

Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Jacek Wiśniewski, Sylwia Łakomska, Agnieszka Urbanowska

Elektrodialityczne oczyszczanie solanki po regeneracji jonitów wykorzystywanych do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody

Wymiana jonowa, wykorzystywana powszechnie w technologii oczyszczania wody przede wszystkim do usuwania jonów nieorganicznych, znajduje coraz częściej zastosowanie jako samodzielny proces (lub w połączeniu z innymi procesami) do usuwania naturalnych oraz antropogenicznych zanieczyszczeń organicznych z wody [1–4]. Zainteresowanie tą metodą usuwania naturalnych substancji organicznych wynika z faktu, iż znaczna grupa makrocząsteczek organicznych występujących w wodach ma charakter jonowy. Źródłem ujemnych ładunków tych związków są przede wszystkim grupy karboksylowe i fenolowe, z których wodór oddysocjowuje w miarę wzrostu pH. W procesie wymiany jonowej możliwe jest skuteczniejsze, niż ma to miejsce w przypadku konwencjonalnych procesów oczyszczania wody, usuwanie małowymiarowej frakcji naturalnych substancji organicznych [5, 6]. Zainteresowanie procesem wymiany jonowej do usuwania z wody naturalnych substancji organicznych wzrosło, gdy w latach 90. XX w. australijska firma Orica Watercare wprowadziła na rynek nową żywicę anionowymienną o nazwie handlowej MIEX[®] (Magnetized Ion-Exchange resin) [7].

Analiza właściwości naturalnych substancji organicznych wykazuje, że możliwe są dwa mechanizmy usuwania tych substancji z wody z wykorzystaniem żywic jonowymiennych [8]:

- wymiana jonowa, wynikająca z oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy grupami jonowymi żywicy i grupami funkcyjnymi makrocząsteczek organicznych,
- adsorpcja fizyczna, będąca rezultatem występowania sił van der Waalsa pomiędzy hydrofobowymi centrami makrocząsteczek organicznych i matrycą polimeru.

Wykorzystanie procesu wymiany jonowej do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody wiąże się jednak z problemem zagospodarowania roztworów poregeneracyjnych. W końcowej fazie pracy żywicy jonowymiennych, gdy zostanie ona całkowicie wysycona makroanionami organicznymi, zachodzi konieczność przeprowadzenia procesu regeneracji, najczęściej przy użyciu 10–12% roztworu NaCl. Roztwór poregeneracyjny zawiera NaCl, naturalne substancje organiczne oraz inne aniony (organiczne

i nieorganiczne), które zostały usunięte z oczyszczanej wody. Skład takich solanek jest zbliżony do składu koncentratów powstających podczas odsalania wody morskiej z wykorzystaniem odwróconej osmozy. Zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO) w roztworze poregeneracyjnym wynosi 0,2–1% [9]. W przypadku procesu MIEX[®]DOC, oczyszczenie 1000 m³ wody wiąże się z powstaniem 0,25–0,45 m³ roztworu poregeneracyjnego [10]. Ilość wody traconej w procesie MIEX[®]DOC nie przekracza 0,1% ilości oczyszczanej wody, podczas gdy w innych procesach wartość ta dochodzi do 15% [11].

Ze względu na wysokie stężenie soli nieorganicznych oraz związków organicznych, zagospodarowanie roztworów poregeneracyjnych wiąże się z wieloma problemami. Jeśli warunki geograficzne pozwalają, roztwory takie są odprowadzane do mórz lub oceanów. Jest to tania metoda, ale może przyczynić się do zniszczenia organizmów żywych występujących w odbiorniku. W przypadku braku możliwości odprowadzenia solanek poregeneracyjnych do odbiornika, mogą być one odparowane (np. z wykorzystaniem promieniowania słonecznego), rozdeszczone na składowiskach odpadów lub też wprowadzone do studni chłonnych [12]. Metody te mogą jednak powodować wzrost zasolenia wód podziemnych lub otaczających gruntów. Możliwe jest także oczyszczanie solanek poregeneracyjnych z wykorzystaniem koagulacji przy użyciu soli glinu lub żelaza [9].

