu octowego (jako związku obojętnego) od soli mineralnych (np. NaCl i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [8]. W tym przypadku transport kwasu octowego przez membrany jonowymiennne zależy jedynie od intensywności dyfuzji oraz rodzaju soli mineralnej. Podobnie nieskomplikowane jest odzyskiwanie aromatycznego kwasu aminowego z mieszaniny zawierającej siarczany i fosforany. Podczas długoterminowej (ponad 300 h) elektrodializy możliwe jest uzyskanie odsolenia wynoszącego 78% (siarczany) i 84% (fosforany), przy stopniu odzyskania kwasu wynoszącym 78% [9].

Procesy elektromembranowe mogą też być stosowane do oczyszczania i odnawiania ścieków przemysłowych zawierających zarówno związki organiczne, jak i mineralne. Ostatnio wybudowano na Tajwanie stację oczyszczającą silnie zasolone ścieki z przemysłu metalurgicznego (produkcja stali) [10]. W instalacji o wydajności 350 m<sup>3</sup>/d zastosowano elektrodializę odwracalną, uzyskując średnio 92% odsolenie ścieków i 51% zmniejszenie wartości ChZT (tab. 2), przy jednostkowym koszcie oczyszczania wynoszącym 0,15 \$/m<sup>3</sup>. Znaczne zmniejszenie wartości ChZT wskazuje, że część substancji organicznych o jonowym charakterze została usunięta ze ścieków, natomiast w odsalanych ściekach pozostały jedynie obojętne makrocząsteczki organiczne.

Tabela 2. Skuteczność oczyszczania ścieków z produkcji stali w procesie elektrodializy odwracalnej [10]

Table 2. Effectiveness of steel industry wastewater treatment by electrodialysis reversal [10]

Wskaźnik, jednostka	Ścieki			Skuteczność %
	nieoczyszczone	po filtracji	po EDR	
Przew. wł., μS/cm	3400	2854	307	92
ChZT, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	50	35	24	51
Chlorki, gCl <sup>-</sup> /m <sup>3</sup>	506	463	19	96
Siarczany, gSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup>	424	393	100	76
Sód, gNa/m <sup>3</sup>	239	220	20	92
Magnez, gMg/m <sup>3</sup>	20	16	2	88
Wapń, gCa/m <sup>3</sup>	177	168	10	94

Duże możliwości aplikacyjne stwarza przemysł papierniczy, gdzie możliwe jest odzyskiwanie składników mineralnych z ługów posiarzynowych. Zintegrowany system MF/ED oczyszczania ścieków z bielenia i ługów powarzelnych pozwala na odzyskanie 80÷90% wody o parametrach odpowiednich do ponownego wykorzystania w produkcji (tab. 3) i 10÷20% zagęszczonej biomasy (jako źródło energii) [11]. Zadaniem mikrofiltracji w tym systemie jest wstępne oczyszczenie ścieków (usunięcie zawiesin i barwnych substancji koloidalnych), co zapewnia lepsze warunki pracy stosu elektrodializy. W konsekwencji zintegrowany układ MF/ED charakteryzuje się wysoką wydajnością, niskim potencjałem blokowania membran i małym zużyciem energii.

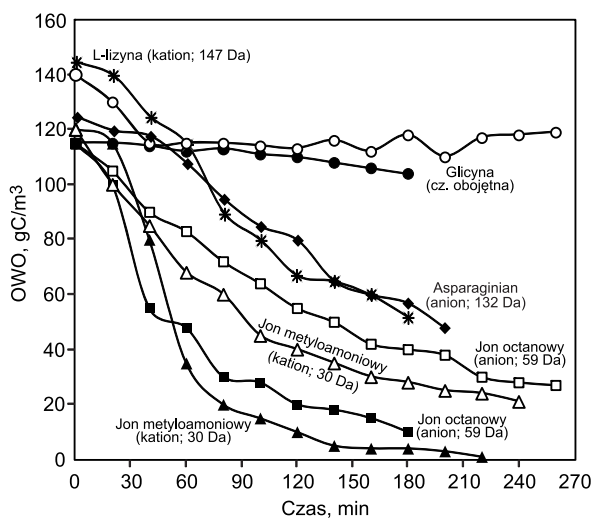
Tabela 3. Skuteczność oczyszczania ścieków papierniczych w zintegrowanym procesie MF/ED [11]

Table 3. Effectiveness of paper industry wastewater treatment by the integrated process MF/ED [11]

Wskaźnik, jednostka	Ścieki		Skuteczność %
	nieoczyszczone	po MF/ED	
Przewodność właściwa, μS/cm	10780	500	95
Substancje rozpuszczone, g/m <sup>3</sup>	6064	250	96
Ligniny, g/m <sup>3</sup>	50	5	90
Chlorki, gCl <sup>-</sup> /m <sup>3</sup>	1600	80	95
Sód, gNa/m <sup>3</sup>	864	40	95
Wapń, gCa/m <sup>3</sup>	293	60	80

### Elektrodialityczne odsalanie roztworów zawierających jonowe substancje organiczne

Problemy w uzyskaniu zadowalającej skuteczności procesu separacji pojawiają się wówczas, gdy substancje organiczne są obdarzone ładunkiem. Jonowe substancje organiczne o masie cząsteczkowej wynoszącej kilkaset Daltonów mogą przenikać przez membrany jonowymiennne lub zatrzymywać się w ich porach, powodując zanieczyszczenie odpływu lub pogłębienie procesu blokowania membran. Mechanizm transportu jonowych substancji organicznych w procesie elektrodializy nie został jeszcze dokładnie wyjaśniony. Z pewnością skuteczność odsalania znacząco zależy od masy cząsteczkowej jonowych substancji organicznych, przy czym im większy rozmiar ich jonów, tym skuteczniej są one zatrzymywane w komorach diluatu. Podczas klasycznej elektrodializy zasolonych (NaCl i MgSO<sub>4</sub>) roztworów zawierających związki organiczne o charakterze jonowym (kwas octowy, kwas asparaginowy, metyloamina, lizyna), najmniejsze stężenie w komorach diluatu obserwuje się w przypadku jonu metyloamoniowego (30 Da). Z kolei glicyna, jako związek o charakterze obojętnym, praktycznie nie migruje przez membrany jonowymiennne i jej stężenie w diluacie maleje w bardzo małym stopniu. Zastosowanie monoselektywnych membran anionowymiennnych przyczynia się do polepszenia stopnia rozdziału nie tylko anionowych substancji organicznych od soli, ale też kationów organicznych (rys. 1) [12]. Ten efekt można wytłumaczyć większą opornością membran monoselektywnych (a więc zmniejszeniem siły napędowej procesu) oraz bardziej zwartą strukturą, w stosunku do konwencjonalnych membran jonowymiennnych. Podczas

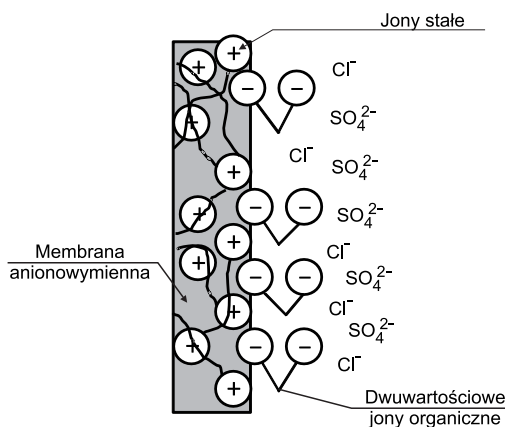


Rys. 1. Zmiana zawartości substancji organicznych (OWO) w diluacie podczas elektrodializy roztworów zawierających sole mineralne (białe symbole – membrany PCA SK/SA, czarne symbole – membrany PCA MVA/SK; PCA MVA – membrana monoanionoselektywna) [12]

Fig. 1. Variation in organic substance (TOC) concentration in diluate during electro dialysis of solutions with mineral salts (black symbols – PCA SK/SA membranes, white symbols – PCA MVA/SK membranes; PCA MVA – mono-selective anion-exchange membrane) [12]

odsalania rzeczywistych koncentratów z procesu odwróconej osmozy, 85% frakcji organicznych można zatrzymać w diluacie [9].

