

Membranowy proces wymiany anionów jako metoda zmiany składu jonowego wody

*Sylvia Kliber, Jacek A. Wiśniewski
Politechnika Wrocławska*

1. Cel pracy

Celem pracy było określenie wpływu wybranych parametrów procesowych (ze szczególnym uwzględnieniem temperatury) na efektywność usuwania uciążliwych anionów (azotanów, siarczanów i wodorowęglanów) z roztworów wodnych w procesie dializy Donnana z membraną anionowymienną. Azotany są szkodliwe dla zdrowia człowieka, toteż ich stężenie jest ściśle normowane w wodzie do picia. Z kolei siarczany i wodorowęglany są jonami uciążliwymi ze względu na odsalanie wody, ponieważ mogą wytrącać się w postaci osadów: CaSO_4 i $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, na powierzchni membran. Zatem wymiana tych anionów na jony obojętne (tj. chlorki) w procesie dializy Donnana pozwala na bardziej efektywne odsalanie wody słonawej metodą elektrodializy.

2. Wstęp

Dializa Donnana (DD) jest jonowymienną techniką membranową, która polega na wymianie jonów tego samego znaku pomiędzy dwoma roztworami rozdzielonymi membraną jonowymienną. Siłą napędową procesu jest gradient potencjałów chemicznych roztworów po obu stronach membrany. Membrana rozdziela dwa roztwory, różniące się zarówno składem jak i stężeniem: roztwór zasilający (nazywany także nadawą) i roztwór odbierający (nazywany również koncentratem). Koncentrat zawiera elektrolit o relatywnie wysokim stężeniu – zwykle jest to roztwór prostej soli lub kwasu o stężeniu od 0,1 do 1 mol/dm³. Natomiast roztwór zasilający cechuje się stężeniem znacznie niższym – zwykle od 0,001 do 0,1 mol/dm³. W wyniku dużej różnicy potencjałów chemicznych, obecne w roztworze odbierającym aniony lub kationy (w zależności od rodzaju

zastosowanej membrany) dyfundują do roztworu zasilającego w celu wyrównania stężeń. Dla zachowania elektroneutralności obu roztworów, zachodzi równoważny przepływ jonów tego samego znaku w kierunku przeciwnym – z nadawy do koncentratu. Proces wymiany jonów trwa tak długo, aż ustali się pomiędzy roztworami tzw. równowaga Donnana [10].

Dializę Donnana z membraną anionowymienną stosuje się obecnie do usuwania fluorków z wody [1, 2, 3]. Proces pozwala na przeprowadzenie skutecznej defluoryzacji, w wyniku której stężenie fluorków zostaje obniżone poniżej wartości dopuszczalnej ($1,5 \text{ mg/dm}^3$).

Proces dializy Donnana znajduje także zastosowanie w bioreaktorze z membraną anionowymienną (IEMB). W wyniku tego zintegrowanego procesu zachodzi usuwanie azotanów z wody, a następnie ich redukcja (w biokomorze) do azotu gazowego. Dzięki obecności membrany, oczyszczana woda jest oddzielona fizycznie od biomasy, co pozwala na wyeliminowanie niebezpieczeństwa zanieczyszczenia wody przez mikroorganizmy [4, 8, 9].

Dializę Donnana można również zastosować do usuwania uciążliwych jonów z wody przed elektrodialitycznym odsalaniem. Proces ten umożliwi zastąpienie jonów, które powodują wytrącanie osadów w komorach koncentratu elektrodializera (np. siarczanów i wodorowęglanów) jonami neutralnymi (np. chlorkami) [6, 12]. W wyniku wstępnej wymiany anionów lub kationów, obserwuje się większą szybkość usuwania soli (do 20%) i mniejsze zużycie energii (do 3 razy) w procesie elektrodializy [11].

