

Politechnika Śląska w Gliwicach
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych

III Ogólnopolska Konferencja Naukowa

**Membrany i procesy membranowe
w ochronie środowiska**

Szczyrk

21-23 października 1999

CZĘŚĆ II - KOMUNIKATY

Kierownictwo naukowe:
prof. dr hab. inż. Michał Bodzek

Stanisław KOTER¹, Grzegorz GRONOWSKI, Marek STANISZEWSKI¹

INTERPRETACJA WŁAŚCIWOŚCI TRANSPORTOWYCH MEMBRAN NANOFILTRACYJNYCH W UJĘCIU ROZSZERZONEGO RÓWNANIA NERNSTA-PLANCKA

Wyznaczono poziomą liczbę przenoszenia jonów metodą potencjometryczną i współczynnik przenikania NaCl i KCl przez membrany nanofiltracyjne PES10 i NF70 w wodnych roztworach. Stwierdzono, że wielkość te zależy od orientacji membrany względem rozworów. Charakter tej zależności wskazuje na kationowymienne właściwości warstwy aktywnej membran. W oparciu o dwuwymiarowy model membranowe rozszerzone równanie Nernsta-Plancka oraz równowagę Donnana oblaiono stężenie grup jonowych i liczbę przenoszenia jonów w warstwie aktywnej oraz współczynnik retencji. Stwierdzono, że wykluczanie dominoskie w wystarczającym stopniu wyjaśnia właściwości selektywne membran PES10, podczas gdy w przypadku NF70 jest ono niewystarczające.

1. WPROWADZENIE

Membrany nanofiltracyjne (NF) stosowane są w ciśnieniowych procesach separacji do rozdzielania cząsteczek różniących się wielkością oraz jonów wielo- od jedno-wartościowych. Podczas, gdy pierwszy efekt separacji wynika przede wszystkim z wielkości porów membrany, rzędu 1 nm, to drugi efekt jest spowodowany obecnością grup jonowych (karboksylowych lub sulfonowych) w membranie, których stężenie może wynosić ok. 0,5-2 mol/kg [1]. Celem zachowania maksymalnie dużych strumieni membrany NF złożone są z dwóch-trzech warstw, przy czym warstwa aktywna, decydująca o właściwościach separacyjnych, jest najcieńsza, o grubości rzędu paru μm . Szczegóły dotyczące warstwy aktywnej nie są przez producenta ujawniane, a określenie jej właściwości transportowych nie jest łatwe ze względu na to, że próbki materiału, z którego jest ona wykonana, są niedostępne.

W pracy podjęto próbę scharakteryzowania warstwy aktywnej poprzez wyznaczenie stężenia grup jonowych oraz liczby przenoszenia jonów na podstawie pomiarów współczynników transportowych charakterystycznych dla membranę porowatą liczbę przenoszenia i współczynnik przenikania elektrolitu. Zażądano prostej metody membrany NF składającej się z warstwy jonowymiennej, odpowiadającej warstwie aktywnej, oraz obojętnej, odpowiadającej warstwie nośnej.

¹ Uniwersytet M.Kopernika, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń (adres do korespondencji)

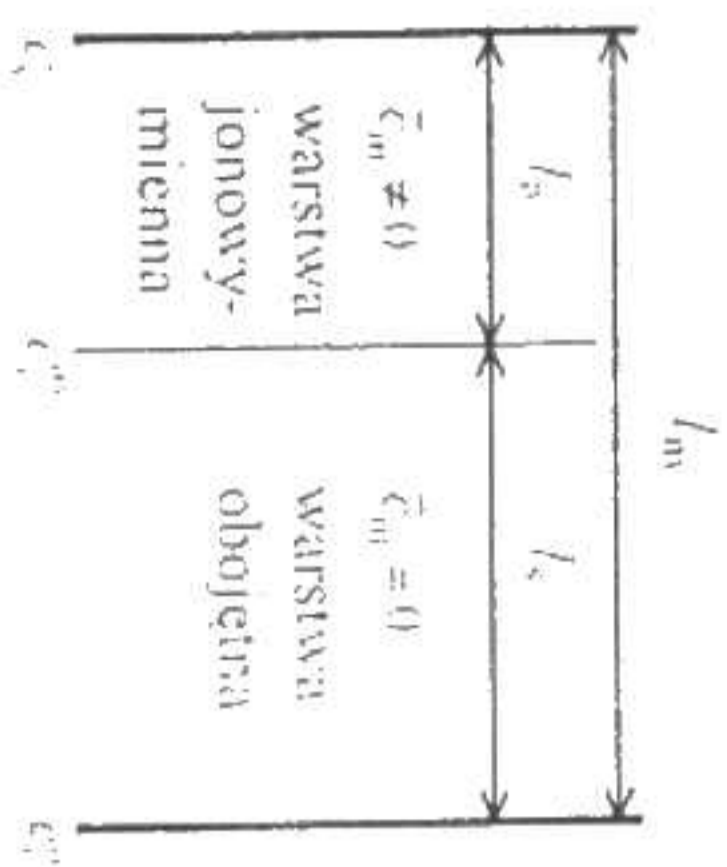
Ogólną teorię membran warstwowych w ujęciu termodynamiki nierównowagowej przedstawili Kedem i Katchalsky [2]. Ograniczając się do izobarycznych warunków bezprądowych oraz zaniebując efektami krzyżowymi związanymi z tworzeniem się różnicy ciśnienia na poszczególnych warstwach w wyniku ich różnych przepuszczalności, strumień dyfuzyjny elektroliitu, J_{α} , przez warstwę l o grubości l_i jest funkcją różnicy stężeń:

$$J_{\alpha} = -P_{\alpha, l} \Delta c_{\alpha, l} / l_i \tag{1}$$

Wobec tego, że różnica stężeń przez membranę jest równa sumie różnic przez jej poszczególne warstwy, $\Delta c_{\alpha} = \sum \Delta c_{\alpha, l}$, strumień elektroliitu przez membranę o grubości l_m w stanie stacjonarym ($J_{\alpha} = J_{\alpha, 1} = J_{\alpha, 2} = \dots$) wyrazi się wzorem:

$$J_{\alpha} = - \frac{1}{\sum l_i / P_{\alpha, l}} \Delta c_{\alpha} = -P_{\alpha} \frac{\Delta c_{\alpha}}{l_m} \tag{2}$$

Na podstawie równania (2) można wywnioskować, że jeśli współczynniki przenikania charakteryzujące poszczególne warstwy, $P_{\alpha, l}$, są niezależne od stężeń, bądź są wprost proporcjonalne do tej samej funkcji stężenia (pory idealnie obojętne), to wartość wypadkowego współczynnika przenikania, P_{α} , nie zależy od orientacji membrany względem roztworów ją otaczających. Jeśli jednak $P_{\alpha, l}$ są różnymi funkcjami stężenia, to P_{α} zależy od orientacji, co wynika z różnych profili stężeniowych w membranie.