Badania procesu ED, mające na celu wyjaśnienie mechanizmów oddzielania małych organicznych jonów od soli mineralnych, prowadzą do wniosku, że transport jonowy przez membrany zależy od gęstości prądu oraz od rozmiaru, rodzaju ładunku i grup funkcyjnych jonów organicznych [13]. Duże jony organiczne (> 130 Da) mogą ulegać adsorpcji na powierzchni membran, tworząc dodatkową warstwę bipolarną zmieniającą ich selektywność (rys. 2). Przykładowo, kwasy organiczne zawierające grupy funkcyjne o znaku przeciwnym do jonów stałych membrany anionowymiennej, mogą adsorbować się na jej powierzchni. W konsekwencji – w wyniku elektrostatycznego odpychania przeciwnych jonów obecnych w roztworze – na granicy faz powstaje podwójna warstwa o ładunku ujemnym, która może hamować transport anionów dwuwartościowych, np.  $\text{SO}_4^{2-}$ .



Rys. 2. Schemat powstawania bipolarnej warstwy na granicy faz membrana anionowymiennej/roztwór zawierający dwuwartościowe jony organiczne [13]

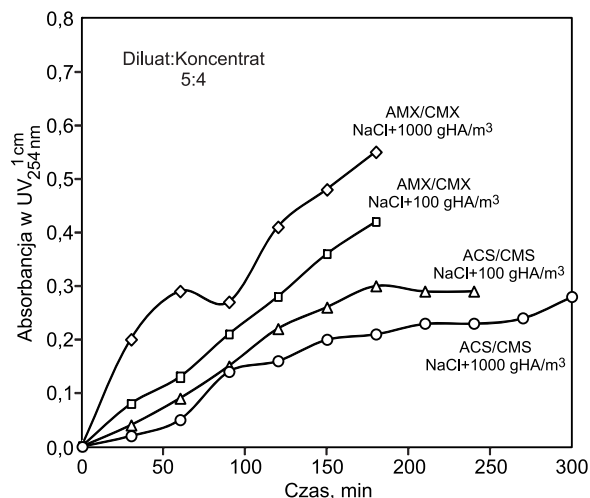
Fig. 2. Schematic representation of bipolar layer formation at the phase boundary anion-exchange membrane/solution with divalent organic ions [13]

Procesy elektromembranowe mogą być też przydatne do oczyszczania solanek poregeneracyjnych powstających po procesie wymiany jonowej. Zagospodarowanie roztworów po regeneracji jonitów stwarza duże problemy. Roztwory te pod względem składu chemicznego są podobne do koncentratów powstających w procesie odwróconej osmozy – zawierają znaczne ilości soli mineralnych oraz substancji organicznych. Najprostsze metody utylizacji solanek polegają na ich odprowadzaniu do mórz (o ile to jest możliwe), odparowaniu w stawach lub włączaniu do studni chłonnych. Wszystkie te sposoby mają wiele wad (m.in. wpływają negatywnie na środowisko naturalne), dlatego techniki membranowe mogą być korzystniejszą alternatywą zagospodarowania roztworów poregeneracyjnych. Technicznie możliwe jest odzyskanie chlorku sodu z solanek zanieczyszczonych związkami organicznymi naturalnie występującymi w wodach po procesie ich oczyszczania na żywicy anionowymiennej MIEX® (tab. 4) [14]. W przypadku procesu MIEX® DOC oczyszczanie 1000 m<sup>3</sup> wody przyczynia się do powstania około 450 dm<sup>3</sup> solanki zawierającej 0,2÷1% ogólnego węgla organicznego [5].

Tabela 4. Skład modelowych solanek poregeneracyjnych [14]  
Table 4. Composition of model brines resulting from ionite regeneration [14]

Wskaźnik, jednostka	Solanka	
	12% NaCl + 100 gHA/m <sup>3</sup>	12% NaCl + 1000 gHA/m <sup>3</sup>
Absorbancja w UV <sub>254nm</sub> <sup>1cm</sup>	1,37	11,91
Barwa, gPt/m <sup>3</sup>	320	2050
OWO, gC/m <sup>3</sup>	27	132
Przewodność właściwa, mS/cm	203	215

Proces elektrodializy z membranami monoselektywnymi Neosepta ACS/CMS umożliwia skuteczniejsze oczyszczenie solanki poregeneracyjnej niż proces ED z klasycznymi membranami jonowymiennymi Neosepta AMX/CMX (rys. 3). Otrzymana solanka może być powtórnie użyta, przy czym ważne jest zachowanie odpowiedniego stosunku objętości diluatu do koncentratu – przy nieznacznie mniejszej objętości koncentratu w stosunku do diluatu szybkość



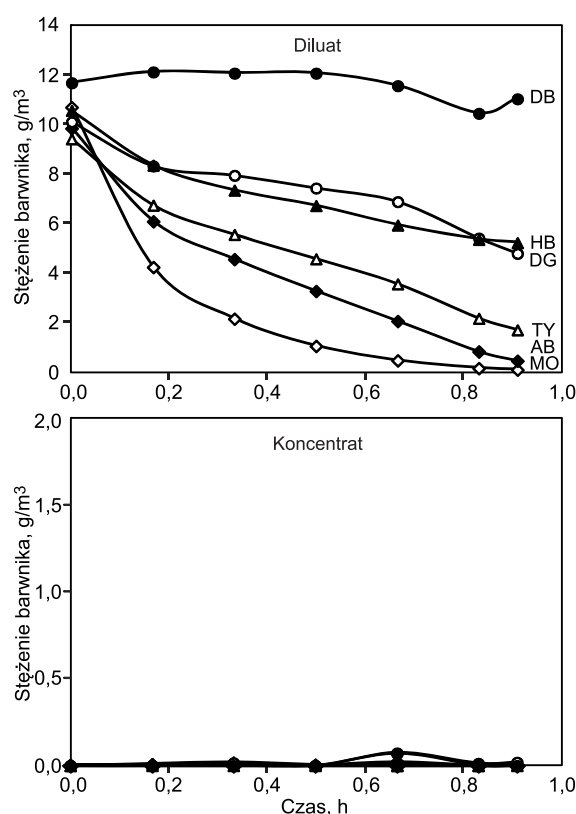
Rys. 3. Zmiana absorbancji w UV podczas elektrodializy solanek zawierających substancje humusowe [14]

Fig. 3. Variation in UV absorbance during electro dialysis of brines containing humic substances [14]

transportu jonów chlorkowych jest mała, ale produkt jest mniej zanieczyszczony substancjami humusowymi. Znaczne zwiększenie stosunku diluatu do koncentratu ( $>1,5$ ) powoduje zdecydowanie szybsze osiągnięcie wymaganego stężenia jonów  $\text{Cl}^-$ , ale też zanieczyszczenie koncentratu substancjami humusowymi. Niestety migrację zanieczyszczeń organicznych do komór koncentratu obserwuje się na ogół zawsze. Intensywność transportu związków organicznych można ograniczyć poprzez stosowanie odpowiednich membran monoselektywnych.

