

Membraanvergiftiging bij het electro-dialyseproces

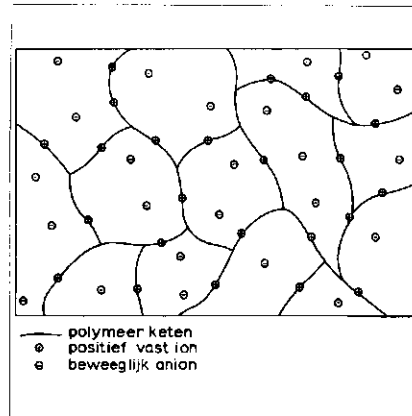
Inleiding

Bij het electro-dialyseproces kunnen ionen uit een oplossing verwijderd worden met behulp van elektrische stroom en permselectieve membranen. Deze membranen zijn zo gemaakt, dat ze òf alleen anionen doorlaten (anionselectieve membranen), òf alleen kationen (kationselectieve membranen). Zoals afb. 1 schematisch laat zien bestaat een electro-dialyse-apparaat uit een aantal compartimenten, waardoorheen de te behandelen oplossing gepompt wordt. Aan weerszijden van elk compartiment bevindt zich een anion- en kationselectief membraan.

Onder invloed van het elektrisch veld ontstaan nu compartimenten, waarin de ionenconcentratie lager is en compartimenten waarin de concentratie hoger is dan in de oorspronkelijke oplossing. Een van de toepassingsmogelijkheden van dit proces is de ontzouting van brak grond- en oppervlaktewater. Hiertoe zijn, verspreid over de hele wereld, meer dan 150 electro-dialyseinstallaties gebouwd met capaciteiten variërend van enkele m³ tot 10.000 m³ per dag. In principe kunnen alle ionen, die klein genoeg zijn om de membranen te passeren, verwijderd worden. Hiertoe behoren, naast anorganische ionen (waaronder chloride, hardheidsbepalende ionen, zware metalen en radio-actieve isotopen), ook organische ionen (bijv.: carbonzuren, ionogene pesticiden en de meeste oppervlakte-actieve verbindingen). In de praktijk zal electro-dialyse van water, dat al deze verbindingen bevat, op ernstige moeilijkheden stuiten. Slecht oplosbare zouten

kunnen bijvoorbeeld in de concentraten neerslaan, zodra hun oplosbaarheidsproduct wordt overschreden. Bovendien kunnen negatieve kolloïden zich ophopen aan de kathodekant van de anionselectieve membranen en daar uitvlokken. Nog grotere problemen geven bepaalde organische verbindingen in het te ontzouten water. Deze, voor het merendeel negatieve, ionen kunnen de eigenschappen van de anionselectieve membranen zo sterk verslechteren, dat ze reeds na korte tijd vervangen moeten worden. Aangezien de levensduur van de membranen een belangrijke kostenfactor is, is het van groot belang te weten, welke organische verbindingen de membranen aantasten en op welke wijze dat gebeurt. Daarom is op instigatie van de door het KIWA ingestelde Commissie Electro-dialyse een onderzoek ingesteld naar de invloed van een aantal organische verbindingen op drie gangbare anionselectieve membranen [1].

In het onderstaande wordt een gedeelte van dit onderzoek, voor zover dit betrekking heeft op de aantasting van anionselectieve membranen van het type Selemion AMV door de detergent natrium laurylsulfaat (CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na) besproken. Deze beperking is gemaakt omdat enerzijds uit onderzoekingen van de Commissie Electro-dialyse is gebleken, dat het Selemion AMV membraan in Nederland het meest geschikt is voor de ontzouting van voorgezuiverd oppervlaktewater en omdat anderzijds het natrium laurylsulfaat (NaLS) de anionselectieve membranen veel sterker blijkt aan te tasten dan andere onderzochte ver-



Afb. 2 - Schematische voorstelling van de structuur van een anionselectief membraan.

bindingen zoals fenolen, carbonzuren, dicarbonzuren en humusachtige verbindingen.