Rys. 1. Model membrany

Rozważając membranę NF założono jej uproszczony model, w którym jest ona zbudowana z dwóch warstw - aktywnej, zawierającej grupy jonowe, oraz obojętnej odpowiadającej warstwie nośnej (Rys. 1). Do opisu transportu jonów przez warstwę aktywną zastosowano rozszerzone równanie NP, które, przy założeniu równości potencjałów (elektro)chemicznych ruchliwych składników w warstwie aktywnej i w roztworze zewnętrznym, można przedstawić w postaci:

$$J_{i, a} = \left[\bar{c}_i J_{i, a} - (\bar{D}_i \bar{c}_i / RT) \nabla \bar{\mu}_i \right] X_i \quad i=1, 2 \tag{3}$$

gdzie c_i, D_i - oznaczają stężenie oraz współczynniki dyfuzji jonów, $\nabla \bar{\mu}_i$ - różnicę potencjału elektrochemicznego jonu $i, J_{i, a}$ - strumień objętościowy w tej warstwie;

$$J_{i, a} = -d_{i1} \left[\bar{c}_1 \nabla \bar{\mu}_1 + \bar{c}_2 \nabla \bar{\mu}_2 + \bar{c}_i \nabla \mu_i \right] X_i \tag{4}$$

W równaniu (4) $\nabla \mu_i$ jest gradientem potencjału chemicznego wody, d_{i1} - współczynnikiem przepuszczalności objętościowej. Występujący w równaniach (3,4) iloczyn powierzchniowy porów, X_i , został wprowadzony celem przeliczenia strumienia na jednostkę powierzchni membrany.

Przy założeniu $z_1 = -z_2 = -z_m = 1$, w izobarycznych warunkach bezprądowych, wyrażenia na współczynniki przenikania elektroliitu, $P_{\alpha, a}$ oraz współczynnik przepuszczalności osmotycznej, $P_{\alpha, m}$, przez warstwę aktywną są następujące:

$$P_{\alpha, a} = \left[\frac{J_{1, a}}{-\Delta c_{s, a} / l_a} \right]_{T, \psi=0} = \frac{2 X_a \int_0^{\bar{c}_1} 2 \bar{c}_1 \bar{c}_2 \left[\bar{D}_1 \bar{D}_2 / RT + d_{11} \left(\bar{D}_1 (\bar{c}_2 - c_1) + \bar{D}_2 (\bar{c}_1 - c_2) \right) \right] d \bar{c}_1}{\Delta c_{s, a} \bar{c}_1^2} \frac{\kappa_a}{F^2} \frac{\partial \ln a_1}{\partial c_1} \tag{5}$$

$$P_{\alpha, m} = \left[\frac{J_{1, a}}{-\Delta c_{s, a} / l_a} \right]_{T, \psi=0} = \frac{2 d_{11} X_a \int_0^{\bar{c}_1} c_1 \left[\bar{c}_1 \bar{D}_1 + \bar{c}_2 \bar{D}_2 \right] - \bar{c}_1 \bar{c}_2 \left(\bar{D}_1 + \bar{D}_2 \right) d \bar{c}_1}{\Delta c_{s, a} \bar{c}_1^2} \frac{\kappa_a}{F^2} \frac{\partial \ln a_1}{\partial c_1} \tag{6}$$

gdzie κ_a jest przewodnictwem właściwym roztworu w porach;

$$\kappa_a = F^2 \left[c_1 \left(\bar{D}_1 / RT + \bar{c}_m d_{11} \right) + \bar{c}_2 \left(\bar{D}_2 / RT - \bar{c}_m d_{11} \right) \right] \tag{7}$$

\bar{c}_1 jest stężeniem przeciwjonów, będącym sumą stężeń grup jonowych, \bar{c}_m i elektroliitu zaabsorbowanego, \bar{c}_2 , które przy założeniu równowagi Donnana dane jest wyrażeniem:

$$\bar{c}_2 = \left(\sqrt{\bar{c}_m^2 + 4 \bar{c}_1^2} - \bar{c}_m^2 \right) / 2 \tag{8}$$

Przyjmując, że w warstwie obojętnej strumień jonów $J_{i, a}$ dany jest wyrażeniem:

$$J_{i, a} = \left[c_i J_{i, a} X_i - (D_i c_i / RT) \nabla \bar{\mu}_i \right] X_i \quad i=1, 2 \tag{9}$$

gdzie X_i jest iloczynem powierzchniowym porów w warstwie nośnej, współczynnik przenikania elektroliitu przez tę warstwę, $P_{\alpha, s}$, wyrazi się wzorem:

$$P_{\alpha, s} = \frac{2 l_1 D_s X_s}{\Delta c_{s, s}} \int_0^{\bar{c}_1} \frac{\partial \ln a_s}{\partial c_s} d c_s + P_{\alpha, a} X_a \frac{\Delta c_{s, a}}{\Delta c_{s, s}} \tag{10}$$

$$I_1 = D_1 / (D_1 + D_2) \quad (11)$$

Spadek potencjału na całej membranie mierzony elektrodami odwracalnymi względem jonu 2, E , równy jest sumie spadków potencjału na obu warstwach:

$$E = E_a + E_s \quad (12)$$

gdzie

$$E_a = -\bar{i}_{app,a} \Delta \mu_{s,a} / F \quad (13)$$

$$E_s = -I_1 \Delta \mu_{s,s} / F \quad (14)$$

$\bar{i}_{app,a}$ jest pozorną liczbą przenoszenia w warstwie jonowymiennej:

$$\bar{i}_{app,a} = \bar{i}_{1,a} - (c_s / c_0) \bar{i}_{0,a} \quad (15)$$

gdzie $\bar{i}_{1,a}$, $\bar{i}_{0,a}$ są liczbami przenoszenia przeciwnionów i wody:

$$\bar{i}_{1,a} = \frac{\bar{c}_1 (\bar{D}_1 / RT + \bar{c}_m d_h)}{\kappa_a / F^2} \quad (16)$$

$$\bar{i}_{0,a} = \frac{\bar{c}_0 \bar{c}_m d_h}{\kappa_a / F^2} \quad (17)$$

Wielkości we wzorach (15-17) są wielkościami średnimi w przedziale stężeń c_s^a, c_s^{aa} . Porównując (5) z (10) oraz (13) z (14) jest widoczne, że $P_{s,a}$ i $P_{s,s}$ oraz E_a i E_s są różnymi funkcjami stężenia, a zatem należy oczekiwać różnych wartości siły elektromotorycznej oraz współczynnika przenikania elektrolitu przez membranę w zależności od jej orientacji względem rozтворów.