3. Metodyka badań

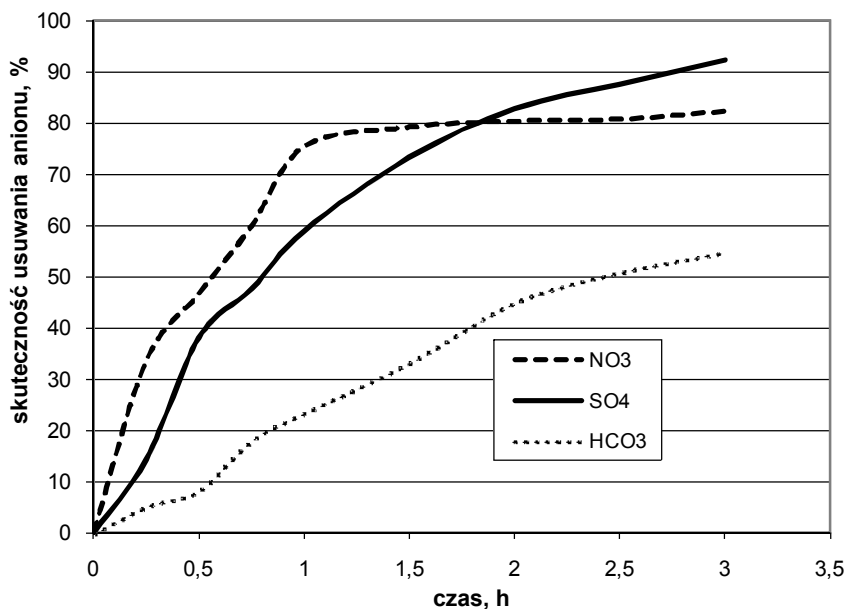
Procesy dializy Donnana prowadzono w laboratoryjnej instalacji do dializy (Goemasep 136) złożonej z 20 par komór z membranami anionowymiennymi typu Selemion AMV firmy Asahi Glass. Całkowita powierzchnia membran wynosiła $0,1404 \text{ m}^2$.

Badaniom poddano roztwory wieloskładnikowe (roztwory zasilające), które zawierały po 5 mM każdej z soli: NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaHCO_3 oraz NaCl . Roztworem odbierającym (czyli koncentratem) był roztwór NaCl o stężeniu 100, 300 lub 500 mM. Stosunek objętości roztworu zasilającego i odbierającego był stały i wynosił $10 \text{ dm}^3 : 2,5 \text{ dm}^3$. Badania prowadzono przy trzech temperaturach roztworów: 17, 27 i 37°C . Procesy prowadzono z recykulacją obu roztworów (tzw. *batch system*) do ustalenia się równowagi donnanowskiej, czyli do osiągnięcia stężenia równowagowego usuwanego anionu w roztworze oczyszczanym. W trakcie procesu mierzono stężenie anionów w roztworze zasilającym i odbierającym. Stężenie azotanów i siarczanów badano za pomocą spektrofotometru DREL 2000. Stężenie chlorków i wodorowęglanów określano poprzez miareczkowanie, odpowiednio, roztworem AgNO_3 i roztworem HCl .

4. Wyniki badań i ich dyskusja

4.1. Wpływ rodzaju anionu na szybkość i skuteczność dializy Donnana

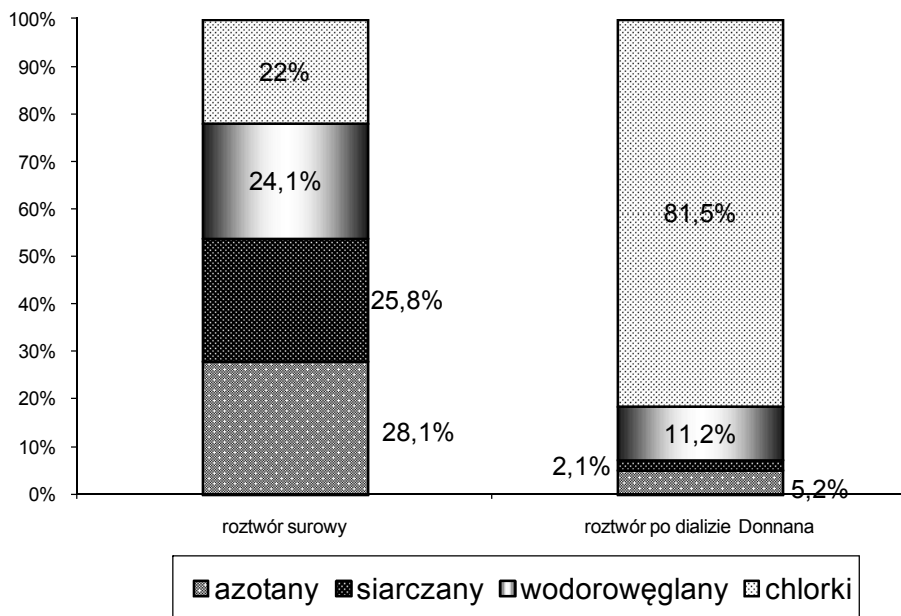
Analizując wyniki badań można zauważyć, iż rodzaj jonów ma istotny wpływ na szybkość i skuteczność ich usuwania z roztworu zasilającego do koncentratu. Rys. 1 i 2 prezentują efekty wymiany anionów w wieloskładnikowym roztworze zasilającym.