Duże możliwości oczyszczania, zatężania i frakcjonowania ścieków z wykorzystaniem zintegrowanych procesów membranowych (w tym elektrodializy) stwarza przemysł włókienniczy. Wyczerpane kąpiele farbiarskie zawierają pozostałości barwników organicznych oraz środki pomocnicze, w tym sole mineralne, przede wszystkim chlorek sodu. Sole mineralne dodaje się w celu zwiększenia adsorpcji barwników o małym powinowactwie do barwionego włókna i ich stężenie może dochodzić nawet do  $10 \text{ kg/m}^3$ . Zastosowanie procesu elektrodializy do odsalania wodnych roztworów barwników organicznych, takich jak kwasowe, zasadowe, bezpośrednie, a więc barwników rozpuszczalnych w wodzie, umożliwia odseparowanie frakcji organicznej od mineralnej. Należy jednak pamiętać, że barwniki te dysocjują w wodzie tworząc barwne makroaniony lub makrokationy, stwarzając ryzyko ich przedostawania się do komór koncentratu lub wnikania w strukturę membran. O szybkości transportu jonów przez membrany jonowymienne w procesie elektrodializy decyduje ich rozmiar, zatem migracja makrocząstek barwników o rozmiarach  $1\text{--}10 \text{ nm}$  [5] jest utrudniona. Z kolei jony soli mineralnych o przeciętnym promieniu poniżej  $0,4 \text{ nm}$  [2] są bez problemu transportowane przez membrany jonowymienne. W konsekwencji koncentrat powinien zawierać sole mineralne, a diluat jedynie rozpuszczone barwniki organiczne. W praktyce okazało się jednak, że barwniki organiczne o mniejszej masie cząsteczkowej wprawdzie nie przedostają się do koncentratu, ale ulegają adsorpcji na powierzchni lub we wnętrzu klasycznych membran jonowymiennych. Świadczy o tym systematyczne zmniejszanie się stężenia barwników w komorach diluatu, tym większe im mniejsza jest masa cząsteczkowa barwników. Jednocześnie brak widocznego przyrostu stężenia barwnika w komorach koncentratu sugeruje, że barwne aniony tych barwników są na tyle małe, że wnikają w strukturę membrany jonowymiennej lub ulegają adsorpcji na powierzchni membran (zjawisko adsorpcji membranowej). Jedynie barwniki o dużej masie cząsteczkowej (powyżej  $700 \text{ Da}$ ) zachowują się stabilnie w komorach diluatu, czyli ich stężenie w czasie procesu ED nie ulega zmianie (rys. 4) [15].

Zastosowanie monoanionowymiennych membran (razem z klasycznymi membranami kationowymiennymi) przyczynia się do zwiększenia skuteczności procesu i zabezpiecza przed ewentualnym niekontrolowanym transportem cząstek anionowych barwników organicznych do komór koncentratu (rys. 5). W takim układzie stężenie barwników utrzymuje się w diluacie na stałym poziomie aż do zakończenia procesu odsalania, bez względu na masę cząsteczkową barwników i zastosowaną gęstość prądu. Nie obserwuje się też znaczącej ilości barwników w komorach koncentratu. Szybkość odsalania roztworów zawierających różne barwniki jest przy danej gęstości prądu bardzo zbliżona (rys. 5). Przy większych wartościach gęstości prądu odsalanie przebiega trochę wolniej, jeżeli w roztworze obecne są barwniki o dużej masie cząsteczkowej. Przy

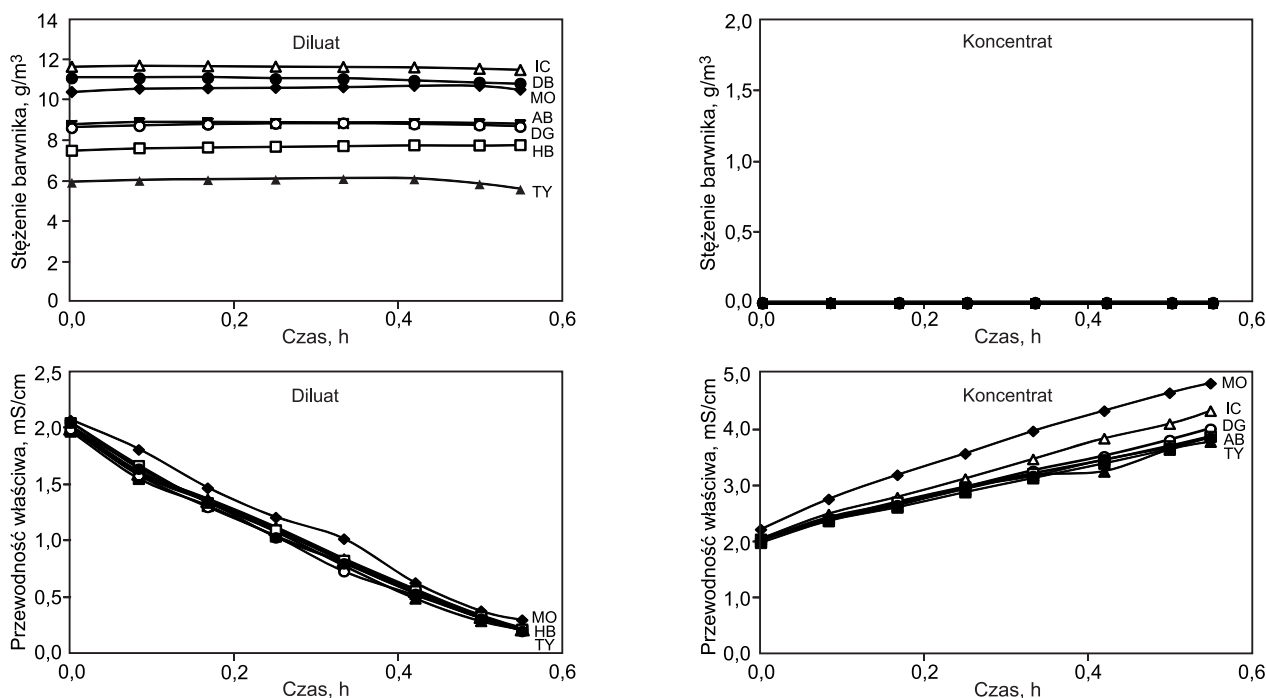


Rys. 4. Zmiana stężenia barwników w komorach diluatu i koncentratu podczas elektrodializy z klasycznymi membranami jonowymiennymi (MO – oranż metylowy, AB – czerń amidowa, TY – żółć tytanowa, DG – zieleń bezpośrednia, HB – błękit helionowy, DB – czerń bezpośrednia;  $i = 1,56 \text{ mA/cm}^2$ ) [15]

Fig. 4. Dye concentration variations in diluate and concentrate cells during electrodesalination with standard ion-exchange membranes (MO – Methyl Orange, AB – Amido Black, TY – Titan Yellow, DG – Direct Green, HB – Helion Blue, DB – Direct Black;  $i = 1.56 \text{ mA/cm}^2$ ) [15]

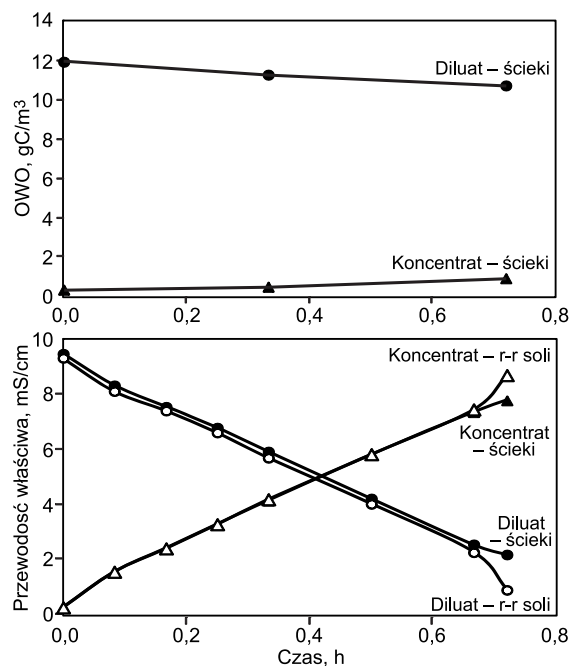
większym natężeniu prądu, wobec szybszego wyczerpywania się jonów soli przy powierzchni membrany, obecne w roztworze makroaniony barwników migrują w kierunku membrany blokując jej powierzchnię i ograniczając transport soli z masy roztworu.