Obliczenie \bar{c}_m i d_h

Stężenie elektrolitu na granicy warstwy aktywna-warstwy obojętnej, c_s^a , obliczamy z warunku stacjonarności $J_{s,a} = J_{s,s}$. Założono, że współczynniki dyfuzji jonów w obu warstwach są takie same i równe współczynnikom dyfuzji w rozтворze zwnętrznym ($D_{Na^+} = 1.33 \cdot 10^{-9}$, $D_{K^+} = 1.96 \cdot 10^{-9}$, $D_{Cl^-} = 2.03 \cdot 10^{-9}$ m²/s [3], oraz że $X_a = X_s$. Wartości \bar{c}_m i d_h dobierano w taki sposób, aby uzyskać maksymalną zgodność pomiędzy obliczonymi a doświadczalnymi wartościami siły elektromotorycznej $E(c_s^a, c_s^{aa})$ i $F(c_s^a, c_s^{aa})$ oraz stosunku współczynników przenikania $P_s(c_s^a, c_s^{aa}) / P_s(c_s^{aa}, c_s^a)$, wyznaczonych przy dwóch orientacjach membrany względem rozтворów.

Obliczenie współczynnika retencji R

Współczynnik retencji obliczamy z wzoru:

$$R = 1 - c_{s,m} / c_s^a \quad (18)$$

$$c_{s,m} = (J_{s,a} / J_{s,a})_{t=0} \quad (19)$$

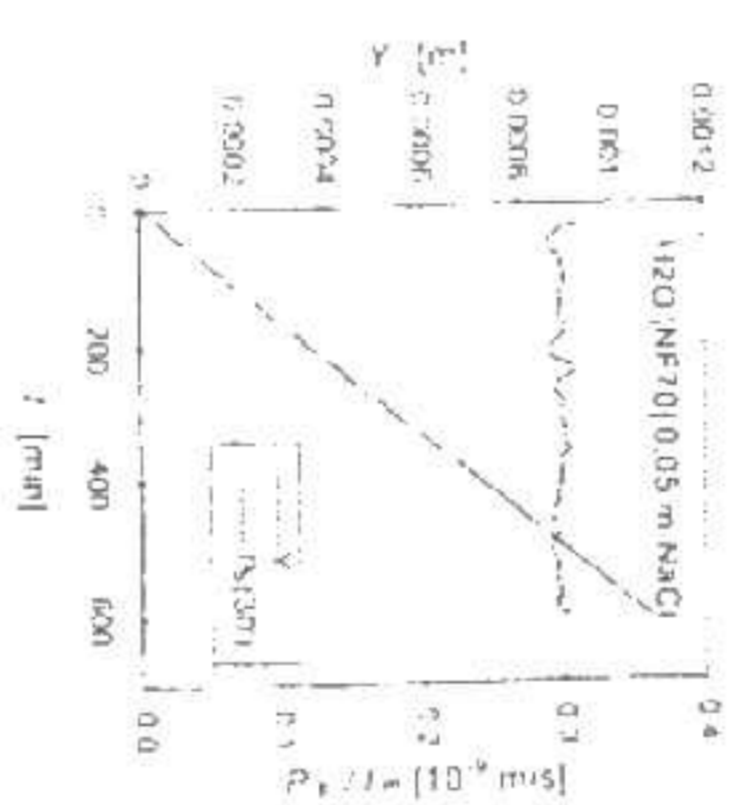
3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Badaniem poddano membrany nanofiltracyjne PLS10 (Hoechst) oraz NF70 (DOW-Filmtec). Pomiar siły elektromotorycznej stężeniowego ogniwa membranowego oraz strumienia dyfuzyjnego elektrolitu wykonano w rozтворach wodnych NaCl i KCl, w zakresie stężeń do 0,3 M, w temperaturze 298 K.

Współczynnik przenikania elektrolitu, P_s , wyznaczano w układzie: rozтвор (*) (woda w chwili $t=0$) | membrana | rozтвор (**), mierząc konduktometrycznie stężenie rozтворu bardziej rozcieńczonego $c_s^a(t)$ w czasie t . P_s obliczamy z wzoru:

$$Y = V' \frac{l_m}{A_m} \ln \frac{c_s^{aa} - c_s^a(t_0)}{c_s^{aa} - c_s^a(t)} = P_s (t - t_0) \quad (20)$$

W równaniu (20) V' jest objętością rozтворu (*), l_m, A_m - grubością i powierzchnią czynną membrany. Przykładową zależność $Y=f(t)$ oraz P_s obliczanego na podstawie okresu trzydziestominutowego, przedstawiono na Rys.2.



Rys. 2. Przykładowe zmiany Y oraz P_s w czasie (równanie (18))

Pozorną liczbę przenoszenia kationów wyznaczono na podstawie pomiarów siły elektromotorycznej stężeniowego ogniwa membranowego:

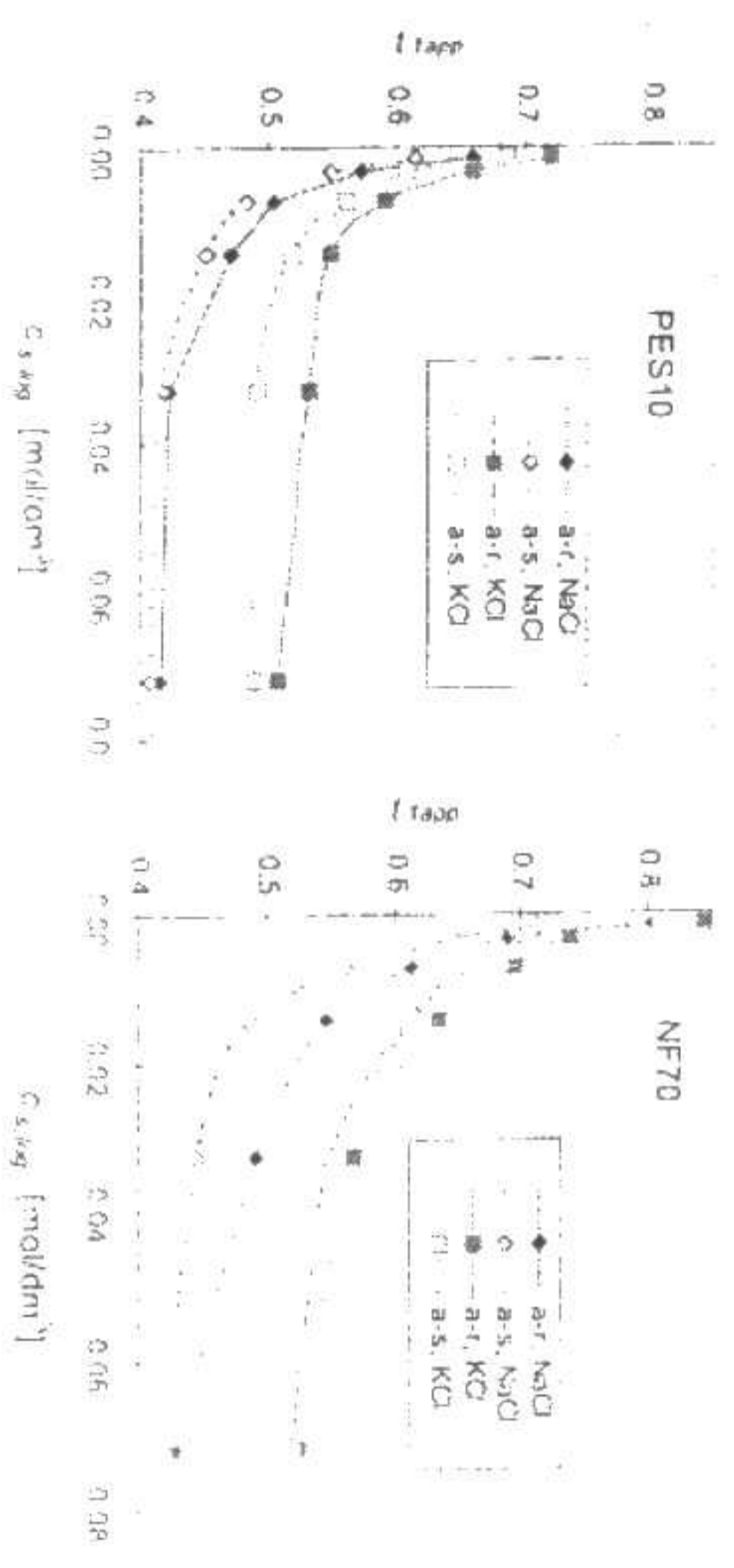


korzystając z wzoru:

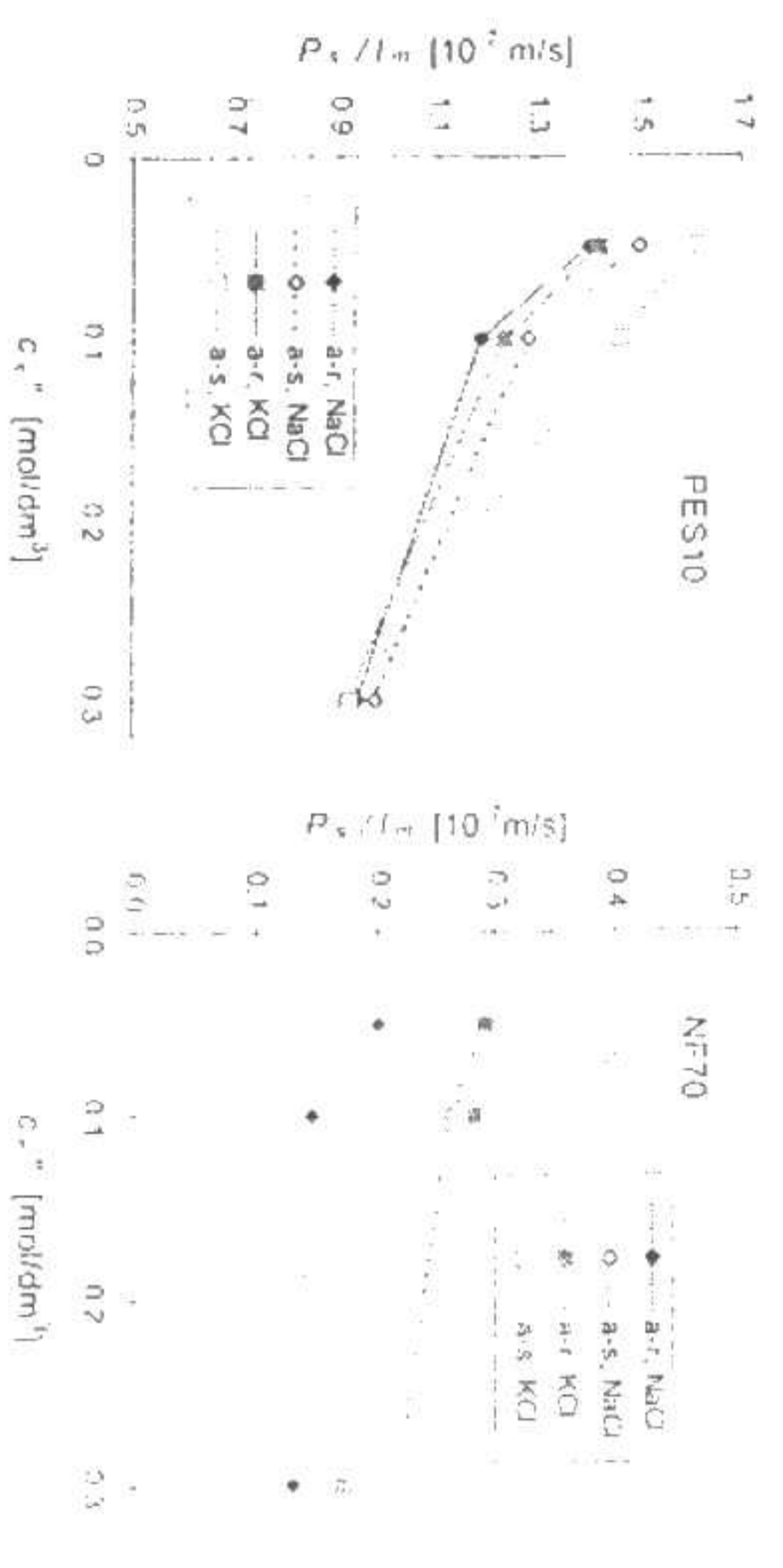
$$E = -2 \frac{RT}{F} \bar{i}_{app} \ln \frac{a_2^+}{a_1^+} \quad (21)$$

Pomiary wykonano dla stężeń $c_s^a - c_s^{aa}$: 0.001-0.002-0.005-0.01-0.02-0.05-0.1. Szczegółowy opis metod pomiaru można znaleźć w [4,5].

Wyznaczone doświadczalnie, pozorne liczby przenoszenia jonów Na^+ i K^+ oraz współczynniki przenikania NaCl i KCl przez membrany PES10 i NF70 przedstawiono na rys. 3,4.



Rys. 3. Pozorna liczba przenoszenia kationów w membranie PES10 (lewy rysunek) i NF70 (prawy rysunek) w funkcji średniej logarytmicznej ze stężeń c_s^+ i c_s^- .



Rys. 4. Współczynnik przenikania elektrolitu P_e przez membrany PES10 (lewy rysunek) i NF70 (prawy rysunek).