Rys. 1. Przebieg procesu usuwania azotanów, siarczanów i wodorowęglanów w czasie dializy Donnana z roztworu wieloskładnikowego ($T = 27^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$)

Fig. 1. Course of nitrate, sulphate and bicarbonates removal process during Donnan dialysis from multi component solution ($T = 27^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$)

Dane przedstawione na rys. 1 wskazują, że azotany są usuwane najszybciej z roztworu zasilającego, nieco wolniej – siarczany, natomiast z najmniejszą szybkością usuwane są wodorowęglany. Przyczyną tego zjawiska jest różnica w wymiarach jonów: promień zhydratyzowanego jonu NO_3^- wynosi $0,349 \text{ nm}$, promień jonu SO_4^{2-} – $0,380 \text{ nm}$, natomiast promień jonu HCO_3^- jest największy i przekracza $0,394 \text{ nm}$ [5]. Z kolei, rys. 2 obrazuje skład jonowy roztworu surowego oraz roztworu po procesie dializy Donnana z membraną anionowymienną.



Rys. 2. Skład jonowy roztworu surowego i roztworu po dializie Donnana z membraną anionowymienną ($T = 27^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$)

Fig. 2. Ionic composition of solutions: raw and after Donnan dialysis with anion-exchange membrane ($T = 27^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$)

Z danych przedstawionych na rys. 2 wynika, iż podczas dializy Donnana najczęściej usunięto z roztworu zasilającego siarczany; udział molowy tych anionów zmniejszył się z 25,8% do 2,1% wszystkich anionów w roztworze. Nieco mniej usunięto azotanów, których udział w roztworze oczyszczanym zmniejszył się z 28,1% do 5,2%. Natomiast najniższą skutecznością charakteryzuje się proces usuwania wodorowęglanów; ich udział uległ zmniejszeniu z 24,1% do 11,2%. Zarówno rys. 1 jak i rys. 2 pokazują, że najwyższą skuteczność usuwania osiągnięto w przypadku siarczanych, co wiąże się z najniższym stężeniem równowagowym tego jonu w roztworze zasilającym.

Efekt najbardziej skutecznego usuwania siarczanych podczas dializy Donnana można tłumaczyć zwiększonym działaniem sił elektrostatycznego przyciągania jonów dwuwartościowych (SO_4^{2-}) i grup jonowych o ładunku dodatnim, znajdujących się wewnątrz matrycy membrany [7]. Siły te są większe, niż w przypadku jonów jednowartościowych. W efekcie, jony dwuwartościowe są łatwiej przenoszone przez membranę – pomimo, iż jony te są większe od jonów azotanów.

