



Politechnika Wrocławska

**WYDZIAŁ CHEMICZNY
ZAKŁAD INŻYNIERII CHEMICZNEJ**

PRACA DOKTORSKA

**SORPCJA MEMBRANOWA – NOWY ZINTEGROWANY
UKŁAD DO USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ Z WÓD**

ANNA WITEK

PROMOTOR: dr hab. inż. Andrzej Kołtuniewicz, prof. PWr

WROCŁAW 2006

*Praca została zrealizowana dzięki dofinansowaniu przez Komitet
Badań Naukowych – grant promotorski 3T09C 042 28*

Składam serdeczne podziękowania:

*Promotorowi dr hab. inż., Andrzejowi Kołtuniewiczowi, prof. PWr - za cenne
uwagi, pomoc w realizacji pracy i optymizm, który zawsze towarzyszył naszym
dyskusjom*

Rodzicom, Bratu, Tomaszowi - za to, że wspierali mnie moralnie i duchowo

Koleżankom i Kolegom - za miłą atmosferę w pracy

1. WSTĘP.....	1
2. CEL PRACY.....	2
3. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	4
3.1 ZANIECZYSZCZENIA WODY.....	4
3.2 METALE CIĘŻKIE	6
3.3 FENOLE	12
3.4 MEMBRANOWE TECHNIKI SEPARACJI.....	14
3.5 KONTAKTORY MEMBRANOWE	22
3.6 SORPCJA	27
3.7 SORPCJA MEMBRANOWA	38
3.8 SEPARACJA MICELARNA WSPOMAGANA MEMBRANĄ.....	41
4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	45
4.1 ZAKRES PRACY.....	45
4.2 METODYKA DOŚWIADCZALNA.....	46
4.2.1 Wyznaczanie parametrów równowagowych i kinetycznych procesu sorpcji.....	46
4.2.2 Badanie równowagi i kinetyki separacji micelarnej.....	47
4.2.3 Stosowane układy membranowe	48
4.3 ODCZYNNIKI, METODY ANALITYCZNE	64
5. WYNIKI.....	69
5.1 WYNIKI BADAŃ WSTĘPNYCH	69
5.1.1 Wyniki badań równowagi i kinetyki procesu sorpcji	69
5.1.2 Wyniki badań równowagi i kinetyki procesu separacji micelarnej.....	79
5.2 DOŚWIADCZENIA W UKŁADACH ZINTEGROWANYCH	86
5.2.1 Układ jednokierunkowy	86
5.2.2 Układ krzyżowo-prądowy	91
5.2.3 Układ kapilarnych membran zanurzonych	103
5.2.4 Układ kontaktorowy.....	107
5.3 PORÓWNANIE EFEKTYWNOŚCI WYBRANYCH PROCESÓW MEMBRANOWYCH	116
6. PODSUMOWANIE	122
7. WNIOSKI	125
8. NOMENKLATURA.....	126
9. LITERATURA	129

1. WSTĘP

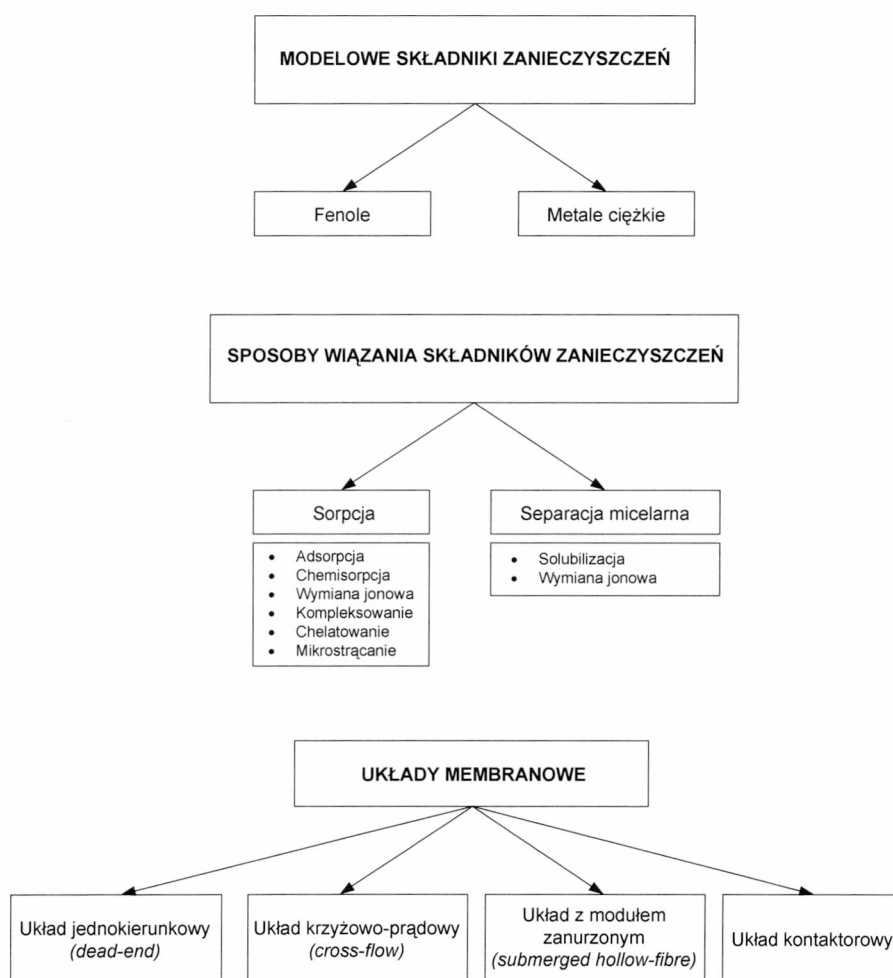
Znacznie zaostrome w ostatnich latach limity stężeń zanieczyszczeń w wodach wymusiły konieczność poszukiwania nowych technik usuwania szkodliwych związków z wód. Istnieje wiele procesów separacyjnych, które można stosować do usuwania toksycznych substancji z wód. Jednak ich podstawowym problemem jest dylemat między wyborem dużej wydajności a skutecznością separacji. Z reguły procesy wydajne są mało selektywne natomiast wysoce selektywne cechują się niską wydajnością i są drogie.

