ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.46 Nr kol. 1536

Antoni MAGDZIORZ[1], Jacek SEWERYŃSKI[1]

PERMEACJA JONÓW STĘŻONYCH ROZTWORÓW SOLI NIEORGANICZNYCH NA MEMBRANACH NANOFILTRACYJNYCH

Streszczenie. W publikacji przedstawiono wybrane wyniki z przeprowadzonych w Zakładzie Ochrony Wód GIG Katowice badaniach nad rozdziałem jonów dwuwartościowych od jednowartościowych w procesie nanofiltracji roztworów soli wieloskładnikowych wykonanych w ramach projektu własnego finansowanego ze środków KBN. Badania prowadzono dla rzeczywistych i spreparowanych roztworów wód kopalnianych o różnej mineralizacji przy wykorzystaniu kilku różnych typów membran oraz przy zmiennych parametrach ruchowych.

PERMEATION OF IONS OF CONCENTRATED SOLUTIONS INORGANIC SALTS USING NANOFILTRATION MEMBRANES

Summary. In our publication shown select results from carried out research in Department of water protection GIG Katowice over retention bivalent ions from monovalent in nanofiltration process of multiple salts solutions executed in frames own project financed from KBN. Investigations were carried out for real and prepared solutions of mine waters characterised different mineralisation. Research were carried out used several different types membrane and for different technical parameters.

1. Wprowadzenie

Membrany nanofiltracyjne znalazły szerokie zastosowanie w uzdatnianiu wód podziemnych i powierzchniowych oraz w oczyszczaniu i zatężaniu ścieków zarówno technologicznych (przemysłowych), jak i komunalnych [1, 2, 3]. Proces nanofiltracji wykorzystywany jest

[1] Główny Instytut Górnictwa, Zakład Ochrony Wód, Pl. Gwarków 1 , 40-166 Katowice, e-mail: snxam@gig.katowice.pl, snxjs@gig.katowice.pl

przede wszystkim do separacji związków organicznych i nieorganicznych oraz do usuwania twardości, koloru i zanieczyszczeń bakteriologicznych w wodzie przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze [4, 5, 6, 7].

Pomimo wielu zastosowań procesu nanofiltracji mechanizm separacji jonów nie jest wciąż całkowicie wyjaśniony. Istnieje wiele różnych teorii związanych z próbami wyjaśnienia mechanizmu transportu jonów na membranach nanofiltracyjnych. Szczególnie dotyczy to wieloskładnikowych roztworów soli nieorganicznych o mineralizacji powyżej 50 g/l.

Z różnych prac badawczych mających na celu wyjaśnienie mechanizmu transportu jonów przez membrany nanofiltracyjne i ilościowe opisanie przebiegu procesu wynika, że na separację jonów mogą wpływać następujące czynniki: materiał membrany i jej struktura, efektywna grubość membrany, rozmiar porów w membranie (efektywna wielkość porów), ładunek powierzchni membrany, efektywna gęstość ładunku membrany, wartościowość jonów, rozmiar jonów, stopień hydratacji jonów, pH, jednostkowy przepływ przez membranę i związane z tym ciśnienie, stężenie soli, temperatura, polaryzacja stężeniowa na powierzchni membrany, ciśnienie osmotyczne (w przypadku stężonych roztworów soli) [8, 9, 10, 13].

1.1. Własności transportowe membran i modułów do nanofiltracji

Mechanizm separacji jonów na membranach nanofiltracyjnych zazwyczaj jest tłumaczony ze względu na wielkość jonów i porów membrany oraz ładunek roztworu i membrany [11, 12]. Dla roztworów obojętnych transport jonów jest spowodowany konwekcją wywołaną różnicą ciśnień oraz dyfuzją jako wynik stężenia i gradientu potencjału elektrycznego na membranach. Mechanizm sitowy ma zastosowanie do roztworów obojętnych, natomiast do roztworów obdarzonych ładunkiem elektrycznym stopień retencji jonów wynika z zależności pomiędzy składnikami roztworu a ładunkiem membrany i opisany jest jako „Donnan exclusion mechanism" [12-16].