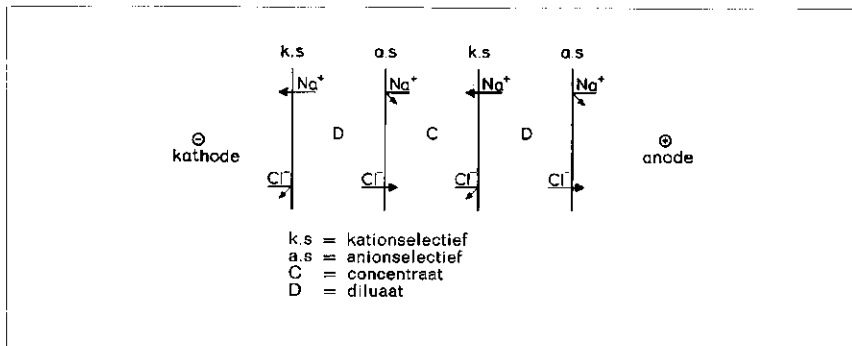
Structuur en eigenschappen van permselectieve membranen

Permselectieve membranen zijn in wezen ionenwisselaars in de vorm van vellen. Zoals afb. 2 schematisch laat zien is een dergelijk membraan opgebouwd uit een polymeernetwerk, waarin iongroepen, de zgn. vaste ionen, zijn aangebracht. Voor een kationselectief membraan zijn dit meestal sulfonzuurgroepen, voor een anionselectief membraan in het algemeen quaternaire ammoniumgroepen. Behalve vaste ionen zijn er ook beweeglijke ionen in het membraan. Afhankelijk van de mate van permselectiviteit zijn dit bij anionselectieve membranen voornamelijk anionen en bij kationselectieve membranen voornamelijk kationen. Voor de praktijk is van belang dat de membranen zo permselectief mogelijk zijn, omdat anders het rendement van het electro-dialyseproces te laag is. Bovendien moet de elektrische weerstand van de membranen laag zijn, omdat anders de energiekosten te hoog worden.

Onderzoek

Uit oriënterende proeven blijkt, dat de elektrische weerstand van de AMV membranen sterk toeneemt als tijdens de electro-dialyse een geringe hoeveelheid natrium laurylsulfaat aan de te ontzouten oplossing wordt toegevoegd.

Afb. 1 - Schematische voorstelling van een electro-dialyse aggregaat.



Deze weerstandsverhoging kan men op twee manieren verklaren:

1. De laurylsulfaationen dringen de membranen binnen en belemmeren daar het transport van de andere ionen.
2. Het oppervlak aan de kathodekant van de AMV membranen wordt bedekt met een dun zeeplaagje, waardoor het ionentransport gehinderd wordt.

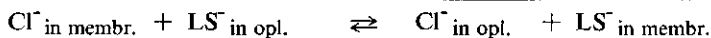
In het eerste geval spreekt men van membraanvergiftiging, in het tweede geval van membraanvervuiling.

Men kan vrij eenvoudig nagaan of membraanvervuiling optreedt. Hiertoe onderbreekt men het elektrolyseproces, waarna men met zeer fijn waterbestendig sohuurpapier de oppervlaktelaag aan de kathodekant van de anionselectieve membranen afschuurt. Als de membranen inderdaad vervuild zijn, is hiermee de weerstandsbepalende laag verwijderd. Vervolgt men de elektrolyse met deze afgeschuurde membranen, dan zal de elektrische weerstand over het membraanpakket weer de oorspronkelijke waarde benaderen. Op deze wijze tonen Korngold c.s. [2] aan, dat bij elektrolyse van een oplossing, die humusverbindingen bevat, een natriumhuumaat laagje aan de kathodekant van de anionselectieve membranen wordt gevormd.

Voorzichtig afschuren van AMV membranen, die gebruikt zijn bij de elektrolyse van een oplossing, die NaLS bevat, heeft echter geen significante weerstandsverlaging ten gevolge. Pas als zo intensief geschuurd wordt, dat niet alleen een eventueel aanwezig oppervlaktelaagje maar ook een groot gedeelte van het membraan zelf verwijderd wordt, neemt de weerstand af. De weerstandsverhoging vindt dus plaats in de membranen zelf en niet, of veel minder, in een zeeplaagje aan het oppervlak van de membranen. Bij het verdere onderzoek is er dan ook van uitgegaan, dat de onder 1. genoemde vergiftiging de belangrijkste oorzaak is van de weerstandstoename.