Alternatywną metodą zagospodarowania roztworów poregeneracyjnych może być ich rozdzielanie na strumień zawierający frakcję organiczną, która może być wykorzystana jako nawóz oraz strumień zawierający odzyskany NaCl, który można ponownie użyć do regeneracji żywicy jonowymiennych. Jako proces rozdzielający może być użyta elektrodializa [13, 14], przy czym firma Orica Watercare [10] sugeruje użycie nanofiltracji, zastosowanie której zmniejsza o ok. 80% ilość składowanej solanki, o ok. 50% obniża zużycie NaCl, a koszty eksploatacyjne tego systemu nie przekraczają 2,6 dol. na 1000 m³ oczyszczonej wody.

Wobec różnych możliwych do zastosowania metod oczyszczania roztworów poregeneracyjnych podjęto prace, które miały na celu określenie przydatności procesu elektrodializy do odzyskiwania NaCl. Przeanalizowano wpływ wybranych parametrów procesowych (rodzaj membrany jonowymiennych, stężenie substancji organicznych oraz stosunek objętości diluatu do koncentratu) na skuteczność elektrodializy.

Dr hab. inż. M. Kabsch-Korbutowicz, dr hab. inż. J. Wiśniewski, mgr inż. S. Łakomska, mgr inż. A. Urbanowska: Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław
małgorzata.kabsch-korbutowicz@pwr.wroc.pl
jacek.wisniewski@pwr.wroc.pl

Materiały badawcze

Przedmiotem badań były dwa roztwory modelowe NaCl o różnej zawartości substancji organicznych w postaci kwasów humusowych (Aldrich):

– 12% roztwór NaCl zawierający kwasy humusowe w ilości 100 g/m³,

– 12% roztwór NaCl zawierający kwasy humusowe w ilości 1000 g/m³.

Skład roztworów modelowych był zbliżony do składu rzeczywistych roztworów poregeneracyjnych. Charakterystykę badanych roztworów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości roztworów badawczych
Table 1. Properties of the solutions examined

Wskaźnik, jednostka	Skład roztworu	
	12% NaCl + + 100 gHA/m ³	12% NaCl + + 1000 gHA/m ³
Absorbancja w UV _{254nm} ^{1cm}	1,37	11,91
Barwa, gPt/m ³	323,2	2048,9
OWO, gC/m ³	26,56	131,6
Przewodność wł., mS/cm	215	203

Metodyka badań

Badania przeprowadzono w laboratoryjnej instalacji Geomasep 136, zawierającej 20 par komór z membranami Neosepta AMX/CMX lub Neosepta ACS/CMS (Tokuyama Corporation, Japonia). Powierzchnia czynna membran wynosiła 0,1404 m². Wybrane właściwości membran przedstawiono w tabeli 2. Proces przeprowadzono przy gęstości prądu równej 5 A/m², z recyrkulacją roztworu zasilającego (diluatu) oraz roztworu odbierającego (koncentrat) do momentu osiągnięcia wymaganego stężenia NaCl w roztworze odbierającym (tj. 120 gNaCl/dm³) lub gdy zmiany stężenia soli przestały być obserwowane. Badania wykonano przy stosunkach objętości roztworu zasilającego do roztworu odbierającego równych 5:5, 5:4 i 5:3.

W trakcie procesu przeprowadzono pomiary stężenia chlorków, przewodności właściwej oraz ilości substancji humusowych w roztworach zasilającym i odbierającym. Miarą zawartości naturalnych substancji organicznych w badanych roztworach była wartość absorbancji w nadfiolecie przy długości fali 254 nm (spektrofotometr Shimadzu QP2000) oraz zawartość ogólnego węgla organicznego (Shimadzu Analizer TOC 5050). Stężenie jonów Cl⁻ określono metodą miareczkową, stosując roztwór AgNO₃.

Tabela 2. Charakterystyka membran jonowymiennych [15]
Table 2. Properties of the ion exchange membranes [15]

Parametr	Membrana			
	AMX (standardowa anionowymienna)	CMX (standardowa kationowymienna)	ACS (monoselektywna anionowymienna)	CMS (monoselektywna kationowymienna)
Oporność elektryczna, Ω cm ²	2,4	3,0	3,8	1,8
Pojemność jonowymienna, mmol/g	1,4+1,7	1,5+1,8	1,4+2,0	2,0+2,5
Zawartość wody, %	25+30	25+30	20+30	35+45
Grubość, mm	0,16+0,18	0,17+0,19	0,15+0,20	0,14+0,17