Wyniki badań [12] określające zależności pomiędzy ładunkiem membran a zdolnością separacji jonów na membranach nanofiltracyjnych potwierdzają, że ładunek powierzchni membran odgrywa znaczącą rolę w mechanizmie separacji jonów. Jony są odpychane od membrany przez ładunek powierzchni membrany i osiąga się ich retencję. Jeśli naładowana membrana kontaktuje się z roztworem jonów, jony tego samego znaku, co membrana (współjony), są zatrzymywane i nie obserwuje się ich transportu przez membranę, podczas gdy jony przeciwnego znaku w stosunku do membrany (przeciw jony) są zasadniczo zdolne do transportu przez membranę. Potencjał Donnana zależy między innymi od: stężenia soli, koncentracji ładunku umieszczonego w membranie, wartościowości współjonu, wartościowości przeciwjonu.

Ze wzrostem stężenia soli (i wzrostem siły jonowej) i spadkiem ładunku membrany, koncentracja współjonu w membranie rośnie. Ponieważ retencja współjonu określa retencję soli, spadek „zatrzymania" współjonu na membranie prowadzi do niższej retencji soli. Wyższa wartościowość współjonu i niższa wartościowość przeciwjonu spowodują wzrost potencjału Donnana, a więc i wzrost retencji. Jeśli naładowana powierzchnia membrany kontaktuje się z wodnym roztworem jonów, ładunek powierzchni będzie kompensowany ładunkiem przeciwjonów (jony przeciwnego znaku w stosunku do membrany), które znajdują się w pobliżu powierzchni i tworzą tzw. podwójną warstwę elektryczną.

Membrany NF posiadają zazwyczaj ujemny ładunek elektryczny, dlatego też dla roztworów o ładunku ujemnym i małej liczbie kationów zatężanie jest bardziej efektywne niż dla roztworów o charakterze obojętnym, gdzie proces separacji jonów zachodzi gorzej.

W badaniach [9], które miały za zadanie określenie wpływu wielkości jonów oraz ładunku membrany na proces separacji stwierdzono, że stopień retencji jest funkcją przepływu. Badania prowadzono zarówno dla membran o ładunku dodatnim, jak i ujemnym. Stopień zatrzymania poszczególnych jonów badano dla różnych stężeń roztworu zasilającego przy różnych ciśnieniach na zasilaniu. Pomiary retencji dla pojedynczych soli prowadzono na trzech komercyjnych typach membran NF (NTR 7450, NF 40-o ładunku ujemnym oraz UTC 20 – o ładunku dodatnim). Dla membran NF 40 i UTC 20 stopień retencji dla Na_2SO_4 i $MgCl_2$ jest dużo większy niż dla NaCl niezależnie od ładunku membrany. Stopień retencji dla każdej z tych membran maleje wraz ze wzrostem stężenia na zasilaniu. Kolejność zatrzymywania jonów nie wynika, jak można byłoby przypuszczać, z założeń związanych z oddziaływaniem mechanizmu Donnana. Dla membrany NF 40 wysoki stopień zatrzymania jonów Na_2SO_4 może być powiązany z ładunkiem membrany.

Aby wyjaśnić wpływ na stopień zatrzymania poszczególnych soli nieorganicznych wzięto pod uwagę również współczynniki dyfuzji. Wartości liczbowe współczynników dyfuzji dla poszczególnych związków nieorganicznych maleją odwrotnie do kolejności zatrzymania poszczególnych związków. Dlatego wydaje się, że mechanizm dyfuzji powinien odgrywać ważną role.

Dla membran NF o ujemnym ładunku określono następującą kolejność zatrzymania soli nieorganicznych w roztworze: R (Na_2SO_4) > R (NaCl) = R ($MgSO_4$) > R ($MgCl_2$), natomiast dla membran NF o dodatnim ładunku kolejność ta przedstawia się następująco: R ($MgCl_2$) > R (NaCl) = R ($MgSO_4$) > R (Na_2SO_4).

W celu wyjaśnienia mechanizmu retencji jonów na membranach nanofiltracyjnych prowadzono badania [10] na membranach amfoterycznych. Eksperymenty prowadzono dla trzech różnych roztworów soli nieorganicznych przy różnych wartościach pH, wielkościach siły jonowej oraz zmiennych parametrach ciśnienia na zasilaniu w warunkach, gdzie nie występowało zjawisko polaryzacji stężeniowej. Badania prowadzono na membranie NF 45.