Początkowe stężenie barwników w wyczerpanych kąpielach farbiarskich lub ściekach włókienniczych poddawanych waloryzacji (w tym odsalaniu) metodami membranowymi ma podstawowy wpływ zarówno na skuteczność procesu, w tym intensywność blokowania membran, jak i rodzaj membran, które powinno się zastosować na etapie wstępnego oczyszczania i właściwego procesu odsalania. W przypadku dużego stężenia ( $>50 \text{ g/m}^3$ ) mogą się pojawić trudności z uzyskaniem zadowalającego stopnia odsolenia i koncentratu soli pozbawionego cząstek barwników, zwłaszcza w przypadku anionowych barwników o małej masie cząsteczkowej. Duża początkowa zawartość barwników w odsalonym roztworze powoduje obniżenie szybkości odsalania bez względu na rodzaj barwnika. Z tego też względu uzasadnione jest stosowanie układów zintegrowanych do odsalania roztworów barwników, np. ultrafiltracja–elektrodializa. Zastosowanie ultrafiltracji, jako wstępnego etapu oczyszczania, pozwala na zmniejszenie stężenia barwników do wartości odpowiedniej w przypadku prowadzenia elektrodializy odsalania ( $<10 \text{ g/m}^3$ ), gdyż nie stwierdzono obecności cząstek żadnych barwników w obiegu koncentratu podczas odsalania roztworów o małym stężeniu barwników [5].



Rys. 5. Skuteczność odsalania roztworów barwników w procesie ED z membraną monoanionoselektywną (MO – oranż metylowy, IC – czerwień indygo, AB – czern amidoowa, TY – żółcień tytanowa, DG – zieleń bezpośrednia, HB – błękit helionowy, DB – czern bezpośrednia;  $i=2,34 \text{ mA/cm}^2$ ; początkowe stężenie soli w koncentracie i diluacie –  $1 \text{ gNaCl/dm}^3$ ; membrany CMV i ACS) [16]  
 Fig. 5. Effectiveness of dye solution desalination during ED process with mono-selective anion-exchange membrane (MO – Methyl Orange, IC – Indigo Carmine, AB – Amido Black, TY – Titan Yellow, DG – Direct Green, HB – Helion Blue, DB – Direct Black;  $i=2.34 \text{ mA/cm}^2$ ; initial salt concentration in concentrate and diluate –  $1 \text{ gNaCl/dm}^3$ ; CMV and ACS membranes) [16]

Najważniejszym parametrem decydującym o przebiegu i ekonomice procesu elektrodializy jest zawartość soli mineralnych w odsalonym roztworze. Początkowe zasolenie roztworu wpływa przede wszystkim na wartość granicznej gęstości prądu  $i$  – w konsekwencji – na zużycie energii [7]. Szybkość odsalania roztworów barwników jest minimalnie mniejsza niż szybkość odsalania roztworów chlorku sodu bez barwników, przy czym im większe jest stężenie soli mineralnej i większa masa cząsteczkowa barwników, tym bardziej widoczny jest ten efekt. Można jednak przyjąć, że wzrost stężenia soli nie ma istotnego wpływu na skuteczność separacji barwnika od soli. Dzięki zastosowaniu membran monoanionoselektywnych stężenie barwników w komorach diluatu jest na ogół stałe i nie obserwuje się przecieków barwników do komór koncentratu. Proces może być prowadzony w zakresie stężenia soli  $1\div 5 \text{ g/dm}^3$  (czyli w zakresie konwencjonalnej elektrodializy) [6]. Z pewnością można się natomiast spodziewać zwiększonego zużycia energii w przypadku większego stężenia soli, co jest konsekwencją istoty procesu ED – zużycie energii jest proporcjonalne m.in. do różnicy stężeń pomiędzy stężeniem soli w wyjściowym roztworze a stężeniem soli w uzyskanym diluacie oraz do czasu procesu i natężenia prądu [5, 6]. Jakkolwiek odsalanie modelowych roztworów anionowych barwników organicznych z wykorzystaniem membran monoanionoselektywnych daje zadowalające rezultaty [5, 16], to prowadzenie tego procesu w przypadku ścieków farbiarskich może napotykać pewne trudności. Proces odsalania mieszanin barwników nie zachodzi z tak dobrym skutkiem, jak to ma miejsce przy roztworach zawierających pojedyncze barwniki. Obserwuje się migrację barwników do komór koncentratu, co objawia się podwyższeniem zawartości OWO w koncentracie, zwłaszcza pod koniec procesu (rys. 6) [5]. Intensywność tego niekorzystnego zjawiska nie zależy ani od początkowego stężenia soli



Rys. 6. Zmiana zawartości OWO oraz przewodności właściwej diluatu i koncentratu podczas odsalania modelowych ścieków farbiarskich ( $i=7,8 \text{ mA/cm}^2$ ; stężenie NaCl –  $5 \text{ g/dm}^3$ ) [5]  
 Fig. 6. Variation in TOC concentration and specific conductivity of diluate and concentrate during desalination of model textile wastewater ( $i=7.8 \text{ mA/cm}^2$ ; NaCl concentration –  $5 \text{ g/dm}^3$ ) [5]

w diluacie, ani od zawartości barwników w odsalonym roztworze. Można przypuszczać, że wiąże się to z blokowaniem powierzchni membran przez cząsteczki barwników, co przyczynia się do wzrostu oporności membran i przyspieszenia momentu, w którym napięcie w stosie elektrodializy osiągnie wartość graniczną.

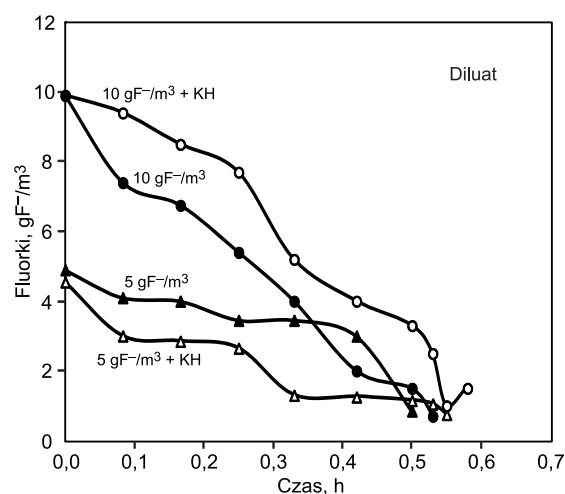
Tabela 5. Skuteczność oczyszczania ścieków włókienniczych w procesie elektrodializy [17]  
Table 5. Effectiveness of textile wastewater treatment by electrodialysis [17]

Wskaźnik, jednostka	Ścieki nieoczyszczone	Odpływ po elektrodializie (diluat)			
		woda technologiczna		ścieki oczyszczone	
		wartość	skuteczność, %	wartość	skuteczność, %
Przewodność właściwa, $\mu\text{S}/\text{cm}$	12700	473	96	3780	70
Substancje rozpuszczone, $\text{g}/\text{m}^3$	6730	246	96	2003	70
Siarczany, $\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$	594	22	96	238	60
Chlorki, $\text{gCl}^-/\text{m}^3$	3234	53	98	903	72
Sód, $\text{gNa}/\text{m}^3$	2800	38	99	850	70
Wapń, $\text{gCa}/\text{m}^3$	46	<1	99	14	70
Magnez, $\text{gMg}/\text{m}^3$	88	11	88	26	70
Potas, $\text{gK}/\text{m}^3$	80	<1	99	11	86

Wysokociśnieniowe procesy membranowe są wykorzystywane w układach zamkniętych obiegów wody w przemyśle włókienniczym od dawna, natomiast techniki prądowe są dopiero wdrażane. Prowadzone obecnie intensywne badania nad elektrodializywnym odsalaniem kąpieli farbiarskich i ścieków włókienniczych, również w układach zintegrowanych UF-ED, wskazują na duży potencjał aplikacyjny elektrodializy. Zastosowanie procesu elektrodializy do wstępnie oczyszczonych ścieków włókienniczych pozwala na 95% usunięcie soli ze ścieków, co z kolei umożliwia ich powtórne użycie jako wody technologicznej lub odprowadzenie do odbiornika (tab. 5) [17].