4.2. Wpływ stężenia soli w koncentracie na efekty dializy Donnana

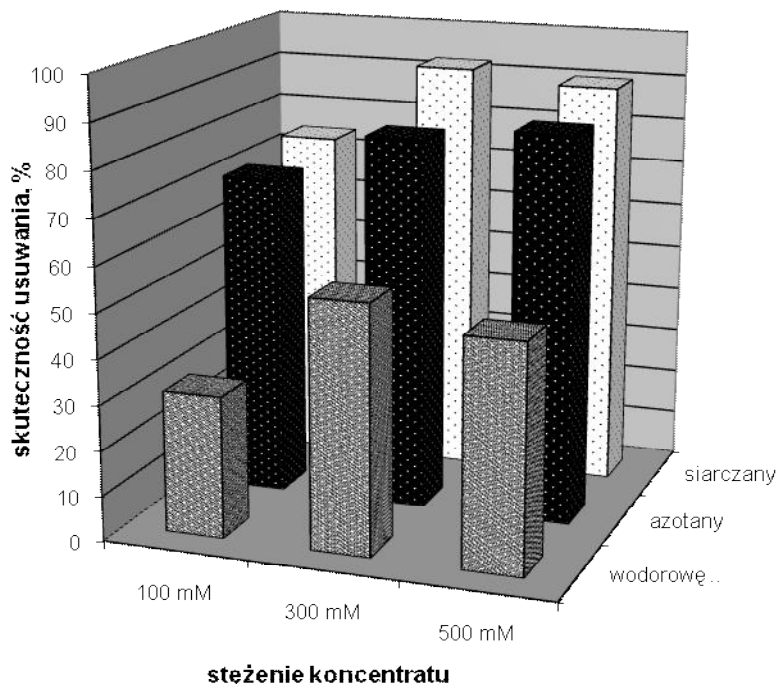
Zaobserwowano, że wzrost stężenia soli (NaCl) w koncentracie przyspiesza wymianę jonów między roztworem zasilającym a odbierającym. Zjawisko to spowodowane jest wzrostem stężenia jonów napędowych (Cl^-), co oznacza zwiększenie gradientu stężenia tych jonów pomiędzy roztworami. W efekcie, rośnie strumień jonów chlorkowych dyfundujących do roztworu zasilającego. Jednocześnie, w celu zachowania elektroneutralności obu roztworów, występuje odpowiednio wysoki strumień usuwanych anionów w kierunku przeciwnym, z roztworu zasilającego do odbiornika (tabela 1).

Tabela 1. Średni strumień jonów z wieloskładnikowego roztworu zasilającego przy różnych stężeniach NaCl w koncentracie ($T = 17^\circ\text{C}$)

Table 1. Mean ion flux from multi component input solution at various concentrations of NaCl in concentrate ($T = 17^\circ\text{C}$)

	Stężenie NaCl w koncentracie (mM)		
	100	300	500
$J_{\text{śr}}^{\text{NO}_3^-}$ mol/m ² ·h	0,107	0,139	0,146
$J_{\text{śr}}^{\text{SO}_4^{2-}}$ mol/m ² ·h	0,117	0,142	0,144
$J_{\text{śr}}^{\text{HCO}_3^-}$ mol/m ² ·h	0,049	0,060	0,070

Na rys. 3 przedstawiono skuteczność usuwania badanych anionów: azotanów, siarczanów oraz wodorowęglanów przy różnych stężeniach chlorku sodu w roztworze odbierającym. Największe różnice pod względem efektywności procesu są widoczne przy stężeniach koncentratu 100 i 300 mM NaCl. Stosując jako koncentrat roztwór o wyższym stężeniu soli (300 mM), powoduje się przyspieszenie procesu wymiany jonów oraz uzyskuje się wyższą skuteczność ich usuwania. Natomiast różnice w efektywności procesu prowadzonego przy użyciu roztworu odbierającego o stężeniu 300 lub 500 mM NaCl, zacierają się i są nieznaczne. Dlatego stosowanie koncentratu o stężeniu 500 mM NaCl należy uznać za nieuzasadnione, gdyż podobne efekty można uzyskać stosując roztwór o mniejszym stężeniu – 300 mM NaCl. Ponadto, koszty przygotowania roztworu odbierającego o stężeniu 500 mM są istotnie wyższe, co wpływa na niepożądane podwyższenie kosztów procesu.