Punkt izoelektryczny membrany wynosił 6,5, dlatego też przy pH poniżej 6,5 membrana posiadała ładunek dodatni, natomiast dla pH powyżej 6,5 ujemny. Badane były trzy roztwory soli: NaCl, Na_2SO_4, $MgCl_2$ różniące się wartościowością poszczególnych składników. Przy pH równym 6,5 uzyskano najniższy stopień zatrzymania jonów, kiedy pH było wyższe (powyżej 6,5) stopień zatrzymania jonów gwałtownie rośnie, kiedy pH było < 6,5 stopień zatrzymania rósł wraz ze zmniejszaniem się wielkości pH. Kolejność zatrzymania poszczególnych jonów przedstawiono poniżej:

pH > 9,0 to Na_2SO_4 > NaCl > $MgCl_2$

pH < 5,5 to $MgCl_2$ > Na_2SO_4 > NaCl

5,5 < pH < 9,0 Na_2SO_4 > $MgCl_2$ > NaCl

Zatem badania nad stopniem zatrzymania jonów na membranach wykonanych z obojętnych materiałów, przy różnym pH, sile jonowej i ciśnieniu transmembranowym w warunkach, gdzie nie występuje zjawisko polaryzacji stężeniowej, potwierdzają, iż retencja soli nieorganicznych zależy od stężenia roztworu na zasilaniu i wielkości przepływu oraz pH. Silna zależność stopnia zatężania od stężenia roztworu zasilającego jest potwierdzona tylko dla membran o ujemnym ładunku. Dla membran o ładunku dodatnim wielkość retencji jonów jest porównywalna jak dla membran pozbawionych ładunku elektrycznego.

2. Opis badań nad rozdziałem jonów dwuwartościowych od jednowartościowych przy wykorzystaniu membran nanofiltracyjnych prowadzonych w GIG Katowice

W Zakładzie Ochrony Wód GIG Katowice w ramach grantu własnego finansowanego ze środków KBN przeprowadzono testy laboratoryjne nad rozdziałem jonów dwuwartościowych od jednowartościowych przy wykorzystaniu membran nanofiltracyjnych dla roztworów soli wieloskładnikowych. Badano stopień rozdziału jonów: Na, K, Mg, Ca, Cl i SO_4, Br, Ba, Sr_2 oraz Fe, Mn, Cu, Zn i Al.

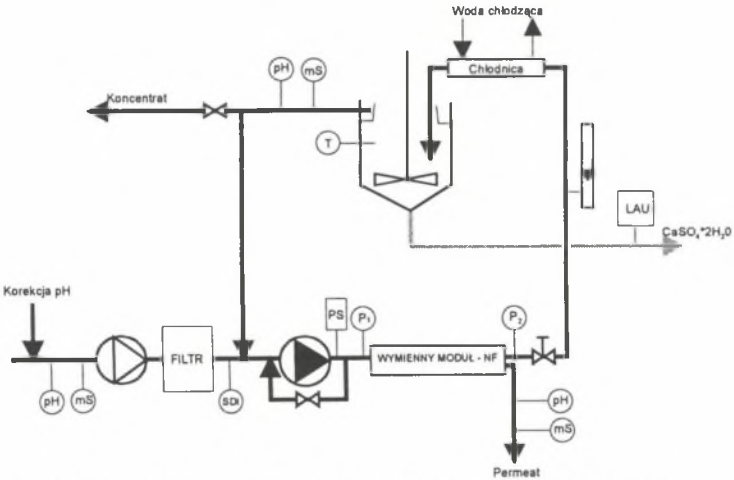
Program badawczy obejmował:

- dobór membran nanofiltracyjnych charakteryzujących się dużą retencją jonów wapnia, baru, strontu, magnezu i siarczanów,
- określenie optymalnych parametrów prowadzenia procesu rozdziału jonów dwuwartościowych od jednowartościowych (pH, ciśnienie, przepływ przez membranę, temperatura),
- maksymalizację odzysku strumienia wody uzdatnionej (permeatu).

2.1. Opis stanowiska do testowania i badania rozdziału jonów na membranach nanofiltracyjnych – stanowisko laboratoryjne

Woda zasilająca układ poddawana była wstępnej korekcie pH kwasem. Następnie pompą zasilającą GRUNDFOS o wydajności max. 10 l/min woda podawana była na filtr węglowy wstęgowy, skąd dostarczana była do zbiornika retencyjnego. W celu sprawdzenia jakości wody i możliwości wprowadzenia na moduły membranowe prowadzono pomiar SDI na aparacie firmy PURIFICATION PRODUCTS Co. Pompą recyrkulującą wysokociśnieniową WANNER HYDRA woda podawana była na wymienny moduł membranowy. Parametry operacyjne modułu były następujące: efektywna powierzchnia membrany - 155 cm^2, objętość własna modułu - 70 cm^3, maksymalne ciśnienie - 6 900 kPa, maksymalna temperatura – 40^0C, szybkość przepływu - zmienna w zakresie 5 – 160 dm^3/m^2*h.