Problem separacji mineralnych składników jonowych od jonowych makrocząstek organicznych występuje też podczas oczyszczania wód powierzchniowych, np. przy usuwaniu fluorków [18]. Do eliminacji jonów fluorkowych ze środowiska wodnego, często zanieczyszczonego naturalnymi substancjami organicznymi, można wykorzystać procesy membranowe, w tym elektrodializę. Panuje powszechne przekonanie, że hydrofobowe cząsteczki substancji humusowych adsorbują się na powierzchni membran jonowymiennych powodując ich blokadę. Z pewnością intensywność tego zjawiska zależy od składu oczyszczanej wody, w tym od zawartości związków organicznych naturalnie obecnych w wodzie, a także od ilości fluorków i soli oraz właściwości membran [19]. Obecność kwasów humusowych w zasolonych roztworach poddawanych elektrodializy defluoryzacji powoduje wydłużenie czasu trwania procesu (w stosunku do czasu procesu ED i roztworów niezawierających kwasów humusowych) o około 20% (rys. 7) [19]. Wskazuje to na spowolnienie szybkości transportu jonów przez membrany, lecz niekoniecznie na wzrost oporności stosu, gdyż zużycie energii pozostaje na zbliżonym poziomie ( $0,35 \pm 0,4 \text{ kWh}/\text{m}^3$ ) bez względu na obecność związków organicznych. Przy początkowej zawartości jonów fluorkowych w zakresie  $5 \div 10 \text{ gF}^-/\text{m}^3$  proces elektrodializy pozwala na uzyskanie w odpływie zawartości fluorków odpowiadającej wymogom stawianym wodzie przeznaczonej do spożycia.

Zdarza się, zwłaszcza przy podwyższonej zawartości związków organicznych i zasadowym pH, że skuteczność usuwania jonów fluorkowych jest lepsze niż w przypadku wody o mniejszej ilości związków organicznych, co jest spowodowane przyłączaniem jonów fluorkowych do zdysocjowanych makrocząstek kwasów humusowych, które z kolei łatwiej ulegają adsorpcji membranowej [20]. Charakterystyczne jest chwilowe zmniejszenie zawartości fluorków w komorach koncentratu w początkowym czasie procesu ED, co wskazuje na tendencję wnikania jonów fluorkowych w strukturę membran. Adsorpcja membranowa związków organicznych jest niewielka – przykładowo, przy początkowej zawartości RWO równej  $6,5 \text{ gC}/\text{m}^3$  wartość tego wskaźnika zmniejsza się pod koniec procesu ED do  $6,2 \text{ gC}/\text{m}^3$  i  $6,3 \text{ gC}/\text{m}^3$ , odpowiednio w komorach diluatu i koncentratu [19].



Rys. 7. Wpływ obecności kwasów humusowych (KH) na skuteczność usuwania fluorków z zasolonych roztworów w procesie ED ( $i=2,34 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; stężenie NaCl –  $1 \text{ g}/\text{dm}^3$ ) [19]  
Fig. 7. The effect of humic acids (KH) on effectiveness of fluoride removal from salt solutions by ED process ( $i=2.34 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; NaCl concentration –  $1 \text{ g}/\text{dm}^3$ ) [19]

## Blokowanie membran substancjami organicznymi w procesach elektromembranowych

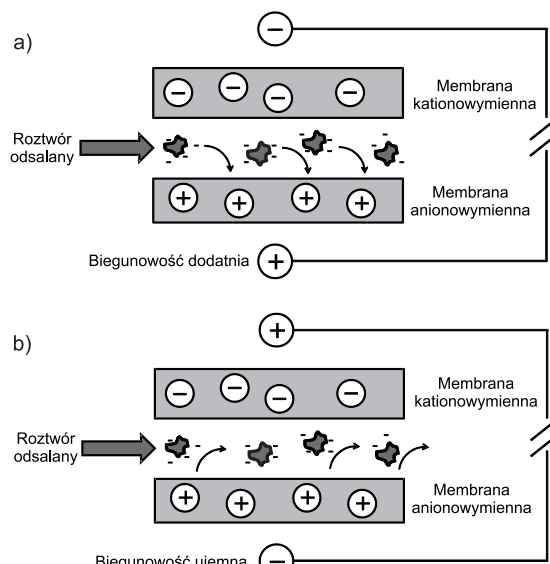
Zawiesiny, substancje koloidalne, polielektrolity, aniony organiczne, a także wielowartościowe sole występujące w ilościach bliskich stanu nasycenia są powodem poważnych problemów podczas prowadzenia procesu elektrodializy. Składniki odsalanego roztworu mogą wytrącać się na powierzchni membrany lub wnikać w jej strukturę. Osadzanie zawiesin, wytrąconych krzemianów, węgla wapnia lub wodorotlenków żelaza powoduje:

- przyrost strat ciśnienia,
- nierównomierny przepływ roztworu w stosie ED,
- wzrost oporności stosu ED,
- uszkodzenie membran.

Zjawisko blokowania membran ma decydujący wpływ na projektowanie i eksploatację instalacji elektrodializacyjnych. Wśród substancji organicznych szczególnie dużą zdolnością blokowania membran charakteryzują się makroaniony organiczne, w tym pochodzące od kwasów humusowych, barwników i surfaktantów anionowych, a nawet pestycydów. Aniony organiczne blokują przede wszystkim membrany anionowymienne, powodując drastyczny wzrost ich oporności, a więc i całego stosu ED. Membrany anionowymienne mają grupy funkcyjne o dodatnim ładunku elektrycznym, zatem mogą być blokowane poprzez osadzanie się lub chemiczną adsorpcję substancji organicznych o ujemnym ładunku elektrycznym [21–23].

Na ogół mechaniczne czyszczenie lub mycie roztworami słabego kwasu i słabej zasady umożliwia przywrócenie pierwotnych właściwości membran. Zdarza się jednak nieodwracalne blokowanie membran, gdy organiczne aniony są na tyle małe, że mogą wnikać w strukturę membrany, zaś ich elektroruchliwość jest niewielka i pozostają one w membranie, powodując wzrost oporności elektrycznej. Tego typu tzw. zatrucie membran praktycznie jest niemożliwe do zlikwidowania. Jedyną z metod ograniczenia zjawiska blokowania membran, spowodowanego anionami organicznymi, jest właściwe wstępne przygotowanie odsalanego roztworu. Stosuje się zarówno konwencjonalne metody, jak koagulacja, chemiczne strącanie, wymiana jonowa, jak i niskociśnieniowe techniki membranowe. Od niedawna bardzo skutecznym sposobem ograniczania blokowania membran wywołanego zarówno substancjami organicznymi, jak i mineralnymi jest okresowa zmiana kierunku przepływu prądu (poprzez zmianę biegunowości elektrod), czyli elektrodializa odwracalna (EDR). Proces EDR po raz pierwszy został wykorzystany przez firmę Ionic Incorporated, zaś obecnie jest systematycznie wdrażany przez firmę General Electric [24]. W procesie tym organiczne zanieczyszczenia o charakterze koloidalnym (mające ujemny ładunek elektryczny) migrują w kierunku membrany anionowymiennej (rys. 8-a). Wskutek elektrostatycznego przyciągania cząsteczki organiczne mogą osadzać się na powierzchni membrany, blokując ją. Podczas okresowej zmiany kierunku przepływu prądu cząsteczki zanieczyszczeń są odrywane od powierzchni membrany anionowymiennej i usuwane razem z koncentratem (rys. 8-b).