W ostatnich latach, jednymi z najszybciej rozwijających się technik są techniki membranowe. Dzięki nim możliwa jest separacja na poziomie molekularnym lub jonowym. Zaletą technik membranowych jest również możliwość łączenia z innymi procesami poprawiającymi separację toksycznych składników z wody.

Jednym z możliwych rozwiązań układów hybrydowych jest integracja procesów fizykochemicznych (sorpcja, separacja micelarna) z technikami membranowymi. Zbadanie skuteczności i efektywności wybranych układów zintegrowanych było przedmiotem tej pracy. W układach tych membrana umożliwiała zatrzymanie sorbentu czy miceli, a te z kolei oddzielały z roztworów wybrane substancje (metale ciężkie, fenole) z dużą skutecznością i wydajnością.

2. CEL PRACY

Celem rozprawy było opracowanie nowej wysokowydajnej i skutecznej metody usuwania wybranych składników zanieczyszczeń z wód. Połączenie wysokiej wydajności ze skutecznością separacji pozwala na redukcję kosztów procesu. Zastosowanie konwencjonalnych procesów do usuwania z wody rozpuszczonych składników stwarza zwykle alternatywę uzyskania albo dużej wydajności albo wysokiej skuteczności separacji.



Rys. 2.1 Elementy nowej wysokowydajnej i skutecznej metody usuwania wybranych składników zanieczyszczeń z wód

Koncepcja taniej metody separacji polegała na zintegrowaniu wysokowydajnych procesów membranowych, jak mikrofiltracja czy ultrafiltracja, z procesami wiązania cząsteczek rozpuszczonych składników zanieczyszczeń z większymi agregatami, drogą sorpcji lub separacji micelarnej (Rys. 2.1). W takim wypadku membrany muszą

zatrzymywać jedynie sproszkowane sorbenty albo agregaty micelarne, a nie cząsteczki składników zanieczyszczeń.

Dalsze obniżenie kosztów separacji, w przypadku sorpcji membranowej, można uzyskać przez zastosowanie tanich sorbentów pochodzących z materiałów odpadowych, które porównano z wybranymi sorbentami konwencjonalnymi.

Istotnym elementem badań było określenie parametrów równowagowych i kinetycznych procesów sorpcji i separacji micelarnej, a następnie kinetyki odpowiedniego procesu zintegrowanego z membraną. Kinetyka procesu zintegrowanego, w każdym przypadku, zależy nie tylko od szybkości sorpcji czy solubilizacji, ale także od czasu przebywania sorbentu lub miceli na membranach. Dlatego ważnymi czynnikami wpływającym na transport masy w procesie zintegrowanym są warunki hydrodynamiczne w module membranowym. W tym celu należy określić odpowiednie współczynniki wnikania masy po obu stronach membrany oraz szybkość dyfuzji w samej membranie. W pracy rozpatrzono możliwość zastosowania czterech układów membranowych takich, jak układ zamknięty (*dead-end*), układ krzyżowo-prądowy, układ z modulem zanurzonym (*submerged hollow-fibre*), oraz układ przeciwproudowy w kontaktorze membranowym. Jako modelowe składniki zanieczyszczeń wybrano p-krezol oraz jony chromu Cr^{+3} .