Badano również moduły spiralne przemysłowe takich firm, jak np. TORAY - typ TR - 60 i TR - 20 oraz DOW CHEMICAL DANMARK - typ NF - 45 i NF 90. Testy były przeprowadzone na membranach płaskich o powierzchni efektywnej 155 cm^2 oraz na modułach spiralnie zwijanych o wymiarach 2,5 * 14 i 2,5 * 40-calowych. Schemat stanowiska badawczego, na którym prowadzono eksperymenty, przedstawiono na rys.1.



Rys. 1. Schemat laboratoryjnego stanowiska badawczego do testowania i badania rozdziału jonów na membranach nanofiltracyjnych

Fig. 1. Scheme laboratory research stand to testing retention ions on nanofiltration membrane

2.2. Metodyka badań

Na podstawie testów laboratoryjnych dalsze eksperymenty badawcze prowadzono w instalacji wielkolaboratoryjnej w sposób szarżowy (seria eksperymentów jednostkowych modelujących całość procesu). Argumenty za takim postępowaniem są następujące: pojedyncze testy symulują wszystkie uwarunkowania fizykochemiczne dla ruchu ciągłego, ryzyko niepowodzenia jest mniejsze. Niedogodności takiego postępowania to: wydłużony czas badań, drobne zmiany w przepływie i procesie separacji jonów są trudniejsze do uchwycenia niż w instalacji o ruchu ciągłym.

2.2.1. Opis przebiegu badań

Program badawczy przeprowadzono w trzech fazach:

1. Test początkowy na roztworze chlorku sodu (NaCl).
2. Test właściwy z rzeczywistymi i spreparowanymi solankami kopalnianymi.
3. Test końcowy z NaCl.

Test początkowy na roztworze NaCl

Celem tego testu było ustalenie podstawowych założeń („zdjęcie charakterystyki membran") do przeprowadzenia testów w specyficznych warunkach. Po przeprowadzeniu testów właściwych porównano właściwości membran w końcowym teście z NaCl.

Przez porównanie prób otrzymanych w dwóch testach w tych samych warunkach można wnioskować o zatykaniu się membran. Początkowy test z NaCl prowadzono w układzie o obiegu zamkniętym, zawracano wszystkie produkty i koncentrat (reject) do zbiornika recyrkulacyjnego. Zbiornik recyrkulacyjny wypełniony był roztworem zawierającym 2,0 g NaCl/dm^3. Instalacja początkowo przez 5 minut pracowała pod niskim ciśnieniem przy użyciu tylko pompy recyrkulacyjnej. Strumienie permeatu i koncentratu zrzucane były do ścieku w celu usunięcia zgromadzonego roztworu konserwującego z modułów. Następnie instalację uruchomiono z obiegiem zamkniętym przy zastosowaniu pompy wysokociśnieniowej. Ciśnienie roztworu zasilającego ustalono na 34,5 bar, a wypływ koncentratu (rejectu) na 11,4 dm^3/min. Warunki te uzyskano przez jednoczesne wyregulowanie zaworu dławiącego koncentratu i zaworu regulacyjnego. Dla wpracowania układu membranowego test początkowy na roztworze NaCl trwał około 6 godzin. W czasie trwania testu z roztworem NaCl, dla celów porównawczych rejestrowano przepływ permeatu i wzrost ciśnienia w układzie.

Testy z solanką kopalnianą

Testy zatężania i selektywnego rozdziału soli z solanki kopalnianej obejmują:
- wstępne przygotowanie solanki kopalnianej,
- prowadzenie procesu rozdziału jonów na membranach,
- działania przeciw blokowaniu się membran.

Wstępne przygotowanie solanki kopalnianej

Do badań stosowano solankę kopalnianą z KWK „Dębieńsko", jak również preparowano kwaśne wody kopalniane. Solankę pobierano w zakładzie odsalania po odstaniu w zbiornikach magazynowych i przefiltrowaniu na filtrach żwirowych. Partię solanki w ilości ok. 4,6 m^3 magazynowano w zbiorniku. Część solanki w ilości ok. 1 m^3 poddawano każdorazowo wstępnemu działaniu polegającemu na:
- przefiltrowaniu przez filtry włókninowe,
- zakwaszeniu roztworem H_2SO_4 w reaktorze /Z2/ do pH ~3,
- odgazowaniu,
- uruchomieniu mieszadła i pompy cyrkulacyjnej.