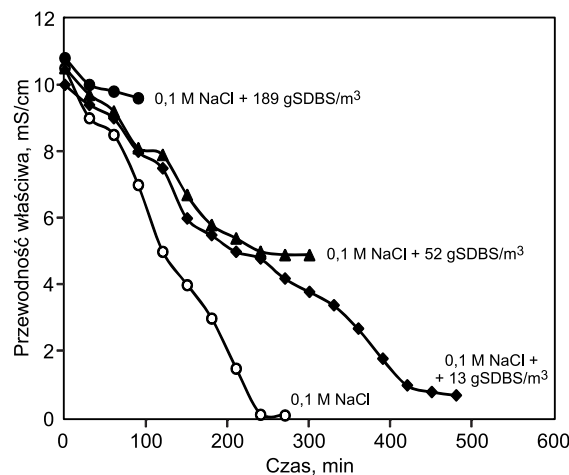
Poszechnie przyjmuje się, że sprawność elektrodializy może być podwyższona w obecności surfaktantów, gdyż w wyniku adsorpcji na powierzchni membran jonowymiennych tworzą one cienką strukturę, która działa jak warstwa bipolarna. Jest to efekt oddziaływań pomiędzy przeciwnymi ładunkami polarnych grup tzw. głowy surfaktantu a stałymi ładunkami pochodzącymi od określonych



Rys. 8. Schemat usuwania koloidalnych zanieczyszczeń organicznych w procesie EDR [24]

Fig. 8. Schematic diagram of organic colloidal contaminant removal by EDR process [24]

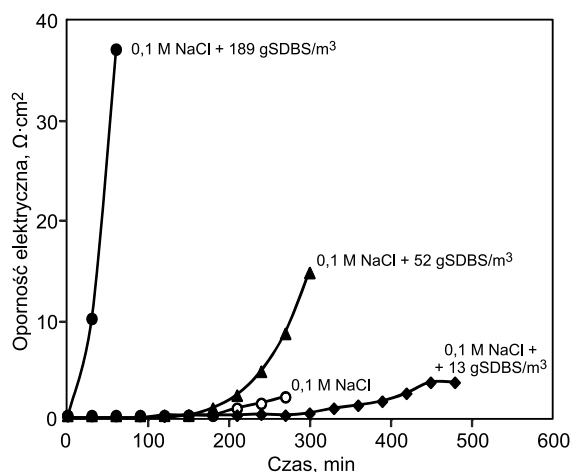
grup funkcyjnych w strukturze membran [25, 26]. Zdarza się jednak, że blokowanie membran anionowymiennych może być spowodowane obecnością surfaktantów anionowych, np. dodecylbenzenosulfonianu sodu (SDBS) [21]. Zjawisko blokowania membran cząsteczkami SDBS wynika z ich akumulacji na powierzchni membran i jest ściśle związane ze stężeniem surfaktantu, w tym z tzw. krytycznym stężeniem micelnym (CMC) [27]. Przy małych stężeniach SDBS (mniejszych niż CMC) cząsteczki surfaktantu są na tyle małe, że mogą wnikać w strukturę membrany anionowymiennej i w niej pozostawać, co z kolei przyczynia się do powolnego wzrostu elektrycznej oporności membran i skraca proces odsalania (rys. 9 i 10). Z kolei przy większych stężeniach SDBS powstają micelle o dużych rozmiarach, które akumulują się na powierzchni membran, przy czym im większe jest stężenie SDBS, tym większy jest ujemny ładunek powstałych miceli, czyli ma miejsce większa intensywność blokowania membran anionowymiennych. W skrajnym wypadku, przy stężeniu SDBS większym od CMC, proces odsalania może zostać



Rys. 9. Zmiana przewodności właściwej diluatu w procesie ED przy różnych stężeniach SDBS [21]

Fig. 9. Variation in specific conductivity of diluate during ED process at various SDBS concentrations [21]





Rys. 10. Zmiana oporności membran w procesie ED przy różnych stężeniach SDBS [21]

Fig. 10. Variation in membrane resistivity during ED process at various SDBS concentrations [21]

szybko zablokowany, ze względu na drastyczny wzrost oporności membran (rys. 9 i 10). Szereg niekorzystnych zmian związanych z właściwościami membran i parametrami ED obserwuje się już przy małych stężeniach surfaktantu (tab. 6). Zmniejszeniu ulega graniczna gęstość prądu, natomiast oporność elektryczna membran zanieczyszczonych SDBS jest wyraźnie większa.

Tabela 6. Porównanie parametrów membran anionowymiennych przed i po procesie ED z roztworem SDBS ([SDBS]<[CMC]<sub>SDBS</sub>=174 g/m<sup>3</sup>) [21]

Table 6. Parameters of anion-exchange membranes before and after ED process with SDBS solution ([SDBS]<[CMC]<sub>SDBS</sub>=174 g/m<sup>3</sup>) [21]

Parametr, jednostka	Membrana AMX	
	nowa	po ED
Oporność elektryczna, Ω·cm <sup>2</sup>	2,15	2,62
Zawartość wody, gH <sub>2</sub> O/g	0,34	0,30
Pojemność jonowymienna, mmol/g	2,5	2,1
Liczba przenoszenia przeciwjonów (Cl <sup>-</sup> )	0,96	0,93
Kąt zwilżania, stp.	66÷70	72÷76
Graniczna gęstość prądu, mA/cm <sup>2</sup>	4,2	3,9

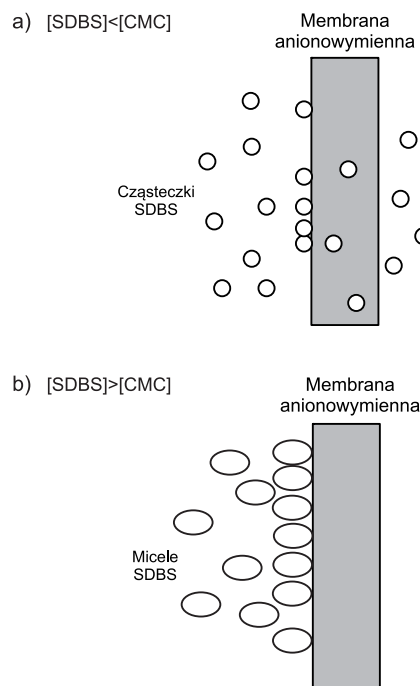
Prowadzenie procesu elektrodializy w obecności substancji o dużym potencjalne blokowania membran wpływa również niekorzystnie na sprawność prądową i zapotrzebowanie na energię (tab. 7). O ile przy stężeniach SDBS mniejszych od CMC sprawność prądowa ED wynosi 70÷80%, zaś zużycie energii kształtuje się w zakresie 0,5÷0,65 kWh/mol (NaCl), to przy stężeniu surfaktantu równym 2,4[CMC] sprawność prądowa zmniejsza się do zaledwie 20%, a wskaźnik zużycia energii zwiększa się do ponad 1 kWh/mol (NaCl). W zasolonych roztworach zawierających surfaktant anionowy w ilości poniżej CMC pojedyncze cząsteczki surfaktantu o ujemnym ładunku mogą być transportowane przez membrany anionowymiennie (rys. 11-a). Gdy stężenie SDBS jest na tyle duże (powyżej CMC), że powstają makrocząsteczki micelle, to nie zachodzi już ich transport przez membranę, tylko micelle SDBS gromadzą się przy powierzchni membrany (rys. 11-b). Wytworzona warstwa miceli skutecznie blokuje transport innych anionów, co poważnie ogranicza sprawność procesu ED.