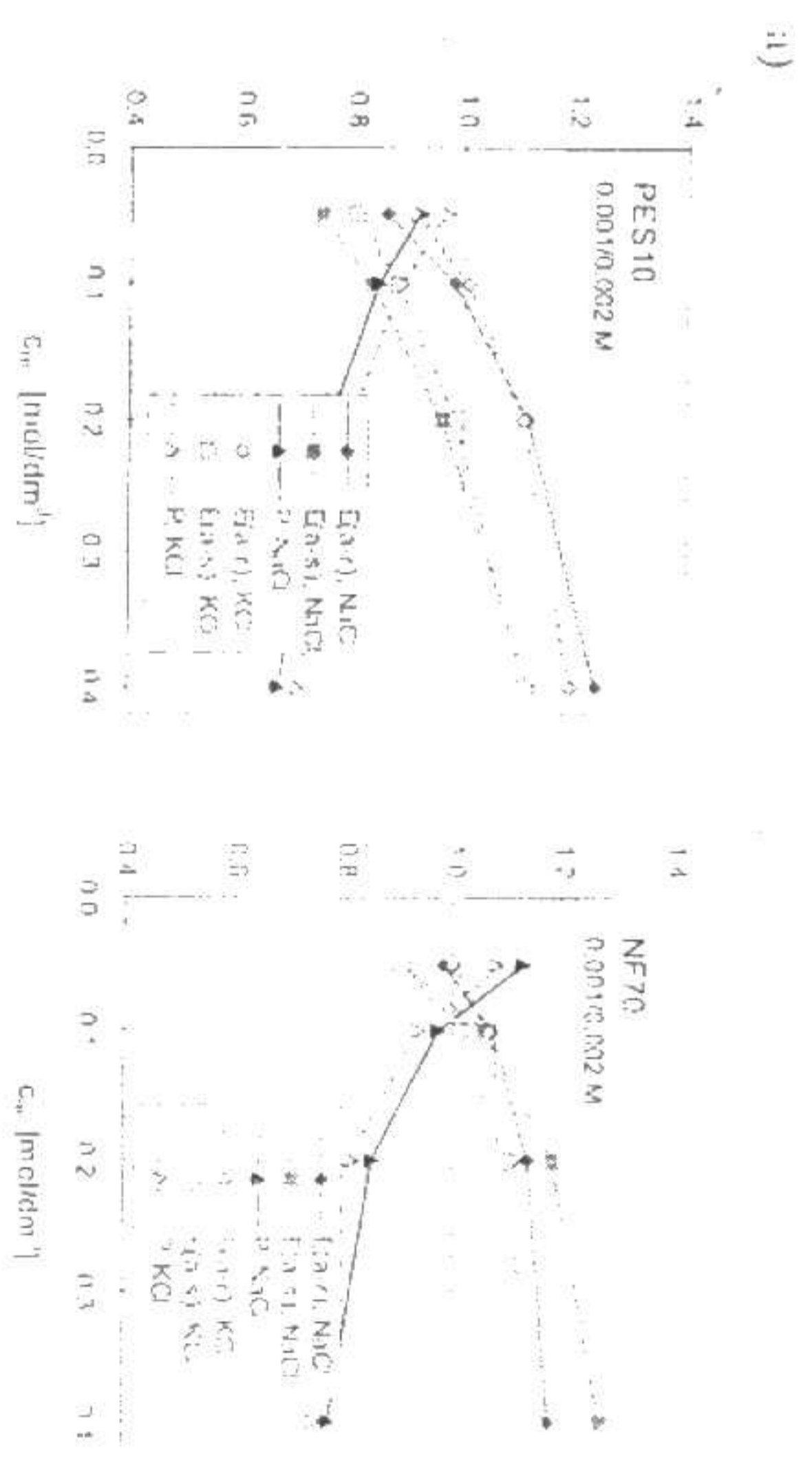
Podobnie jak w roztworach wodnych, również w membranach obserwuje się nierówności:

$$t_{K^+,app} > t_{Na^+,app} \quad \text{oraz} \quad P_{KCl} > P_{NaCl}$$

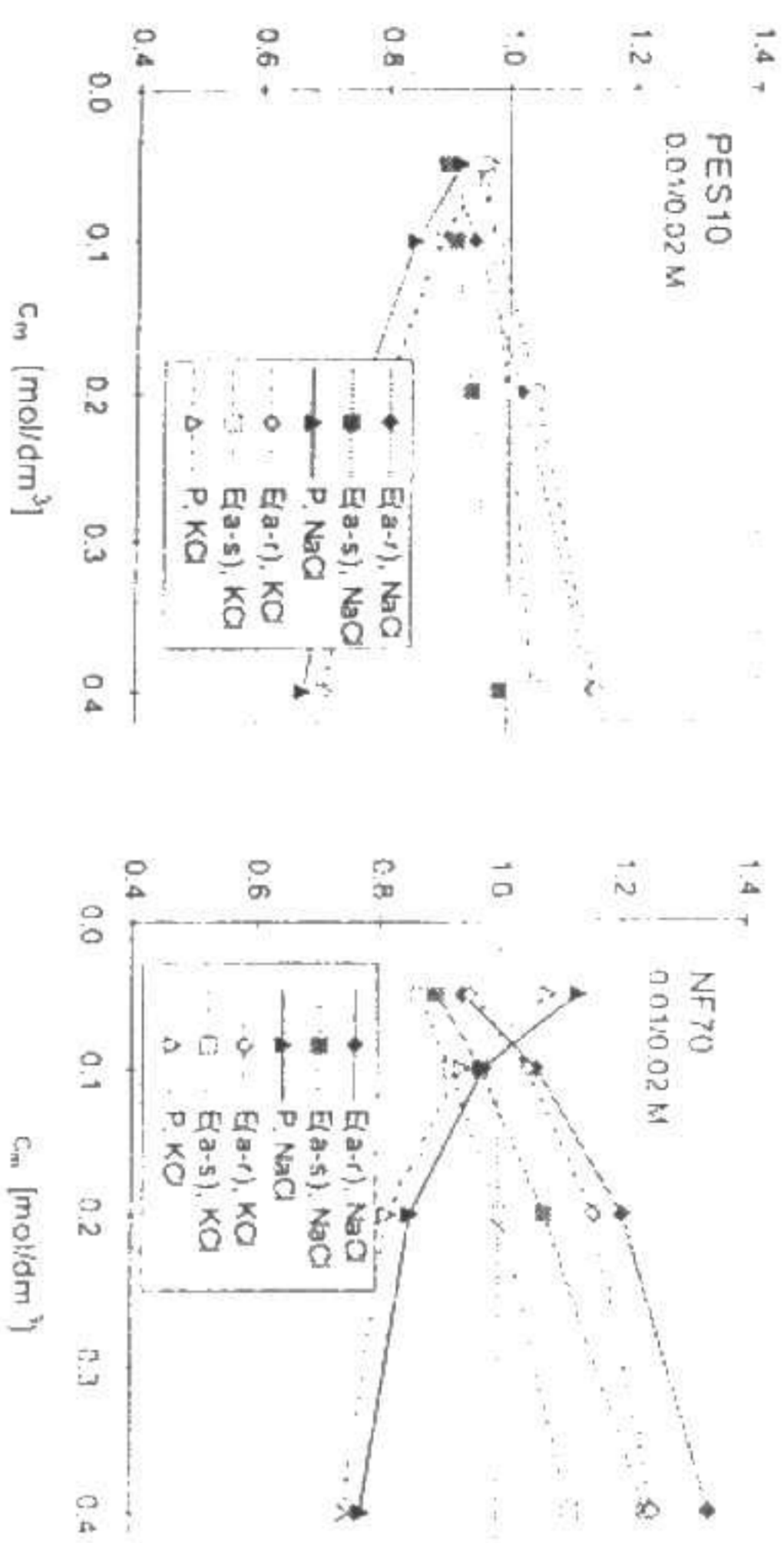
Pozorne liczby przenoszenia Na^+ i K^+ są wyższe od liczb przenoszenia tych jonów w roztworze ($t_{Na^+} = 0.4$, $t_{K^+} = 0.49$), co świadczy o kationowym wymiennym charakterze warstwy aktywnej obu membran. Gwałtowny spadek t_{app} ze wzrostem stężenia już w niskim zakresie stężeń ($c_s < 0.01$) świadczy o niewielkim ładunku bądź o niewielkiej grubości warstwy jonowymiennej. Przyjmując, że cała membrana jest jonowymienna, stężenie grup jonowych wg modelu Donnana wynosiłoby w przypadku PES10 zaledwie 0.005 mol/dm^3 roztworu w porach membrany, a w przypadku NF70 - dwukrotnie więcej. Wyrażna asymetria zarówno t_{app} jak i P_e ze względu na orientację membrany względem roztworów (a-r, a-s - warstwa jonowymienna w kontakcie z roztworem o niższym, wyższym stężeniu) wskazując jednak na fakt, że rozkład ładunków w membranie nie jest symetryczny. Jest widoczne, że gdy naskórek membrany znajduje się w kontakcie z roztworem rozcieńczonym, to t_{app} jest większe, a P_e mniejsze niż przy orientacji odwrotnej. Jakościowo jest to zgodne z charakterem jonowymiennym warstwy aktywnej. Będąc w kontakcie z bardziej rozcieńczonym roztworem, sorpcja elektrolitu do tej warstwy jest mniejsza, zatem liczba przenoszenia przeciwnemu powinna być w niej wyższa, a współczynnik przenikania elektrolitu niższy. Natomiast mniej zrozumiałe jest spadek P_e ze wzrostem stężenia elektrolitu. Zgodnie z tym, co wcześniej powiedzieliśmy, tendencja powinna być raczej odwrotna, o ile wzrosło stężenie elektrolitu nie powoduje innych ubocznych efektów, jak np. spadek pęcznienia membrany.

Stężenie grup jonowych w warstwie jonowymiennej i współczynnik retencji

Niezbędna w obliczeniach grubość warstwy aktywnej określono na podstawie zdjęć uzyskanych metodą SEM. W przypadku PES10 grubość ta wynosiła ok. 4-6 μm . W przypadku NF70 było możliwe zaobserwowanie tylko dwóch warstw, wobec czego przyjęto, że jedna z nich, o grubości ok. 36 μm , jest warstwą aktywną.



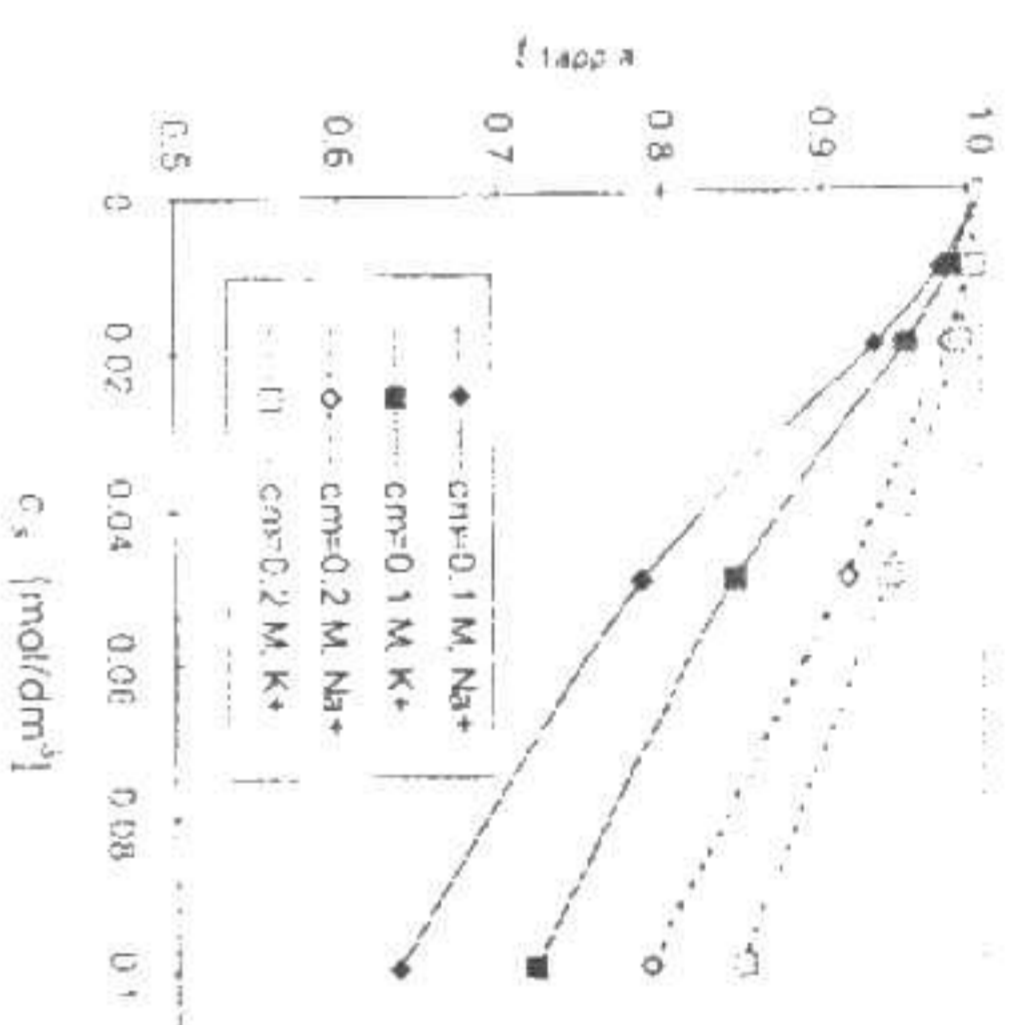
b)