Wyniki badań

Celem przeprowadzonych badań było odzyskanie chloru sodu z roztworów poregeneracyjnych, będących mieszaniną NaCl i substancji humusowych. Odzyskany roztwór soli potencjalnie mógłby być ponownie wykorzystany do regeneracji żywic jonowymiennych. W pierwszym etapie badań określono wpływ rodzaju zastosowanej membrany na skuteczność odzyskiwania jonów chlorkowych w roztworze odbierającym. Zaobserwowano, że przyrost jonów Cl⁻ był szybszy w przypadku zastosowania membran Neosepta AMX/CMX niż Neosepta ACS/CMS, co ściśle wiązało się z budową membran. Neosepta ACS jest membraną monoanionoselektywną, która ma na swojej powierzchni cienką, silnie usieciowaną warstwę [16]. Taka struktura membrany utrudnia przepływ anionów, zwłaszcza o dużych rozmiarach (np. reszty kwasów humusowych). Neosepta AMX jest natomiast standardową membraną anionowymienną, charakteryzującą się mniejszymi oporami przepływu anionów, dzięki czemu można zaobserwować szybszy transport jonów chlorkowych do koncentratu. Świadczył o tym średni strumień odzyskiwanych jonów Cl⁻ do koncentratu w przypadku obu testowanych membran (tab. 3).

Tabela 3. Średni strumień odzyskiwanych jonów chlorkowych na membranach AMX/CMX i ACS/CMS przy różnych stosunkach objętości diluatu do koncentratu
Table 3. Mean flux of chloride ions recovered on AMX/CMX and ACS/CMS membranes with different diluate to concentrate volume ratios

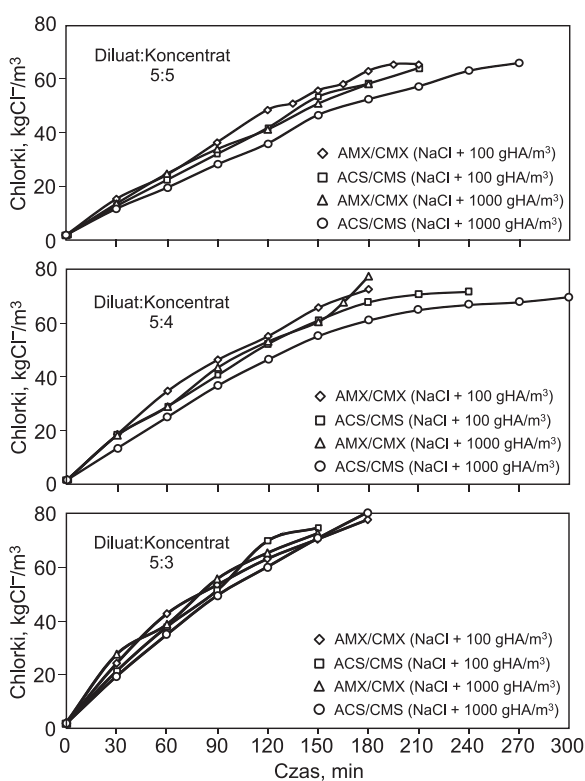
Typ membrany, rodzaj roztworu	Strumień jonów Cl ⁻ , mol/m ² h		
	5:5	5:4	5:3
AMX/CMX, NaCl+100gHA/m ³	18,08	18,80	15,05
ACS/CMS, NaCl+100gHA/m ³	17,73	13,92	17,43
AMX/CMX, NaCl+1000gHA/m ³	18,74	20,11	16,88
ACS/CMS, NaCl+1000gHA/m ³	14,19	10,80	15,66

W przypadku obydwu roztworów stwierdzono, że średni strumień jonów chlorkowych był większy w układzie z membranami Neosepta AMX/CMX niż z membranami Neosepta ACS/CMS. Średni strumień odzyskiwanych jonów chlorkowych był ściśle związany z czasem trwania procesu. Im większy był średni strumień jonów, tym czas procesu był krótszy. W związku z tym, zastosowanie membran Neosepta ACS/CMS skutkowało wydłużeniem czasu procesu do momentu osiągnięcia wymaganego stężenia jonów Cl⁻ w koncentracie.