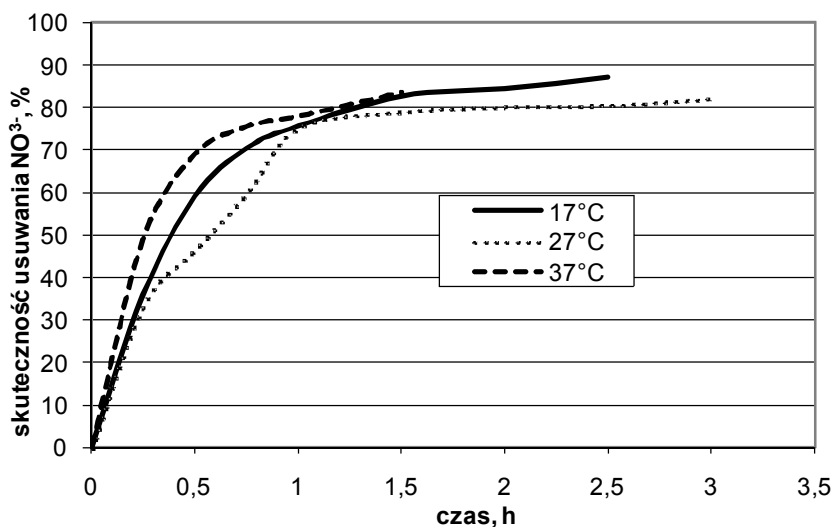
Rys. 3. Skuteczność usuwania anionów z roztworu wieloskładnikowego ($T = 27^{\circ}\text{C}$) przy różnych stężeniach soli w koncentracie

Fig. 2. Efficiency of anions removal from multi component solution ($T = 27^{\circ}\text{C}$) at different salt concentrations in concentrate

4.3. Wpływ temperatury na szybkość i skuteczność usuwania jonów z roztworu w procesie dializy Donnana

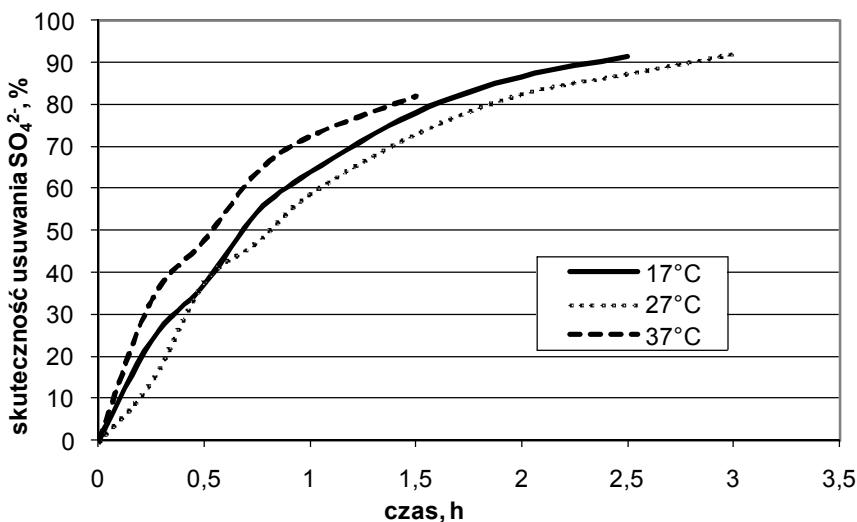
Na kolejnych rysunkach przedstawiono wpływ temperatury na efektywność usuwania anionów z wieloskładnikowego roztworu zasilającego: azotanów (rys. 4), siarczanów (rys. 5) oraz wodorowęglanów (rys. 6), przy stężeniu soli w koncentracie równym 300 mM NaCl.

Oceniając wpływ rosnącej temperatury roztworów na wymianę anionów można zauważyć, że skuteczność usuwania azotanów i siarczanów z roztworu zasilającego zmienia się w niewielkim zakresie: skuteczność usuwania azotanów wynosi od 82 do 87%, a siarczanów – od 82 do 92%. Jednocześnie należy zwrócić uwagę, że wzrost temperatury roztworów ma istotny wpływ na szybkość usuwania azotanów i siarczanów.