Men kan een beter inzicht in deze membraanvergiftiging krijgen door de membranen in evenwicht te brengen met verdunde oplossingen van natriumlaurylsulfaat en vervolgens te bepalen welke eigenschappen van de membranen veranderd zijn. Hierbij blijkt, dat de oorspronkelijk aanwezige anionen in de AMV membranen (in dit geval chloride ionen) uitgewis-

seld kunnen worden tegen laurylsulfaat ionen:



De ligging van het evenwicht van deze ionenwisseling kan men aangeven met behulp van de selectiviteitscoëfficiënt K, gedefinieerd als:

$$K = \frac{(\text{conc. Cl})_{\text{in opl.}} \cdot (\text{conc. LS})_{\text{in membr.}}}{(\text{conc. LS})_{\text{in opl.}} \cdot (\text{conc. Cl})_{\text{in membr.}}}$$

Als de activiteitscoëfficiënten (γ) in de oplossing bekend zijn, maakt men vaak gebruik van de gecorrigeerde selectiviteitscoëfficiënt $K' = \frac{\gamma_{\text{Cl}}}{\gamma_{\text{LS}}} K$.

In afb. 3 is K' gegeven als functie van de sorptie van laurylsulfaationen door het AMV membraan. Deze sorptie is weergegeven als een molfractie, d.w.z. als het aantal molen laurylsulfaat, dat door het membraan is opgenomen, gedeeld door het aantal molen chloride-ionen dat vóór de vergiftiging in het membraan aanwezig was. Opvallend is, dat de selectiviteitscoëfficiënt aanvankelijk zeer hoog is, maar bij voortschrijdende vergiftiging asymptotisch afneemt.

Het AMV membraan heeft dus een grote voorkeur voor laurylsulfaat

ionen, maar deze voorkeur wordt snel kleiner naarmate er meer laurylsul-

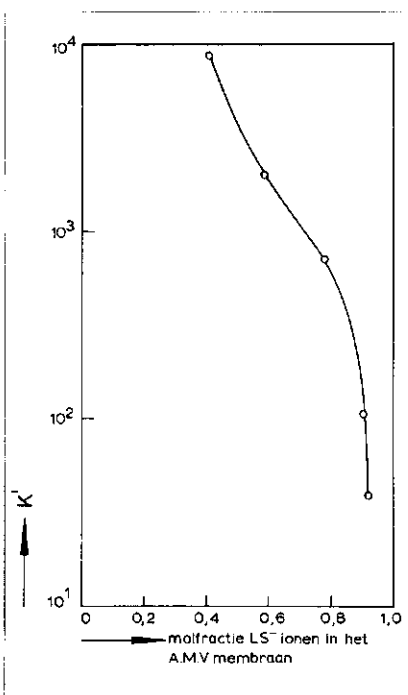
faationen in het membraan aanwezig zijn.

Afb. 4 geeft aan, wat de invloed van

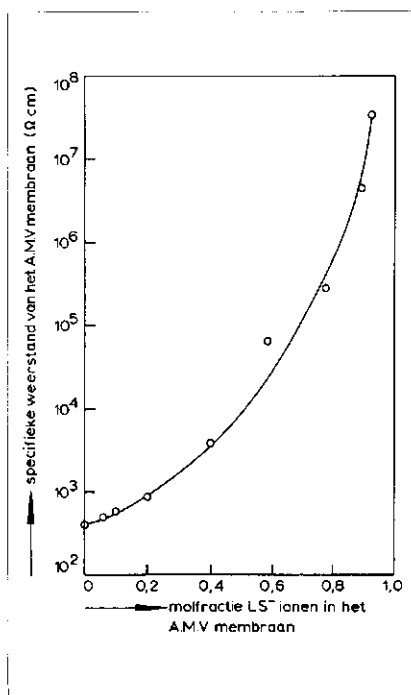
de opname van laurylsulfaationen is op de elektrische weerstand van de membranen. De weerstand van de vrijwel volledig vergiftigde membranen blijkt enkele orden van grootte toegenomen te zijn. Anders gezegd, de beweeglijkheid van de laurylsulfaat ionen in de membranen is enkele orden van grootte kleiner dan die van de oorspronkelijk aanwezige chloride ionen.

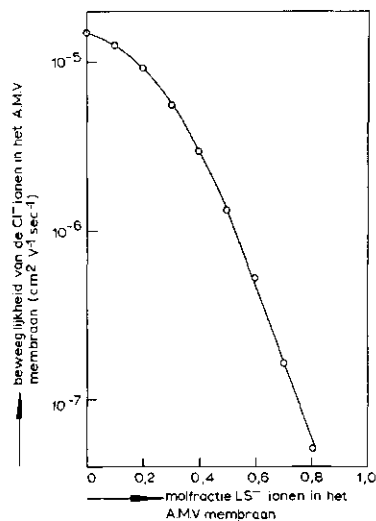
De verhoging van de membraanweerstand kan overigens niet uitsluitend toegeschreven worden aan de vervanging van beweeglijke chloride ionen door vrijwel onbeweeglijke laurylsulfaat ionen. Daarnaast neemt nl. ook de beweeglijkheid van de chloride ionen zelf af. Dit is met behulp van formule 1 te berekenen uit de experimenteel bepaalde membraanweerstand, aannemende dat de beweeglijk-

Afb. 3 - De gecorrigeerde selectiviteitscoëfficiënt K' voor de uitwisseling van chloride ionen door laurylsulfaat ionen bij voortschrijdende vergiftiging van AMV membranen.