Nie bez znaczenia była również zawartość substancji humusowych w roztworze zasilającym oraz zastosowany stosunek objętości diluatu do koncentratu. Stwierdzono, że szybkość odzyskiwania jonów chlorkowych w koncentracie była mniejsza w przypadku roztworu zasilającego

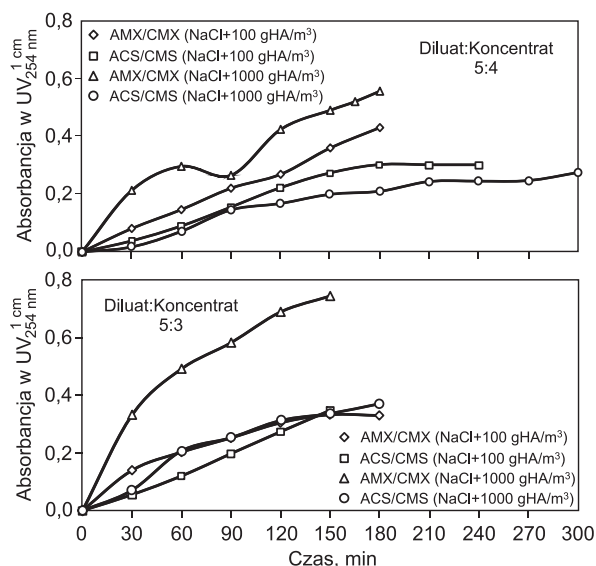
o wyższej zawartości substancji humusowych. Przyczyną tego może być zjawisko fizycznej adsorpcji na powierzchni membrany. Im roztwór zasilający był bardziej zanieczyszczony tym więcej substancji humusowych mogło odłożyć się na powierzchni membrany.

Biorąc pod uwagę różne stosunki objętości obu roztworów zaobserwowano, że w przypadku zastosowania takich samych objętości diluatu i koncentratu, tj. stosunku 5:5, nie uzyskano wymaganego stężenia jonów chlorkowych w koncentracie. Przyczyną tego była ograniczona skuteczność odsolenia diluatu oraz brak możliwości zateżenia jonów Cl^- w roztworze odbierającym. W tym przypadku zaobserwowano, że końcowe stężenie jonów chlorkowych w koncentracie wynosiło około $65 \text{ gCl}^-/\text{dm}^3$ (rys. 1). W związku z tym celowe okazało się zastosowanie mniejszych objętości roztworu odbierającego (stos. obj. 5:4 oraz 5:3). Przy takich konfiguracjach procesu następowało zateżnienie jonów Cl^- w koncentracie, co pozwoliło na uzyskanie wymaganego stężenia jonów chlorkowych (rys. 1).



Rys. 1. Zmiana stężenia jonów chlorkowych w koncentracie podczas elektrodializy z membranami AMX/CMX i ACS/CMS
Fig. 1. Change in the chloride ion content of the concentrate during electro dialysis using AMX/CMX and ACS/CMS membranes

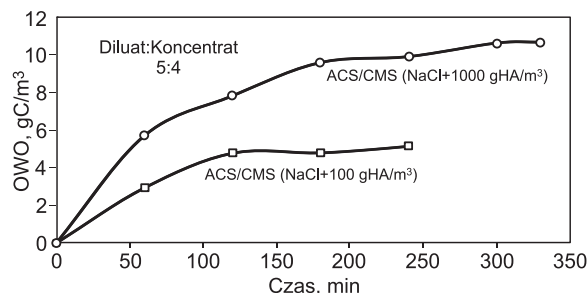
Analizując zmiany zawartości substancji humusowych w koncentracie (absorbancja w UV), najwyższe stężenie końcowe uzyskano przy stosunku objętości diluatu do koncentratu 5:3 (rys. 2). Pozwoliło to w najkrótszym czasie osiągnąć wymagane stężenie jonów Cl^- w koncentracie, jednakże przy jednoczesnym wysokim zanieczyszczeniu koncentratu substancjami humusowymi. W związku z tym uznano, że najkorzystniejszym stosunkiem objętości diluatu do koncentratu był 5:4 (rys. 2), przy którym można uzyskać stosunkowo dużą szybkość odzyskiwania NaCl z diluatu i względnie małą ilość substancji humusowych w koncentracie. Efekt ten zaobserwowano zarówno w przypadku membran Neosepta AMX/CMX, jak i Neosepta ACS/CMS oraz przy obu badanych stężeniach substancji humusowych w diluacie (100 g/m^3 i 1000 g/m^3).