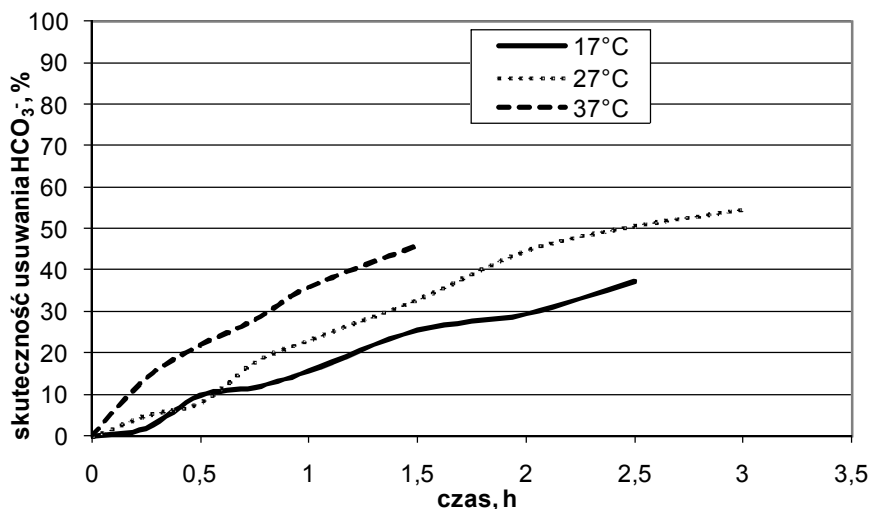
Rys. 4. Skuteczność usuwania azotanów z wieloskładnikowego roztworu zasilającego w różnych temperaturach procesu ($C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$)

Fig. 4. Efficiency of nitrates removal from multi component input solution at various temperatures of process ($C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$)



Rys. 5. Skuteczność usuwania siarczanów z wieloskładnikowego roztworu zasilającego w różnych temperaturach procesu ($C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$)

Fig. 5. Efficiency of sulphates removal from multi component input solution at various temperatures of process ($C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$)



Rys. 6. Skuteczność usuwania wodorowęglanów z wieloskładnikowego roztworu zasilającego w różnych temperaturach procesu ($C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$)

Fig. 6. Efficiency of bicarbonates removal from multi component input solution at various temperatures of process ($C_{\text{NaCl}} = 300 \text{ mM}$)

W tabeli 2 przedstawiono średnie strumienie anionów usuwanych z oczyszczanego roztworu.

Tabela 2. Średnie strumienie jonów usuwanych z wieloskładnikowego roztworu zasilającego w różnych temperaturach

Table 2. Mean ion flux removed from multi component input solution at various temperatures

	Temperatura (°C)		
	17	27	37
$J_{\text{śr}}^{\text{NO}_3^-} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$	0,139	0,117	0,223
$J_{\text{śr}}^{\text{SO}_4^{2-}} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$	0,142	0,120	0,213
$J_{\text{śr}}^{\text{HCO}_3^-} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$	0,059	0,069	0,114

Średni strumień azotanów wzrasta z $0,139 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$ (w 17°C) do $0,223 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$ (w 37°C), a średni strumień siarczanów, odpowiednio – z $0,142$ do $0,213 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$. Zatem wzrost temperatury roztworów powoduje szybszy transport anionów, co w efekcie powoduje skrócenie czasu procesu: z ok. $2,5 \div 3 \text{ h}$ do $1,5 \text{ h}$.

Proces wymiany wodorowęglanów przebiega nieco inaczej. Ze względu na duży rozmiar tego jonu, ruchliwość wodorowęglanów w membranie anionowymiennej jest relatywnie mała. Według Strathmanna [7], szybkość dyfuzji jonów przez membranę jest proporcjonalna do ich stężenia i mobilności. Z kolei mobilność jonów jest powiązana z wielkością jonów. Zatem, przy usuwaniu jonów o dużym rozmiarze np. wodorowęglanów, ich ruchliwość w membranie jest relatywnie mała i taka też jest szybkość transportu tych jonów przez membranę. Analizując dane przedstawione na rys. 6 można zaobserwować, że w niskiej temperaturze procesu (17°C), skuteczność usuwania wodorowęglanów jest mniejsza, niż w przypadku azotanów i siarczanów (rys. 4, 5). To oznacza, iż gradient stężenia wodorowęglanów pomiędzy roztworem zasilającym a odbierającym jest relatywnie niski. Z tego powodu, wraz ze wzrostem temperatury roztworów, wodorowęglany są łatwiej przenoszone przeciw swojemu gradientowi stężenia. Ponadto, rosnąca temperatura roztworu zwiększa mobilność tych jonów. W wyniku powyższych zjawisk, stężenie wodorowęglanów w membranie rośnie, co powoduje wzrost średniego strumienia tego jonu: z 0,059 mol/m²·h (w 17°C) do 0,114 mol/m²·h (w 37°C) (tabela 2). W rezultacie, stężenie wodorowęglanów w roztworze zasilającym ustala się na niższym poziomie, a skuteczność usuwania tego jonu rośnie, odpowiednio, z 37% do 46%.