Prowadzenie procesu rozdziału jonów i zagęszczania słonych wód na membranach

Przygotowana w ten sposób solanka wyjściowa powinna mieć pH 3 (+0,5/-0,2). Przy rozpoczęciu eksperymentu ciśnienie po stronie koncentratu wynosiło 25 - 28 bar. W tych warunkach początkowa wydajność permeatu wynosiła ok. 200 - 220 dm^3/h (15 min. po rozpoczęciu eksperymentu). W miarę wzrostu stężenia soli w koncentracie zmniejszał się przepływ permeatu przy stopniowym wzroście ciśnienia w układzie. Pod koniec testu ciśnienie osiągało wartość ok. 40 bar, a przepływ permeatu nie powinien spaść poniżej 30 dm^3/h. W trakcie trwania testów (6 - 7 godz.) filtrat z membran magazynowano wspólnie w wytypowanym pojemniku (pojemność ok. 1 m^3) celem pozyskania reprezentatywnych próbek. Po przeprowadzeniu każdego testu moduły membranowe przepłukiwano 0,5% roztworem $NaHSO_3$ przez ok. 15 min. wykorzystując pompę niskiego ciśnienia oraz zbiornik pomocniczy /Z4/.

Działania przeciw blokowaniu się membran.

Zapobieganie blokowaniu się membran uzyskiwano poprzez:
- okresowe zwiększenie szybkości przepływu (flushing) przez membrany w ciągu 3-5 minut, co 0,5-2 godzin. Uzyskuje się to przez całkowite obniżenie ciśnienia w układzie,
- przemywanie instalacji roztworem HCl (pH = 0,8-1,0) przez 1 godzinę poprzez zbiornik pomocniczy /Z4/,

- w przypadku gdy zaobserwowane zostanie zarastanie układu przez mikroorganizmy, stosowano mycie detergentem przez zbiornik pomocniczy /Z4/.

Test końcowy na roztworze NaCl

Końcowy test zatężania czystego roztworu NaCl prowadzono tak, jak test początkowy. Obydwa testy miały na celu porównanie strumienia przepływu permeatu oraz współczynnika retencji. Osiągnięcie różnych wartości tych parametrów w obydwu testach może świadczyć o blokowaniu się membran.

2.2.2. Skład fizyko-chemiczny wód kopalnianych poddawanych badaniom na membranach nanofiltracyjnych

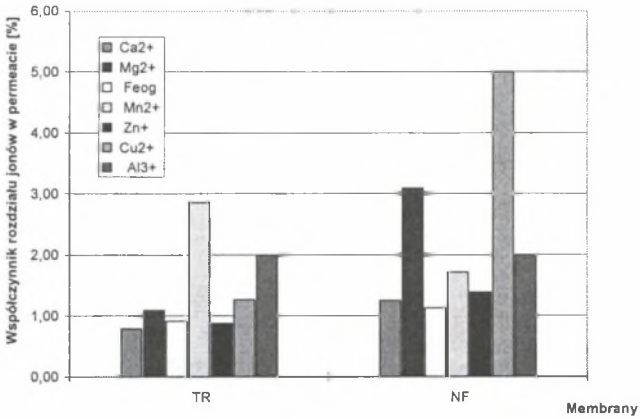
W tabeli 1 przedstawiono zbiorcze zestawienie analiz fizyczno–chemicznych wód kopalnianych wykorzystywanych w badaniach nad rozdziałem jonów na membranach nanofiltracyjnych.