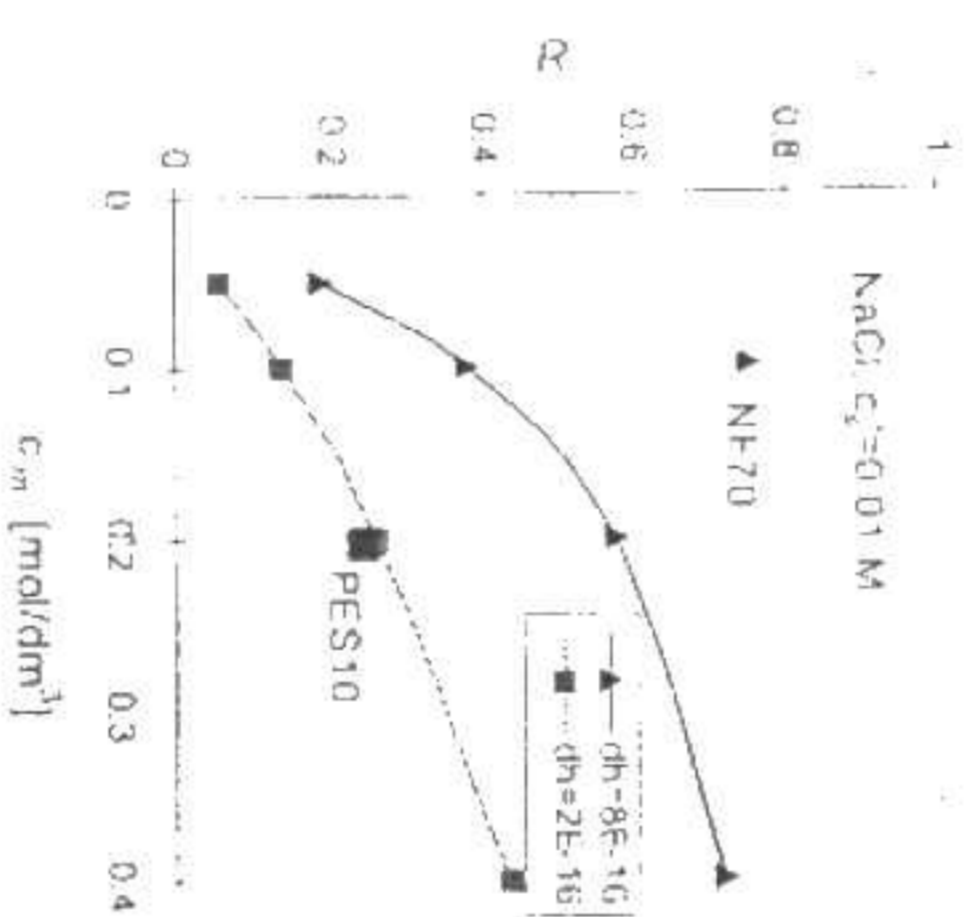
Rys. 5. Zależność $E(a-r)_{0,01}/E(a-r)_{0,02}$ (krzywa E(a-r)) i $E(a-s)_{0,01}/E(a-s)_{0,02}$ (krzywa E(a-s)) od stężenia grup jonowych w warstwie jonowymiennej, obliczona dla stężenia a) $c'_i = 0,001, c''_i = 0,002$ M, b) $c'_i = 0,01, c''_i = 0,02$ M; krzywa P oznacza stosunek $k_{0,01}/k_{0,02}$ wyznaczony dla stężenia $c'_i = 0,001, c''_i = 0,05$ M; PES10; $d_n = 2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{sN}$, $l_p = 6 \mu\text{m}$; NF70; $d_n = 8 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{sN}$, $l_p = 36 \mu\text{m}$

Na Rys. 5 przedstawiono zależności $E(a-r)_{0,01}/E(a-r)_{0,02}$, $E(a-s)_{0,01}/E(a-s)_{0,02}$ oraz $k_{0,01}/k_{0,02}$ (krzywe oznaczone jako E(a-r), E(a-s) i P) od stężenia grup jonowych w warstwie jonowymiennej, k_p jest współczynnikiem określającym asymetryczną dyfuzję, zdefiniowanym jako stosunek współczynników przenikania elektrolitu, $k_p = P(a-r)/P(a-r)$, wyznaczonych przy dwóch orientacjach membrany względem rozтворów (a-r - warstwa jonowymienna membrany w kontakcie z rozтворem rozcieńczonym). W przypadku membrany NF70 uzyskano dobrą zgodność zarówno siły elektromotorycznej jak i współczynnika asymetrii dyfuzji, k_p dla tej samej wartości stężenia grup jonowych, wynoszącej ok. 0,1 M. Natomiast w przypadku PES10 zgodność k_p z doświadczeniem została uzyskana przy niższym stężeniu grup jonowych ($\bar{c}_m = 0,05$ M), a zgodność siły elektromotorycznej przy wyższym ($\bar{c}_m = 0,2$ M). Rozbieżność ta prawdopodobnie wynika z bardziej złożonej budowy tej membrany, w której można wyróżnić 3 warstwy - włókninę, mikrofiltracyjną warstwę nośną oraz aktywną naskórkę. Duże pory w warstwie nośnej ułatwiają dyfuzję elektrolitu, co w uproszczonym modelu dwuwarstwowym musi odnieść się zaniżonym stężeniem grup jonowych. Wyznaczony współczynnik przyczyną załogi d_n charakteryzujący pory warstwy jonowymiennej, jest wyższy w membranie NF70 ($d_n = 8 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{sN}$) niż w PES10 ($d_n = 2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{sN}$). Współczynnik ten nie ma dużego wpływu na E , w związku z czym jego określenie nie jest zbyt dokładne. Należy zaznaczyć, że w rozтворach rozcieńczonych tak wyznaczone stężenie grup jonowych jest na ogół niższe od stężenia rzeczywistego. Świadczą o tym np. wyniki Tasaki i wsp. [6], który dla membrany kationowymiennej o rzeczywistym stężeniu grup jonowych 0,13 M uzyskał na podstawie pomiarów siły elektromotorycznej efektywne stężenie równe 0,05 M.

Pozorną liczbę przenoszenia kationów w warstwie jonowymiennej o stężeniu grup jonowych $\bar{c}_m = 0,1$ (NF70) i 0,2 M (PES10), obliczoną wg wzoru (15) przedstawiono na Rys. 6.