Głównym elementem nowości tej pracy było zaproponowanie kontaktora membranowego zintegrowanego z solubilizacją micelną. Koszty procesów kontaktorowych są znacznie niższe w porównaniu z konwencjonalnymi procesami membranowymi, ponieważ przez membranę dyfunduje jedynie wybrany składnik zanieczyszczeń, a nie cały strumień rozpuszczalnika (wody). W pracy przedstawiono uproszczoną analizę kosztów procesu dla każdego z wymienionych układów.

3. CZĘŚĆ LITERATUROWA

3.1 ZANIECZYSZCZENIA WODY

Zanieczyszczeniem środowiska przyrodniczego nazywamy stan środowiska wynikający z wprowadzenia do powietrza, wody lub gruntu, albo nagromadzenia się na powierzchni ziemi substancji stałych, ciekłych, gazowych lub energii, w takich ilościach lub w takim składzie, że może to niekorzystnie wpływać na zdrowie człowieka, przyrodę ożywioną, klimat, glebę, wodę lub powodować inne niekorzystne zmiany (np. korozję materiałów).

Zanieczyszczenia środowiska mogą być spowodowane przez źródła:

- naturalne (np. wybuchy wulkanów),
- antropogeniczne (będące wynikiem działalności człowieka), w wyniku niezamierzonej, lecz systematycznej antropopresji, polegającej na emisji ciągłej czynników degradujących środowisko lub też jako następstwo awarii będącej przyczyną nagłego uwolnienia zanieczyszczeń.

Intensywny rozwój przemysłu i urbanizacja w drugiej połowie XX wieku zmieniły zakres przestrzenny zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego z lokalnego (np. występowanie smogu), poprzez regionalny (np. zanieczyszczenie Renu, basenu Morza Śródziemnego) aż do globalnego (np. zakwaszenie środowiska, zanik warstwy ozonowej w atmosferze lub zanieczyszczenia oceanów). Według ekspertów UNESCO obecnie najgroźniejszymi czynnikami zanieczyszczającymi są tlenki: węgla, siarki i azotu (powodujące zakwaszanie środowiska), związki fosforu (powodujące eutrofizację wód), metale ciężkie (ulegające bioakumulacji), ropa naftowa i jej pochodne, DDT i inne pestycydy oraz promieniowanie.

W ciągu całej historii ludzkości wytworzono około 6 milionów związków chemicznych. Obecnie produkowanych jest ponad 500 tysięcy (z czego większość to związki organiczne), ponad 40 tysięcy niebezpiecznych i 12 tysięcy toksycznych związków chemicznych. Setki tysięcy nowych substancji syntezowanych jest każdego roku. Chociaż zanieczyszczenie środowiska nie jest pożądane, jest ono nieuniknionym elementem aktywności gospodarczej społeczeństw zależnym od zdobyczy techniki.

Główne czynniki odpowiedzialne za skażenie środowiska mogą być wyrażone iloczynem liczebności populacji, obfitości dóbr i technologii (Meadows, 1992):

$\text{Wpływ na środowisko} = \text{populacja} \cdot \text{obfitość dóbr} \cdot \text{technologie}$

Woda stanowi jeden z podstawowych elementów kształtujących środowisko życia i warunkujących działalność człowieka. Jest ona zarówno artykułem pierwszej potrzeby, jak i środkiem utrzymania higieny, surowcem i środkiem produkcji przemysłowej, rolniczej, służy do celów transportu i wypoczynku.

W środowisku wodnym zanieczyszczenia występują głównie w wodach powierzchniowych, lecz coraz częściej stwierdza się ich obecność w wodach podziemnych. Ich obecność zakłóca równowagę biologiczną i hamuje procesy samooczyszczania się wód.

Źródłem zanieczyszczeń mogą być odpady stałe, ciekłe lub gazowe, odprowadzane do środowiska wodnego pośrednio (np. zanieczyszczeń postaci opadów) lub bezpośrednio.

Źródła zanieczyszczeń wody mogą być:

- autochtoniczne (pochodzenia naturalnego, związane z rozwojem i obumieraniem wodnych organizmów, wypłukiwaniem substancji ze skał i gleb),
- alochtoniczne (antropogeniczne, głównie ścieki komunalne (detergenty, organizmy chorobotwórcze) i przemysłowe (sole metali ciężkich, związki azotu i siarki)), zanieczyszczenia pochodzące z rolnictwa (nawozy, środki ochrony roślin), transportu wodnego i lądowego (ołów, tlenki azotu, węglowodory), depozycja zanieczyszczeń powietrza.