Tabela 1

Skład fizyko-chemiczny wód kopalnianych badanych w testach z użyciem membran NF

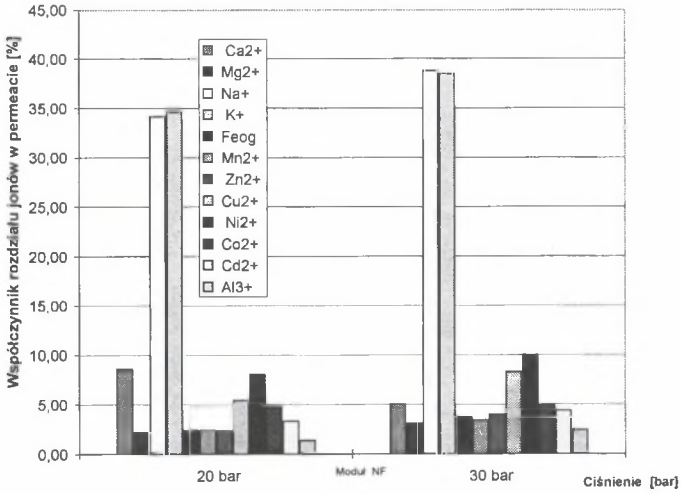
Zanieczyszczenie	Woda 1 [mg/l]	Woda 2a [mg/l]	Woda 2b [mg/l]	Woda 2c [mg/l]	Permeat [mg/l] Wart. średnie
Al	50.00	260.00	280.00	185.00	9.00
Ca	56.00	32.60	535.00	93.82	6.37
Cd	0.98	5.50	2.05		
Cu	15.00	120.00	110.00	150.23	8.60
Fe og.	80.00	850.00	795.00	1007.26	66.28
Mg	55.00	352.00	356.00	461.26	17.56
K	0.96	30.50	9.38		
Mn	1.75	158.00	162.00	191.82	6.95
Na	7.59	165.60	74.52		
Ni	0.12	1.00	1.20		
Zn	99.50	495.00	510.00	471.61	26.08
SO_4	1209.60	7536.00	8376.00	8673.60	595.20
pH	3.10	2.45	3.10	2.65	2.55

Poniżej na wykresach przedstawiono graficznie uzyskane wyniki permeacji jonów na różnych typach membran nanofiltracyjnych przy 80 i 90% stopniu odzysku wody.



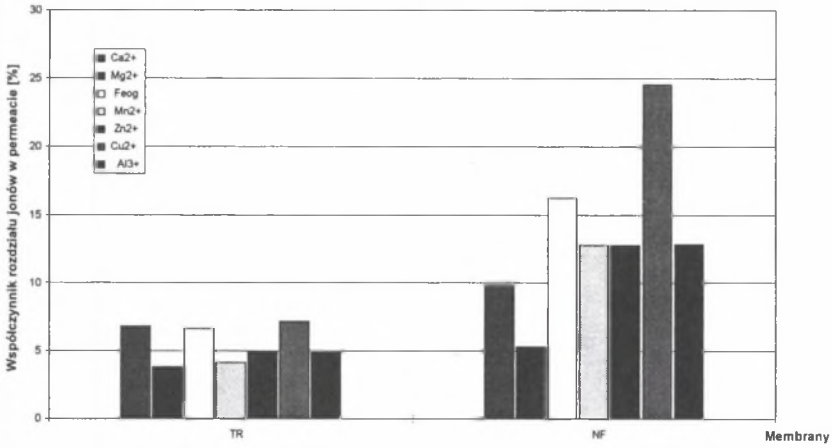
Rys. 2. Porównanie współczynników rozdziału jonów dla stosowanych modułów membranowych TR i NF (dla wody kopalnianej – Woda „1"; przy odzysku permeatu 80%)

Fig. 2. Comparison of ions retention coefficients for used membrane modules TR and NF (for mine water – Water "1"; 80% permeat recovery)



Rys. 3. Wpływ ciśnienia na współczynnik rozdziału jonów w permeacie 80% (rodzaj wody - 2a)

Fig. 3. Influent of pressure onto retention ions coefficient in permeat 80% (for mine water – Water "2a")



Rys.4. Porównianie współczynników rozdziału jonów dla stosowanych modułów membranowych TR i NF (dla wody kopalnianej – Woda 2c, przy odzysku permeatu 90%)

Fig. 4. Comparison of ions retention coefficients for used membrane modules TR and NF (for mine water – Water "2c"; 90% permeat recovery)

3. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań oraz po przeanalizowaniu danych literaturowych można stwierdzić, że zarówno prace teoretyczne, jak i eksperymentalne na temat wyjaśnienia mechanizmów retencji jonów przy wykorzystywaniu membran nanofiltracyjnych nie są jeszcze zadowalające i wymagają dalszych działań. Według danych literaturowych oraz własnych doświadczeń praktyczne zastosowanie modeli matematycznych dla nanofiltracji, szczególnie w zakresie prognozowania ilościowej retencji jonów z roztworów wieloskładnikowych soli nieorganicznych, jest problematyczne. Bardzo trudno jest opisać i zamodelować hydrodynamikę przepływów przez membrany, gdzie skala jest na poziomie niewiele większym niż wymiary atomów, a transport jonów odbywa się przez pory o wymiarach mniejszych lub równych nanometrowi.