Rys. 2. Zmiana absorbancji w UV podczas elektrodializy z membranami AMX/CMX i ACS/CMS

Fig. 2. Change in UV absorbance during electro dialysis using AMX/CMX and ACS/CMS membranes

Podobną tendencję zauważono analizując zmianę zawartości OWO w układzie z membranami Neosepta ACS/CMS (rys. 3). Wraz z czasem trwania procesu zauważalna była migracja zanieczyszczeń organicznych z diluatu do koncentratu, przy czym szybkość migracji zależała od stężenia tych substancji w diluacie – im większa była zawartość substancji humusowych w roztworze zasilającym, tym większe było ich stężenie w roztworze odbierającym. Można również zauważyć znaczne zwolnienie migracji zanieczyszczeń po ok. 120 min procesu przy zawartości substancji humusowych w diluacie 100 g/m^3 oraz po około 180 min przy 1000 g/m^3 .



Rys. 3. Zmiana zawartości ogólnego węgla organicznego podczas elektrodializy z membranami ACS/CMS

Fig. 3. Change in total organic carbon content during electro dialysis using ACS/CMS membranes

Warto także zwrócić uwagę na wskaźnik zużycia energii na transport jonów w badanych procesach (tab. 4). Odzyskanie wymaganej ilości soli z diluatu do koncentratu wymagało znacznie większego zużycia energii podczas elektrodializy z membranami monoselektywnymi ACS/CMS niż w przypadku zastosowania standardowych membran AMX/CMX. Przyczyną tego była zwarta struktura powierzchni membran Neosepta ACS/CMS, stwarzająca większe opory podczas przepływu jonów przez membranę monoselektywną. Na zużycie energii wpływał także czas trwania procesu, który był ściśle związany ze stosunkiem objętości diluatu do koncentratu. Przy wartości tego stosunku 5:3 zużycie energii było mniejsze niż przy stosunku 5:4, gdyż czas procesu potrzebny do osiągnięcia wymaganego stężenia soli w roztworze odbierającym był znacznie krótszy.

Tabela 4. Zużycie energii w procesie elektrodializy z membranami AMX/CMX i ACS/CMS przy różnym stosunku objętości diluatu do koncentratu
Table 4. Energy consumption during electro dialysis using AMX/CMX and ACS/CMS membranes and different diluate to concentrate volume ratios

Typ membrany, rodzaj roztworu	Zużycie energii, kWh/m ³	
	5:4	5:3
AMX/CMX, NaCl+100 gHA/m ³	0,331	0,346
ACS/CMS, NaCl+100 gHA/m ³	0,728	0,459
AMX/CMX, NaCl+1000 gHA/m ³	0,343	0,294
ACS/CMS, NaCl+1000 gHA/m ³	1,056	0,541

Wyniki badań wskazują, że najlepszą skuteczność odzyskiwania soli w koncentracie zapewniły membrany monoselektywne przy stosunku objętości diluatu do koncentratu równym 5:4. Proces prowadzony w takich warunkach wymagał dłuższego czasu do osiągnięcia wymaganego stężenia odzyskanej soli oraz zużywał więcej energii, jednak stężenie substancji humusowych w roztworze odbierającym było najmniejsze. Ilość substancji humusowych w odzyskanej solance była bardzo ważna, ponieważ w istotny sposób wpływała na skuteczność regeneracji żywic jonowymiennych zanieczyszczonych makrocząsteczkami organicznymi.

Wnioski

◆ Proces elektrodializy prowadzony przy użyciu membran standardowych Neosepta AMX/CMX oraz membran monoselektywnych Neosepta ACS/CMS umożliwił skuteczne odzyskiwanie chlorku sodu z solanek poregeneracyjnych pochodzących z procesu wymiany jonowej.

◆ Na skuteczność procesu istotny wpływ miał stosunek objętości diluatu do koncentratu. Biorąc pod uwagę stężenie odzyskanej soli oraz zawartość substancji humusowych w roztworze odbierającym, najkorzystniejszy był stosunek objętości diluatu do koncentratu równy 5:4.

◆ Elektrodializa z membranami monoselektywnymi (Neosepta ACS/CMS) umożliwiła uzyskanie najkorzystniejszego składu roztworu odbierającego. Pomimo dłuższego czasu procesu oraz większego zużycia energii, zawartość substancji humusowych była mniejsza, w porównaniu z procesem z membranami Neosepta AMX/CMX.