Tabela 7. Wpływ stężenia SDBS na parametry procesu ED ([CMC]<sub>SDBS</sub>=174 g/m<sup>3</sup>; [NaCl]=0,1 M) [21]

Table 7. The effect of SDBS concentration on ED process parameters ([CMC]<sub>SDBS</sub>=174 g/m<sup>3</sup>; [NaCl]=0,1 M) [21]

Stężenie SDBS g/m <sup>3</sup>	Sprawność prądowa %	Wskaźnik zużycia energii kWh/mol (NaCl)	Strumień soli (NaCl) mol/m <sup>2</sup> h	CMC
13	73,4	0,596	0,538	<[CMC]
31	78,8	0,523	0,570	
52	70,2	0,647	0,530	
105	75,6	0,612	0,535	
189	29,3	1,262	0,428	>[CMC]
295	23,0	0,943	0,484	
412	20,1	1,174	0,459	

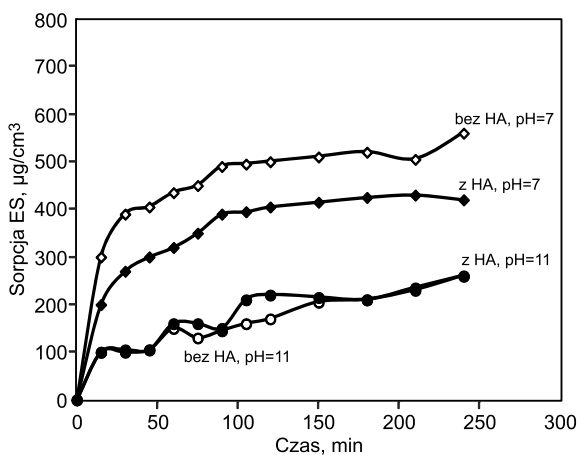
Do substancji organicznych o dużym potencjalne blokowania membran należą też pestycydy. Rozpoznane jak dotąd mechanizmy tego zjawiska polegają na hydrofobowych oddziaływaniach pomiędzy pestycydem a powierzchnią membrany oraz tworzeniu wiązań wodorowych pomiędzy grupami funkcyjnymi pestycydu a aktywną warstwą membrany [28]. Zjawisko blokowania membran związane z obecnością pestycydów może pojawić się nie tylko podczas eksploatacji ciśnieniowych instalacji membranowych, ale także w stosach elektrodialitycznych, np. podczas oczyszczania koncentratów powstałych po odsalaniu wody wysokociśnieniowymi metodami membranowymi. Koncentraty te zawierają sole mineralne, jony metali śladowych, substancje biogenne, związki organiczne pochodzenia naturalnego i antropogenicznego (w tym pestycydy i hormony) [29]. Zjawisko blokowania membran jonowymiennych przez pestycydy, podobnie jak przez naturalne związki organiczne, jest skutkiem zarówno oddziaływań elektrostatycznych, jak i hydrofobowych pomiędzy organicznymi cząsteczkami a materiałem membrany [27].



Rys. 11. Mechanizm blokowania membran podczas elektrodializy roztworu soli z SDBS [21]

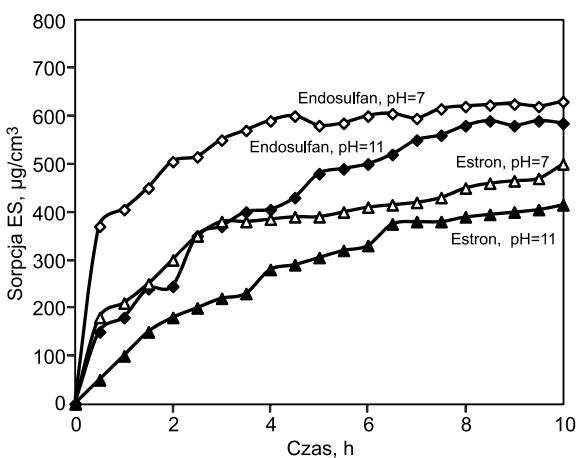
Fig. 11. Fouling mechanism during electrodesalination of salt solution with SDBS [21]

Zjawisko sorpcji pestycydów na membranach jonowymiennych może zachodzić bardzo szybko i pod względem ilościowym może być bardzo znaczące. Przykładem pestycydu wyjątkowo łatwo ulegającego sorpcji membranowej jest endosulfan (ES) (rys. 12) [30]. W warunkach środowiska zasadowego ( $\text{pH}=11$ ) intensywność sorpcji ES jest mniejsza, co jest związane z transformacją cząsteczek ES do diolu i zmniejszeniem zdolności cząsteczek diolu do tworzenia wiązań z grupami funkcyjnymi membran. Z kolei obecność kwasów humusowych (HA) w roztworze przyczynia się do zmniejszenia intensywności sorpcji pestycydów na membranach kationowymiennych, zwłaszcza przy  $\text{pH}=7$  (kiedy ponad 99% HA występuje w formie zdysocjowanej), co jest wynikiem elektrostatycznego odpychania pomiędzy kompleksem HA-ES (o ujemnym ładunku elektrycznym) a jonami stałymi membrany kationowej. Przy wyższym  $\text{pH}$ , gdy w roztworze obecny jest diol ES i HA, tworzenie kompleksów między tymi składnikami nie jest już tak silne, jak w przypadku cząsteczek ES i HA. W efekcie obecność kwasów humusowych nie ma większego wpływu na intensywność sorpcji diolu ES ( $\text{pH}=11$ ).



Rys. 12. Sorpcja endosulfanu (ES) na membranach AMX i CMX w procesie ED ( $[\text{ES}]=2500 \text{ mg/m}^3$ ,  $[\text{HA}]=12,5 \text{ gC/m}^3$ ,  $[\text{NaCl}]=5 \text{ kg/m}^3$ ) [30]

Fig. 12. Endosulfan (ES) sorption on AMX and CMX membranes during ED process ( $[\text{ES}]=2500 \text{ mg/m}^3$ ,  $[\text{HA}]=12,5 \text{ gC/m}^3$ ,  $[\text{NaCl}]=5 \text{ kg/m}^3$ ) [30]



Rys. 13. Sorpcja endosulfanu (ES) i estronu (E) na membranach AMX i CMX w procesie ED ( $[\text{ES}]=2500 \text{ mg/m}^3$ ,  $[\text{E}]=2500 \text{ mg/m}^3$ ,  $[\text{NaCl}]=5 \text{ kg/m}^3$ ) [30]

Fig. 13. Endosulfan (ES) and estrone (E) sorption on AMX and CMX membranes during ED process ( $[\text{ES}]=2500 \text{ mg/m}^3$ ,  $[\text{E}]=2500 \text{ mg/m}^3$ ,  $[\text{NaCl}]=5 \text{ kg/m}^3$ ) [30]

Podczas elektrodializy roztworów zawierających mieszaninę makrocząsteczkowych związków organicznych (np. endosulfanu i estronu) można zaobserwować preferencyjną sorpcję jednego ze składników w stosunku do pozostałych, w zależności od stopnia powinowactwa do membran jonowymiennych (rys. 13) [30]. Regułą jest zmniejszenie intensywności sorpcji membranowej w warunkach sprzyjających dysocjacji składników odsalanego roztworu (np. przy podwyższonym  $\text{pH}$ ), co jest konsekwencją zwiększenia sił elektrostatycznego odpychania pomiędzy powstałymi makrojonami a jonami stałymi w membranach o takim samym ładunku.

## Podsumowanie

Otrzymywanie czystych roztworów substancji organicznych, pozbawionych soli, wraz z ich zażęciem ma duże znaczenie nie tylko w technologiach przemysłowych, ale też w szeroko pojętej inżynierii środowiska. Różnorodna struktura chemiczna i różne właściwości fizyczno-chemiczne zanieczyszczeń organicznych występujących przede wszystkim w ściekach oraz wodach poprocesowych powodują trudności w opracowaniu optymalnej metody ich separacji z zasolonych roztworów. Najbardziej przydatne do tego celu są metody membranowe, a wśród nich techniki elektromembranowe, takie jak elektrodializa konwencjonalna, elektrodializa odwracalna i elektrodializa z membranami monojonoselektywnymi. Proces elektrodializy, wraz z jej różnymi modyfikacjami, znalazł także zastosowanie w wielu technologiach bioprocessowych.