Należy podkreślić, że zwiększenie strumienia anionów przez membranę oznacza skrócenie czasu procesu (w układzie porcjowym) lub zmniejszenie wymaganej powierzchni membran (w układzie o działaniu ciągłym).

5. Wnioski

- Strumień anionu usuwanego z roztworu zasilającego w procesie dializy Donnana (który wpływa na czas trwania procesu) zależy od rozmiaru jonu. Biorąc pod uwagę szybkość przenoszenia, badane aniony można uszeregować w następującej kolejności: NO₃⁻ > SO₄²⁻ > HCO₃⁻. Azotany, jako jony najmniejsze, usuwane są najszybciej, nieco wolniej usuwane są siarczany, natomiast z najmniejszą szybkością usuwane są wodorowęglany (charakteryzują się one największym rozmiarem spośród trzech badanych jonów).
- Stężenie równowagowe anionu w roztworze zasilającym (które określa skuteczność usuwania) zależy od ładunku i rozmiaru jonu. Biorąc pod uwagę skuteczność usuwania, badane aniony mogą być uszeregowane następująco: SO₄²⁻ > NO₃⁻ > HCO₃⁻. Oznacza to, że z roztworu zasilającego najszybciej są usuwane siarczany, gdyż jako jony dwuwartościowe przyciągane są z większą siłą przez grupy jonowe membrany, niż jony jednowartościowe. W przypadku jonów jednowartościowych znaczenie ma rozmiar jonu, zatem azotany, jako jony mniejsze, łatwiej i skuteczniej dyfundują przez membranę, niż wodorowęglany.

- Stężenie soli (NaCl) w koncentracji ma znaczący wpływ na strumień anionów i skuteczność ich usuwania z roztworu zasilającego. Wraz ze wzrostem stężenia soli w roztworze odbierającym, strumień usuwanych anionów rośnie, co w efekcie wpływa na skrócenie czasu niezbędnego do osiągnięcia równowagi. Ponadto stężenie równowagowe usuwanego jonu w oczyszczonej wodzie ustala się na niższym poziomie. W rezultacie, skuteczność procesu rośnie. Stężenie soli w koncentracji równe 300 mM, można uznać za stężenie optymalne, które pozwala uzyskać zadowalającą skuteczność usuwania anionów.
- Wzrost temperatury roztworów (zasilającego i odbierającego) nie wpływa znacząco na skuteczność usuwania azotanów i siarczanów z roztworu zasilającego. Natomiast parametr ten ma istotny wpływ na szybkość usuwania anionów. Im wyższa jest temperatura roztworów, tym wymiana jonów jest szybsza, a stężenie równowagowe usuwanego jonu w roztworze zasilającym jest osiągane w krótszym czasie. W procesie dializy Donnana uzyskano wzrost średniego strumienia azotanów i siarczanów z roztworu zasilającego o około 50÷60%, przy zmianie temperatury z 17 do 37°C. W przypadku wodorowęglanów, zarówno szybkość jak i skuteczność usuwania tego jonu rośnie wraz z temperaturą procesu. Przy zmianie temperatury z 17 do 37°C, średni strumień wodorowęglanów rośnie o ponad 90%, zaś skuteczność usuwania tego jonu wzrasta z 37 do 46%.