Praca naukowa została sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2008–2010 jako projekt badawczy nr NN 523 41 63 35.

LITERATURA

1. M. MOŁCZAN, A. KARPIŃSKA-PORTELA: Ocena teoretycznych i praktycznych możliwości usuwania substancji organicznych z wody w procesie magnetycznej wymiany jonowej. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 1, ss. 31–36.
2. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, K. MAJEWSKA-NOWAK: Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 3, ss. 27–32.
3. H. HUMBERT, H. GALLARD, H. SUTY, J.-P. CROUÉ: Performance of selected anion exchange resins for the treatment of high DOC content surface water. *Water Research* 2005, Vol. 39, pp.1699–1708.
4. I. KOWALSKA: Separation of anionic surface-active agents in an integrated ion exchange – sedimentation – ultrafiltration purification system. *Environment Protection Engineering* 2010, Vol. 36, No. 3, pp.33–42.
5. B. BOLTO, D. DIXON, R. ELDRIDGE: S. KING: Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange. *Water Research* 2002, Vol. 36, pp. 5066–5073.
6. J.-P. CROUÉ, D. VIOLLAEU, C. BODAIRE, B. LEGUBE, Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin. *Water Science and Technology* 1999, Vol. 40, No. 9, pp. 207–214.
7. M. SLUNJSKI, M. BOURKE, B. O'LEARY: MIEX[®]DOC process for removal of humics in water treatment. Proc. Seminar International Humic Substances Society, Australia 2000.
8. Y. TAN, J.E. KILDUFF: Factors affecting selectivity during dissolved organic matter removal by anion-exchange resins. *Water Research* 2007, Vol. 41, No. 18, pp. 4211–4221.
9. A.K. SENGUPTA, P. LI, B.J. MURRAY, S.D. HARRISON, G.M. VERO: Process for treating concentrated salt solutions containing DOC. U.S. Patent No. US 7,540,965 B2, 2009.
10. Nanofiltration treatment of MIEX[®] process waste. http://www.miexresin.com/files/pdfs/TechNote_Waste_Treatment-NF_V0508.pdf.
11. S. GIBBS: Ion exchange system helps removing DOC, Limit DBPs. *Water World* 2009, Vol. 25, No. 11. <http://www.water-world.com>.
12. P.A. NEALE, A.I. SCHÄFER: Magnetic ion exchange: Is there potential for international development? *Desalination* 2009, Vol. 248, pp. 160–168.
13. H. PUETTER, E. ROSKE: Concentrating aqueous solutions of organic compounds which contain salts, with simultaneous reduction of the salt content. U.S. Patent No. 4,802,965, 1989.
14. H. VOSS: Removal of salts by electro dialysis. U.S. Patent No. 5,089,102, 1992.
15. Tokuyama Corporation: Neosepta[®] – grades and properties of ion-exchange membrane. Katalog firmowy.
16. H. STRATHMANN: Ion-exchange Membrane Separation Processes. *Membrane Science and Technology Series 9* 2004, Elsevier B.V.

Kabsch-Korbutowicz, M., Wiśniewski, J., Łakomska, S., Urbanowska, A. Electrodialytical Treatment of Spent Brines from Regeneration of Ion-exchange Resins Used for Natural Organic Matter Removal from Water. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 2, pp. 35–38.

Abstract: Ion exchange involving anion-exchange resins is an efficient process of natural organic matter removal from water. However, an inherent part of the process is the formation of spent regenerant salts, a by-product whose disposal still raises some environmental problems. The study reported on in this paper aimed at assessing the efficiency of the electro dialysis process when used for sodium chloride recovery from spent brines containing organic substances. The course of electro dialysis was examined using two types

of membranes, Neosepta AMX/CMX and Neosepta ACS/CMS, as well as various ratios of the feed solution (diluante) volume to the receiver solution (concentrate) volume (5:5, 5:4 and 5:3). Experiments were carried out with 12% NaCl solutions differing in the content of humic substances (100 g/m³ and 1000 g/m³). The study has produced the following findings: (1) The efficiency of the electro dialytical treatment of the spent brine was sufficiently high to enable the reuse of the recovered NaCl solution, and (2) the quantity of humic substances in the concentrate was the lowest, when use was made of the monoselective membrane Neosepta ACS/CMS and the diluate to concentrate volume ratio of 5:4.

Keywords: Ion exchange membrane, humic substances, recovery.