Zaawansowane metody preparatyki membran jonowymiennych, wraz z udoskonalonymi konstrukcjami stosów membranowych, pozwalają na rozszerzenie obszaru stosowania technik prądowych na oczyszczanie, odsalanie i zażęcie ścieków przemysłowych lub zanieczyszczonych wód technologicznych, co z kolei stwarza realne perspektywy wdrażania zamkniętych obiegów wody. Odsalanie zużytych kąpieli zawierających wartościowe substancje organiczne, wraz z waloryzacją ścieków z wykorzystaniem zintegrowanych układów typu mikrofiltracja–elektrodializa, jest technicznie możliwe w zakładach przemysłu metalurgicznego, papierniczego i włókienniczego. Towarzyszące konwencjonalnej elektrodializie niepożądane zjawiska, takie jak przenikanie organicznych makroanionów do komór koncentratu oraz blokowanie membran można ograniczyć stosując elektrodializę odwracalną oraz odpowiednie membrany monojonoselektywne.

## LITERATURA

1. H. PUETTER, E. ROSKE: Concentrating aqueous solutions of organic compounds which contain salts, with simultaneous reduction of salt content. U.S. Patent No. 4802965, 1989.
2. H. VOSS: Removal of salts by electro dialysis. U.S. Patent No. 5089102, 1992.
3. T. XU: 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. K. MAJEWSKA-NOWAK: Separacja uciążliwych zanieczyszczeń organicznych z wykorzystaniem technik membranowych. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2013, vol. 113.

6. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, K. MAJEWSKA-NOWAK: Membrane Separation Processes in Environmental Protection. Wrocław University of Technology, Wrocław 2011.
7. H. STRATHMANN [Ed.]: Ion-exchange membrane separation processes. *Membrane Science and Technology* 2004, Vol. 9, pp. 1–348.
8. E. SINGLANDE, H.R. BALMANN, X. LEFEVBRE, M. SPERANDIO: Improvement of the treatment of salted liquid waste by integrated electrodialysis upstream biological treatment. *Desalination* 2006, Vol. 199, pp. 64–67.
9. V. MONTIEL, V. GARCIA-GARCIA, J. GONZALEZ-GARCIA, F. CARMONA, A. ALDAZ: Recovery by means of electrodialysis 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.
10. Y.M. CHAO, T.M. LIANG: A feasibility study of industrial wastewater recovery using electrodialysis reversal. *Desalination* 2008, Vol. 221, pp. 433–439.
11. S.K. NATARAJ, S. SRIDHAR, I.N. SHAIKHA, D.S. REDDY, T.M. AMINABHAVI: Membrane-based microfiltration/electrodialysis hybrid process for the treatment of paper industry wastewater. *Separation and Purification Technology* 2007, Vol. 57, pp. 185–192.
12. Y. ZHANG, B. van der BRUGGEN, L. PINOY, B. MEESCHAERT: Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in electrodialysis. *Journal of Membranes Science* 2009, Vol. 332, pp. 104–112.
13. Y. ZHANG, L. PINOY, B. MEESCHAERT, B. van der BRUGGEN: Separation of small organic ions from salts by ion-exchange membrane in electrodialysis. *American Institute of Chemical Engineering Journal* 2011, Vol. 57, pp. 2070–2078.
14. M. KABSCH-KORBUTOWICZ: Zaawansowane metody usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2012, vol. 92.
15. K. MAJEWSKA-NOWAK: Usuwanie barwników organicznych z roztworów wodnych w zintegrowanym procesie ultrafiltracji/elektrodializa z wykorzystaniem membran ceramicznych. Raporty Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, seria SPR-39, Wrocław 2012.
16. K. MAJEWSKA-NOWAK: Odzyskiwanie barwników i soli mineralnych z wód poprocesowych w układzie elektrodializy porcjowej z membranami monoanionoselektywnymi (Recovery of dyes and mineral salts from process waters by batch electrodialysis with monoanion selective ion-exchange membranes). *Ochrona Środowiska* 2012, vol. 34, nr 4, ss. 35–42.
17. M. CHANDRAMOWLEESWARAN, K. PALANIVELU: Treatability studies on textile effluent for total dissolved solids reduction using electrodialysis. *Desalination* 2006, Vol. 201, pp. 164–174.
18. E. ERGUN, Y. CENGELGLU, I. KOCAK: Electrolytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions. *Separation and Purification Technology* 2008, Vol. 64, pp. 147–153.
19. K. MAJEWSKA-NOWAK, M. KABSCH-KORBUTOWICZ, M. GRZEGORZEK: Removal of fluoride ions from aqueous solutions by batch electrodialysis. *Environment Protection Engineering* 2015, Vol. 41, No. 1 (in press).
20. J.J. BANASIAK, A.I. SCHÄFER: Removal of boron, fluoride and nitrate by electrodialysis in the presence of organic matter. *Journal of Membrane Science* 2009, Vol. 334, pp. 101–109.
21. H.J. LEE, M.K. HONG, S.D. HAN, J. SHIM, S.H. MOON: Analysis of fouling potential in the electrodialysis process in the presence of an anionic surfactant foulant. *Journal of Membrane Science* 2008, Vol. 325, pp. 719–726.
22. H.J. LEE, S.H. MOON, S.P. TSAI: Effects of pulsed electric field on membrane fouling in electrodialysis of NaCl solutions containing humate. *Separation and Purification Technology* 2002, Vol. 27, pp. 89–95.
23. M. ARAYA-FARIAS, L. BAZINET: Effect of calcium and carbonate concentrations on anionic membrane fouling during electrodialysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, Vol. 296, pp. 246–247.
24. R.P. ALISON: Surface and wastewater desalination by electrodialysis reversal. GE Water and Process Technologies, Technical Paper. ([http://www.gewater.com/pdf/Technical%20Papers\\_Cust/Americas/English/TP1022EN.pdf](http://www.gewater.com/pdf/Technical%20Papers_Cust/Americas/English/TP1022EN.pdf)).
25. N.A. KONONENKO, N.P. BEREZINA, N.V. LOZA: Interaction of surfactants with ion-exchange membranes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, Vol. 239, pp. 59–64.
26. V. SUENDO, M. MINAGAWA, A. TANIOKA: Bipolar-interface formation of cationic surfactant on the surface of cation-exchange membrane: Current-voltage characteristics in aqueous electrolyte solution. *Langmuir* 2002, Vol. 86, pp. 6266–6273.
27. V. LINDSTRAND, G. SUNDSTRÖM, A. JÖNSSON: Fouling of electrodialysis membranes by organic substances. *Desalination* 2000, Vol. 128, pp. 91–102.
28. Y. KISO, Y. NISHIMURA, K. KITAO, K. NISHIMURA: Rejection properties of nonphenylic pesticides with nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 2000, Vol. 171, pp. 229–337.
29. B. van der BRUGGEN, C. LEJON, C. VANDENCASTEELE: Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environmental Science and Technology* 2003, Vol. 37, pp. 3733–3738.
30. L.J. BANASIAK, B. van der BRUGGEN, A.I. SCHÄFER: Sorption of pesticide endosulfan by electrodialysis membrane. *Chemical Engineering Journal* 2011, Vol. 166, pp. 233–239.

**Majewska-Nowak, K. Application of Electro-membrane Processes to Desalination of Solutions Containing Organic Compounds. *Ochrona Środowiska* 2014, Vol. 36, No. 4, pp. 33–43.**

**Abstract:** The potential of electro-membrane processes in salt separation from aqueous solutions containing organic substances was discussed. The discussion was preceded by brief description of conventional electrodialysis, electrodialysis reversal and electrodeionization. It was emphasized that desalination of organic substance solutions was essential not only for biochemical technology, but also for industrial water and wastewater treatment. Desalination and concentration of industrial effluents by microfiltration–

electrodialysis system enabled reuse of water and valuable substances, thus providing the possibility of creating water closed-loop systems. It was demonstrated that salt removal from solutions containing neutral organic macroparticles might be a simple procedure when conducted with use of conventional electrodialysis. In contrast, the presence of ionic organic compounds led to intensive fouling and/or leakage of organics into the concentrate stream. It was concluded that to overcome these limitations it was advisable to apply electrodialysis reversal and mono-selective ion-exchange membranes.

**Keywords:** Electrodialysis, mono-selective ion-exchange membrane, fouling, organic ion.