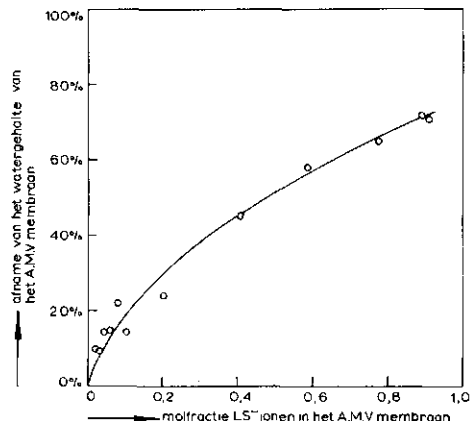


Afb. 4 - De specifieke weerstand van AMV membranen bij toenemende uitwisseling van chloride ionen door laurylsulfaat ionen.





Afb. 5 - De beweeglijkheid van chloride ionen in AMV membranen bij toenemende uitwisseling van chloride ionen door laurylsulfaat ionen.



Afb. 6 - De afname van het watergehalte van AMV membranen bij toenemende uitwisseling van chloride ionen door laurylsulfaat ionen.

heid van de laurylsulfaat ionen verwaarloosbaar klein is:

$$\rho^{-1} = F(u_{Cl} \text{ conc.}_{Cl} + u_{LS} \text{ conc.}_{LS}) \quad (1)$$

waarin:

u_i is de beweeglijkheid van ion i in het membraan ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$).

ρ is de specifieke membraanweerstand ($\Omega \text{ cm}$).

conc._i is de concentratie van ion i in het membraan (equiv. cm^{-3}).

F is de Faraday constante.

Afb. 5 geeft de afname van de beweeglijkheid van de chloride ionen bij voortschrijdende vergiftiging. Experimenteel kan aangetoond worden dat deze afname grotendeels veroorzaakt wordt doordat het watergehalte van de membranen tijdens de vergiftiging afneemt, zoals in afb. 6 is weergegeven. Hierdoor worden de elektrostatische krachten tussen de vaste ionen en de chloride ionen sterker met het gevolg, dat de chloride ionen steeds meer in hun beweeglijkheid belemmerd worden. Daarnaast spelen, vooral bij sterke vergiftiging, ook andere factoren een rol. Te denken valt aan sterische hindering van de chloride ionen door naburige laurylsulfaat ionen en aan een verlaging van de dielektrische constante van de membranen door opname van steeds meer laurylsulfaat ionen. Dit laatste heeft, net als de daling van het watergehalte van de membranen, tot gevolg

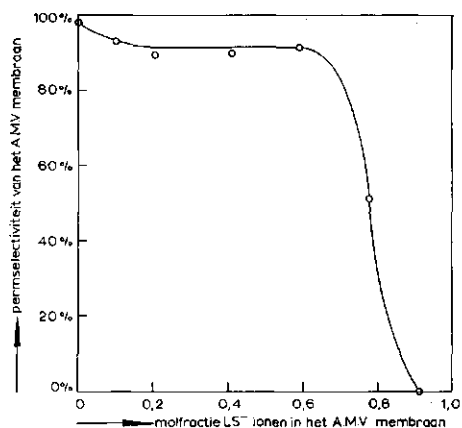
dat de elektrostatische interacties in de membranen toenemen.

De afname van het watergehalte heeft ook grote invloed op de mechanische eigenschappen van de membranen. Deze worden bros bij toenemende vergiftiging waardoor gemakkelijk scheurtjes ontstaan.

Afb. 7 geeft de permselectiviteit van de AMV membranen bij voortschrijdende vergiftiging. De oorspronke-

lijke membranen zijn vrijwel 100% anionselectief. Dergelijke membranen kunnen gemaakt worden door de concentratie aan vaste positieve ionen zo hoog te maken, dat de beweeglijke kationen hierdoor sterk worden afgestoten. Bij toenemende vergiftiging blijkt de permselectiviteit sterk af te nemen. Dit komt, omdat enerzijds een steeds groter gedeelte van de vaste positieve ladingen door de onbeweeglijke LS^- ionen wordt afgeschermd, terwijl anderzijds de resterende Cl^- ionen steeds sterkere elektrostatische interacties met de overgebleven vaste ionen

Afb. 7 - De permselectiviteit van de AMV membranen bij toenemende uitwisseling van chloride ionen door laurylsulfaat ionen.