Literatura

1. **Garmes H., Persin F., Sandeaux J., Pourcelly G., Mountadar M.,** *Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis.* Desalination 145, 287-291, 2002.
2. **Hichour M., Persin F., Molenat J., Sandeaux J., Gavach C.,** *Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis with anion-exchange membranes.* Desalination 122, 53-62, 1999.
3. **Hichour M., Persin F., Sandeaux J., Gavach C.,** *Fluoride removal from waters by Donnan dialysis,* Separation and Purification Technology 18, 1-11, 2000.
4. **Matos C. T., Velizarov S., Crespo J. G., Reis M. A.,** *Simultaneous removal of perchlorate and nitrate from drinking water using the ion exchange membrane bioreactor concept.* Water Research 40, 231-240, 2006.
5. **Nightingale E.R.,** *Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions,* J. Phys. Chem., 63, 1381-1387, 1959.
6. **Różańska A., Wiśniewski J., Winnicki T.,** *Donnan dialysis with anion-exchange membranes in a water desalination system,* Desalination, 198, 236-246, 2006.
7. **Strathmann H.,** *Ion-exchange membrane separation processes.* Membrane Science and Technology Series, 9, Elsevier, Amsterdam 2004.
8. **Velizarov S., Reis M.A., Crespo J.G.,** *Integrated transport and reaction in an ion exchange membrane bioreactor.* Desalination 149, 205-210, 2002.
9. **Velizarov S., Matos C., Reis M., Crespo J.,** *Removal of inorganic charged micropollutants in an ion-exchange membrane bioreactor.* Desalination 178, 203-210, 2005.

10. **Wallace R.M.**, *Concentration and separation of ions by Donnan membrane equilibrium*. J. Phys. Chem., 6(4), 423-431, 1967.
11. **Wiśniewski J.**, *Ion exchange by means of Donnan dialysis as a pretreatment process before electrodialysis*. Environment Protection Engineering, vol. 32, 2006.
12. **Wiśniewski J., Różańska A.**, *Donnan dialysis with anion-exchange membranes as a pretreatment step before electrodialytic desalination*. Desalination, 191, 210-218, 2006.

Membrane Process of Anion Exchange as a Method of Ion Composition Conversion in Water

Abstract

Qualification of influence of selected process parameters (with special regard of temperature) on efficiency of noxious anions (nitrates, sulphates and bicarbonates) removal from aqueous solutions in the process of Donnan dialysis with anion-exchange membrane was the aim of the work. Nitrates are harmful for human health, therefore their concentration is closely standardized in the drinking water. Sulphates and bicarbonates are noxious ions during desalination of water, because they can precipitate in the form of CaSO_4 and $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, on surface of membranes. Therefore exchange of those anions on inactive ones (e.g. chlorides) during Donnan dialysis allows to desalinate salty water with application of electrodialysis more effectively.

Donnan dialysis (DD) is ion-exchange membrane technique which consists in exchange of ions with the same sign between two solutions divided by ion exchange membrane. Gradient of chemical potentials of solutions on two sides of membrane is the driving force of process.

Donnan dialysis with anion-exchange membrane is at present applied for removal of fluorides from water [1, 2, 3]. The process allows to conduct effective defluorisation. Fluorides concentration after the process is lower than admissible value (1.5 mg/dm^3).

Donnan dialysis process with the anion-exchange membrane (Selemion AMV) was applied for the removal of troublesome anions (NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) from water solutions. It was found that ions removed with the highest rate are nitrates, however sulphates are removed with the highest efficiency (91%). As a result of anion-exchange, advantageous conversion in the water ionic composition occurs: molar share of sulphates decreases from 25,8 to 2,1%, molar share of nitrates – from 28,1 to 5,2% and that of bicarbonates – from 24,1 to 11,2%. It was observed that the increase of NaCl concentration (from 100 to 300 mM) in the receiving solution caused the increase of removed anion flux as well as the process efficiency. Analyzing the effect of the solution temperature on the Donnan dialysis process it was found that with the higher temperature of the solutions, anion exchange was faster: average flux of nitrates and sulphates increased by 50-60% and that of bicarbonates increased by over 90% (with the increase of temperature from 17 to 37°C).