Na podstawie uzyskanych wyników w trakcie prowadzenia badań w Zakładzie Ochrony Wód stwierdzono, iż najlepsze rezultaty rozdziału jonów dwuwartościowych od jednowartościowych uzyskano na membranie NF 45 firmy DowChemical Co. oraz TR 60 firmy Toray. Stopień rozdziału kationów na membranie NF 45 w solankach kopalnianych maleje w szeregu: $Ba^{2+} > Fe_{og} > Mn^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Na > K$.

Stwierdzono również, że zarówno stopień rozdziału kationów, jak i anionów wzrasta wraz ze stopniem hydratacji jonów i że przy niższym pH ~ 3 rozdział jonów Na, Mg i Ca jest lepszy o około 20%. Obniżenie pH roztworu soli nieorganicznych polepsza zarówno proces rozdziału jonów na membranach nanofiltracyjnych, jak również poprawia wydajność procesu. Szczegółowe wyniki potwierdzające powyższe wyniki zostały przedstawione w raporcie z realizacji projektu badawczego Nr 3 T09B 165 08.

Literatura

1. Conlon W.J., McClellan S.A.: Membrane softeningtreatment process comes of age, J.AWWA 11 (1989) 47.
2. Raman L.P., Cheryan M., Rajagopalan N.: Consider nanofiltration for membrane separations, Chem. Eng. Progr. 90 (3) (1994) 68-78.
3. Mulder M.: Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic, Dordrecht, 2nd edn., 1996.
4. Comstock D.L.: Desal-5 membrane for water softening, Desalination, Vol. 76 (1989), pp. 61-72.
5. Conlon W.J., McClellan S.A.: Membrane softening: A treatment process, Journal AWWA, Vol. 81 (1989), No. 11, pp. 47-51.
6. Conlon W.J., Horinburg C.D.: Waston B.M., Kiefer C.A., Membrane softening: The concept and its application to municipal water supply, Desalination, Vol. 78 (1990), pp. 157-176.
7. Duranceau S.J., Taylor J.T., Mulford L.A.; SOC removal in a membrane softening process, Journal of the American Water Works Association, Vol. 84 (1992), No 1, pp. 68-78.
8. Ericson P.: Nanofiltration extends the range of membrane filtration, Environmental Progress, Vol. 7-1 (1988), pp.58-62.
9. Schaep J.: Influence of ion size and charge in nanofiltration, Separation and Purification Technology, Vol. 14 (1998), pp. 155-162.
10. Yazhen Xu: Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strenth and solute type, Journal of Membrane Science, Vol. 158 (1999), pp. 93-104.
11. Bowen R.: Charakterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes, Journal of Membrane Science, Vol. 112 (1996), pp. 263-274.
12. Peeters J.M.M.: Characterization of nanofiltration membranes, Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1997.
13. Chaufer B., Rabiller-Baudry M., Guihard L., Daufin G.: Retention of ions in nanofiltration at various ionic strength, Desalination 104 (1996) 37-45.

14. Donnan F.G.: Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical–chemical physiology, Z.Phys. Chem. 17 (1911) 572-577.
15. Yaroshchuk A., Staude E.: Charged membranes for low pressure reverse osmosis properties and applications, Desalination 86 (1992) 115-123.
16. Schauer J., Kobayashi T.: Salt separation by charged membranes, Collect. Czech. Chem. Commun. 59 (1994) 1356-1364.

Abstract

From results obtained in investigations carried out in Department of Water Protection GIG Katowice for mechanism retention ions on nanfiltration membrane, state that best results of distribution bivalent ions from monovalent obtained on NF 45 DowChemical and TR 60 Toray. Retention cations on NF 45 in mine water present following: Ba^{2+} > Feog > Mn^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Na > K.

Retention cations and anions increases together from increases degree hydratation of ions and that at lower pH ~ 3 retention ions is high Na, Mg and Ca is better about 20%. Lowering pH of solution inorganic salts improves both process retention ions on nanofiltration membrane and also improves efficiency.

Detailed results confirming above results presented in final report from realization of researche project No 3 T09B 165 08.