Rys. 6. Pozorna liczba przenoszenia kationów (wzór (15)) w warstwie jonowymiennej o stężeniu grup jonowych $\bar{c}_m = 0,1$ M (NF70; $d_n = 8 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{sN}$) oraz $\bar{c}_m = 0,2$ M (PES10; $d_n = 2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{sN}$) w funkcji stężenia rozтворu zewnętrznego



Rys. 7. Współczynnik retencji w funkcji stężenia grup jonowych dla $d_n = 2 \cdot 10^{-16}$ (PES10) i $8 \cdot 10^{-16}$ (NF70) m^2/sN , na rysunku zaznaczono wartości eksperymentalne współczynnika retencji [8], stężenie NaCl w nadładowe $c'_i = 0,001$ M, $\Delta p = 4$ bar

Jest ona wyższa w warstwie o wyższym stężeniu grup jonowych (PES10). Wynik ten jest jakościowo zgodny z wynikami uzyskanymi przez Yaroshchuka [7] techniką dąb, polegającą na wytworzeniu różnicy stężenia tylko na warstwie aktywnej i pomiarze wolnej w ten sposób siły elektromotorycznej. Tendencje w przypadku NF70 obserwuje się istotną różnicę ilościową - liczbę przenoszenia K^+ w warstwie aktywnej tej membrany, wyznaczona metodą dąb, już przy $c_i = 0,01$ M spada z 0,90 ($c_i = 0,001$ M) do 0,60 wobec wartości 0,98 znalezionej w tej pracy. Sugerowałoby to jeszcze niższe stężenie grup jonowych. Obliczenia współczynnika retencji wykazują jednak (Rys. 7), że wyznaczone tu stężenie grup jonowych jest zbyt małe, by wytłumaczyć stosunkowo wysoki współczynnik retencji NaCl obserwowany dla tej membrany ($R = 0,75$ dla stężenia nadładowy $c'_i = 0,01$ M, $\Delta p = 4$ bar [8]). Należy dodać, że współczynnik retencji w istotny sposób zależy od współczynnika d_n (Rys. 7), który został tu oszacowany z niewielką dokładnością. Inną przyczyną rozbieżności może być dodatkowy, obok wykluczania donanowskiego, mechanizm selektywności membrany - np. mechanizm dielektrycznego

wykluczania soli z membrany [9]. W przypadku membrany PES10 zgodność pomiędzy głębokością doświadczalną wartości współczynnika retencji jest zadowalająca (Rys. 7), w związku z czym wykluczanie donnanowskie wydaje się być główną przyczyną selektywności tej membrany.

5. WNIOSKI

Sila elektromotoryczna oraz strumień dyfuzyjny elektrolitu przez membrany nanofiltracyjne PES10 i NF70 zależą od orientacji membrany względem rozwarow elektrolitu. Charakter tej zależności wskazuje na kationowymienne właściwości warstwy aktywnej tych membran. Stężenie grup jonowych w tej warstwie, wyznaczone w oparciu o model dwuwarstwowy i pomiary siły elektromotorycznej, wynosi 0,1 (NF70), 0,2 (PES10) moli na dm³ roztworu wewnętrznego, a współczynnik przepuszczalności $d_p = 8 \cdot 10^{-10}$ (NF70), $2 \cdot 10^{-10}$ (PES10) m²/s. Obliczony współczynnik retencji w oparciu o te dane jest zgodny z wyznaczonym doświadczalnie tylko dla membrany PES10, natomiast w przypadku NF70 jest on za niski. Wskazuje to na istnienie dodatkowego, obok wykluczania donnanowskiego, mechanizmu selektywności tej membrany.

Praca wykonana w ramach programu INCO-Copernicus Nr IC15-CT96-0826.

6. LITERATURA

- [1] Krautenbach R., *Procesy membranowe*, WNT, Warszawa, 1996.
- [2] Kedem O., Katchalsky A., *Permeability of composite membranes. Part 3. Series array of elements*, *Trans. Faraday Soc.*, (1963)1941.
- [3] Robinson R.A., Stokes R.H., *Electrolyte solutions*, Butterworths, London, 1959.
- [4] *Praca zbiorowa pod red. A.Narębskiej*, *Membrany i membranowe techniki oczyszczania*, UMK, Toruń, 1996.
- [5] Pusch W., *Measurement techniques of transport through membranes*, *Desalination*, 59(1986)105.
- [6] Täsaka M., Aoki N., Kondo Y., Nagasawa M., *Membrane potentials and electrolyte permeation velocities in charged membranes*, *J.Phys.Chem.*, 79(1975)1307.
- [7] Yaroshchuk A., *Progress Report 1998*, INCO COPERNICUS IC 15 CT 96-0826.
- [8] Kotler S., *niepublikowane dane*.
- [9] Yaroshchuk A., *Dielectric exclusion as a mechanism of nanofiltration*, *2nd Nanofiltration and applications workshop*, Bordeaux, 1998, p.87.

7. LISTA SYMBOLI

- a_s - średnia aktywność [-],
 A_m - powierzchnia membrany [m²],
 c_s - stężenie składnika i [mol/m³],
 d_p - współczynnik przepuszczalności objętościowej [m²/s],
 D_i - współczynnik dyfuzji składnika i [m²/s],
 E - różnica potencjałów [V].

F - stała Faradaya ($= 96500$ C/mol),

I - gęstość prądu [A/m²],

J - strumień dyfuzyjny elektrolitu [mol/m²s],

J_i - strumień objętościowy [m/s],

l - grubość warstwy i [m],

p - ciśnienie [N/m²],

P - współczynnik przenikania dyfuzyjnego [m²/s],

P_s - współczynnik przepuszczalności osmotycznej [m²/mols],

R - stała gazowa ($= 8,314$ J/Kmol),

R - współczynnik retencji [-],

t - czas [s],

t_i - liczba przenoszenia składnika i [-],

T - temperatura [K],

V - objętość [m³],

λ - ułamek powierzchniowy porów w warstwie i [-],

κ - przewodnictwo właściwe [S/m],

μ_{i0} - potencjał chemiczny wody [J/mol],

μ_i - potencjał elektrochemiczny jonu i [J/mol].

INTERPRETATION OF TRANSPORT PROPERTIES OF NANOFILTRATION MEMBRANES ON THE BASE OF EXTENDED NERNST-PLANCK EQUATION

The apparent transport number of ions and the permittivity coefficient of NaCl and KCl through nanofiltration membranes (PES10, NF70) in aqueous solutions have been determined. It has been found that these quantities depend on the orientation of membranes with respect to the solutions. The observed relations point to the cation-exchange properties of active layer of both membranes. Applying a two-layer model of membrane, extended Nernst-Planck equation and Donnan equilibrium, the concentration of fixed charges, the transport number of ions in active layer and the retention coefficient have been estimated. It has been found that in the case of PES10 the Donnan exclusion explains the retention of such substances well, whereas in the case of NF70 an additional mechanism of selectivity (e.g. the dielectric exclusion) should be taken into account.