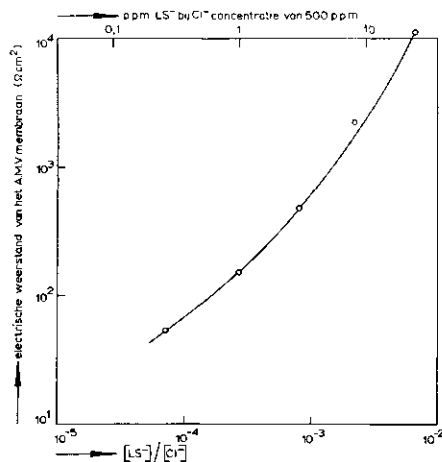
aangaan. Het gevolg hiervan is, dat ook kationen de membranen kunnen binnendringen. Dit laatste kan experimenteel bevestigd worden door het Na⁺ gehalte van de membranen te bepalen. Membranen, die volgens afb. 7 een permselectiviteit nul hebben, blijken inderdaad door absorptie van natrium laurylsulfaat een duidelijk meetbare hoeveelheid Na⁺ionen opgenomen te hebben.

Consequenties voor de elektro-dialyse van oppervlaktewater

De boven vermelde resultaten geven een beeld van de toestand, waarin AMV membranen verkeren op het moment, dat zij in evenwicht geraakt zijn met een vloeistofstroom die, behalve chloride ionen, ook een geringe hoeveelheid laurylsulfaat ionen bevat. Bij de AMV membranen duurt deze equilibratie ruim twee maanden. Tijdens werkelijke elektrodialyse zal het evenwicht zich echter aanmerkelijk sneller kunnen instellen door de invloed van het aangelegde elektrische veld [3]. Behalve chloride ionen bevat het te ontzouten water in het algemeen ook andere anorganische anionen. Gezien de grote verschillen in eigenschappen van de chloride ionen enerzijds en de laurylsulfaat ionen anderzijds, is het voor een eerste benadering echter verantwoord te veronderstellen, dat deze andere anionen zich als chloride gedragen.

Hiervan uitgaande kan men voor een willekeurig water, waarvan het totale gehalte aan anorganische anionen en de natrium laurylsulfaat concentratie bekend zijn, nagaan wat de belangrijkste eigenschappen van de AMV membranen zullen zijn op het moment, dat de evenwichtstoestand bereikt is. Hiertoe zijn in de afbeeldingen 8 en 9 de weerstand en de permselectiviteit gegeven van AMV membranen, die in evenwicht verkeren met een oplossing, waarvan de verhouding van de chloride- en de laurylsulfaat concentraties bekend is. In welke mate een verhoging van de weerstand van de AMV membranen doorwerkt op de stroomdichtheid tijdens het elektrodialyse proces hangt af van een aantal procesvariabelen en kan daarom het beste aan de hand van een voorbeeld uit de praktijk toegelicht worden:

Men wil voorgezuiverd oppervlaktewater met een specifiek geleidingsvermogen van 1,5 mS/cm elektrodialyseren. Aannemende, dat alle anionen zich als chloride ionen gedragen zal de concentratie hiervan ongeveer 500



Afb. 8 - De elektrische weerstand van AMV membranen als functie van de verhouding van de chloride- en laurylsulfaat concentraties in de oplossing waarmee de membranen in evenwicht zijn.

ppm zijn. De geleidbaarheid van het concentraat houdt men constant op 20 mS/cm. Voor de celspanning (d.w.z. de spanningsval over een kationselectief membraan, een diluaat, een anionselectief membraan en een concentraat) kiest men 1,5 Volt. De stroomdichtheid blijkt bij deze keuze van de procesvariabelen ongeveer 6,5 mA/cm² te zijn [4], overeenkomende met een celspanning van $(1,5/6,5) \cdot 10^3 = 230 \Omega\text{cm}^2$.

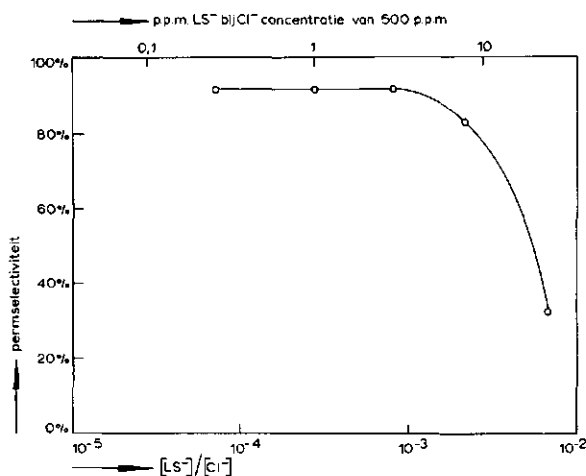
Bevat hetzelfde voorgezuiverde oppervlaktewater bijvoorbeeld 0,2 ppm niet gebonden laurylsulfaat ionen, dan zal zich na verloop van tijd een evenwicht instellen tussen de AMV membranen en het te ontzouten water. Door de

vergiftiging zal de weerstand van het AMV membraan in deze evenwichtstoestand aanmerkelijk hoger zijn dan de oorspronkelijke waarde van 5,6 Ωcm^2 . Afb. 8 geeft aan, dat de weerstand toeneemt met ongeveer 38 Ωcm^2 tot 44 Ωcm^2 , resulterende in een verhoging van de celspanning van 230 tot 268 Ωcm^2 . De stroomdichtheid zal dienengevolge dalen tot ongeveer $(1,5/268) \cdot 10^3 = 5,6 \text{ mA/cm}^2$, overeenkomende met een afname van 14 %.

Op dezelfde wijze is uit te rekenen, dat bij een natrium laurylsulfaatconcentratie van 1 ppm de stroomdichtheid met 39 % daalt.

Afb. 9 laat zien, dat de permselectiviteit

Afb. 9 - De permselectiviteit van AMV membranen als functie van de verhouding van de chloride- en laurylsulfaat concentraties in de oplossing waarmee de membranen in evenwicht zijn.



teit in beide gevallen boven de 90 % blijft.

Hoewel deze waarden door de gebruikte benaderingen niet meer dan een globale indruk van de werkelijkheid kunnen geven, is het toch duidelijk, dat bij elektrodialyse van het hierboven beschreven oppervlaktewater de natrium laurylsulfaat concentratie bij voorkeur beneden de 0,2 ppm moet blijven. Korte perioden met iets hogere concentraties zullen wellicht geen grote invloed hebben omdat de evenwichtsinstelling vrij langzaam is. Bij langdurige perioden, waarin de natriumlaurylsulfaat concentratie 1 ppm of hoger is, zal het elektrodialyseproces echter gestopt moeten worden. Regeneratie van eenmaal vergiftigde AMV membranen vergt namelijk door de hoge selectiviteitscoëfficiënt zeer grote hoeveelheden electrolyt. Wat dit betreft geldt dus, dat het beter is te voorkomen dan te genezen.

Behalve natrium laurylsulfaat bevat het Nederlandse oppervlaktewater ook veel andere anionische detergenten, waaronder als een van de belangrijkste het alkylbenzeensulfonaat (ABS). Nieuwe experimenten zullen gedaan moeten worden om een indruk te krijgen van de invloed van deze zepen op de AMV membranen. Gezien de overeenkomst in de structuur van de meeste gangbare anionische detergenten is het echter waarschijnlijk, dat de orde van grootte in de boven beschreven experimenten is vastgelegd. Wat dit betreft is het hoopgevend, dat het gehalte aan anionische detergenten in Nederlands oppervlaktewater de afgelopen jaren in het algemeen niet hoger dan 0,2 ppm is geweest [5]. Als deze tendens zich ook in de toekomst voortzet is het waarschijnlijk niet nodig speciale maatregelen te nemen om de detergent concentratie te verlagen alvorens tot elektrodialyse over te gaan.

Literatuur

1. Kobus, E. J. M., Heertjes, P. M., Desalination, 10 (1972) 383.
2. Korngold, E., Körösy, F. de, Rahav, R., Taboch, M. F., Desalination 8 (1970) 195.
3. Kertesz, D., Körösy, F. de, Israël, J. Chem. 2 (1964) 263.
4. *Omstandigheden voorkomende in november 1969 bij de elektrodialyse van chemisch gezuiverd oppervlaktewater bij de DWL te Rotterdam in het kader van het onderzoek van de Commissie Elektrodialyse.*
5. Mededeling van ir. J. van Puffelen, Duinwaterleiding van 's-Gravenhage.