Obecnie zanieczyszczenia wód dzieli się zasadniczo na dwie grupy:

- zanieczyszczenia organiczne: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy (insektycydy, herbicydy, fungicydy), substancje powierzchniowo czynne, chlorowcopochodne, estry, alkohole, glikole, fenole, aminy alifatyczne i aromatyczne, barwniki oraz metabolity organizmów wodnych,
- zanieczyszczenia nieorganiczne: sole (azotany, siarczany, fosforany, chlorki), metale ciężkie i substancje promieniotwórcze.

3.2 METALE CIĘŻKIE

Pierwsza definicja terminu „metale ciężkie” zaproponowana została w 1936 roku przez Bjerrum’a i opierała się na założeniu, że wszystkie metale ciężkie to te, które charakteryzują się gęstością przekraczającą 7 g/cm^3 . Przez kolejne lata definicja ta modyfikowana była przez różnych autorów. Istnieje około 40 różnych definicji, które podzielić można na 5 grup, opierających się na: gęstości (od powyżej 3.5 do powyżej 7 g/cm^3), masie atomowej (np. masa atomowa większa od masy sodu), liczbie atomowej (większa od 20 lub pomiędzy 21- skand a 92- uran), właściwościach chemicznych (np. reagowanie z kwasami tłuszczowymi i tworzenie z nimi soli) i toksyczności [113]. Jednak nadal jest to termin, dla którego nie istnieje jednoznaczna definicja.

W pracy terminem „metale ciężkie” będą określane metale uznawane za toksyczne, które można podzielić na dwie grupy:

- bezwzględnie toksyczne: Hg, Cd, Pb,
- pierwiastki śladowe niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów a jednocześnie toksyczne w wyższych stężeniach: Cu, Cr, Ni, Zn.

Występowanie metali ciężkich w środowisku wynika zarówno z biogeochemicznego obiegu pierwiastków (naturalne procesy zachodzące w przyrodzie), jak i ze źródeł antropogenicznych (Tabela 3.2.1). Stanowią one łącznie mniej niż 1% skał skorupy ziemskiej, pod względem geologicznym zaliczane są do pierwiastków śladowych. Wiele z nich stosowanych jest w elektronice, nowoczesnych technologiach czy narzędziach i urządzeniach codziennego użytku. W związku z tym trafiają do środowiska ze źródeł antropogenicznych.

Tabela 3.2.1 Źródła metali ciężkich

Źródła naturalne	Źródła antropogeniczne
Wietrzenie skał	Górnictwo rud metali
Erupcja wulkanów	Przemysł metalurgiczny
Parowanie oceanów	Materiały rolnicze
Pożary lasów	Spalanie paliw kopalnych
Procesy glebotwórcze	Elektronika
	Składowanie odpadów
	Przemysł chemiczny
	Farbiarstwo, garbarstwo

Wpływ metali ciężkich na organizmy żywe zależy od ich stężenia. Wysokie koncentracje prowadzić mogą do zaburzeń procesów fizjologicznych, niskie stężeniach wywoływać mogą niepożądane zmiany na skutek akumulacji. Metale bardzo łatwo akumulują się w organizmach żywych, dlatego istniejące normy zastrzegają dopuszczalne stężenia metali ciężkich w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi oraz w wodzie pitnej [257] (Tabela 3.2.2).

Tabela 3.2.2 Limity dopuszczalnych stężeń wybranych jonów metali ciężkich wg polskiego prawa

Metal	Wody powierzchniowe	Woda przeznaczona do spożycia przez ludzi [mg/l] [314]	Woda w kąpieliskach [mg/] [313]	Wody mineralne, źródłane, stołowe [mg/l] [315]
	wykorzystywane do zaopatrzenia			
	ludności w wodę przeznaczoną			
	do spożycia [mg/l] Klasa 1, 2, 3 [312]			
Chrom ogólny	0.05	0.05	Cr ⁺³ – 0.1 Cr ⁺⁶ – 0.03	0.01
Cynk	3, 5, 5	-	-	1.0
Kadm	0.005	0.003	0.03	0.003
Miedź	0.05	2.0	-	1.0
Nikiel	0.05, 0.05, 0.2	0.02	-	0.02
Ołów	0.05	0.01	0.05	0.01
Rtęć	0.001	0.001	0.005	0.001

Niektóre metale ciężkie są niezbędnym składnikiem, koniecznym do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, wchodzi w skład enzymów i koenzymów, sterują procesami metabolicznymi, regulują ponadto równowagę jonową i utrzymują pobudliwość nerwowo-mięśniową. Występują one w ilościach śladowych, lecz jednocześnie niezbędnych do prawidłowego rozwoju, w wyższych stężeniach są one toksyczne dla żywych organizmów. Przykładami takich metali są: miedź, cynk, chrom, mangan, molibden, kobalt. Istnieją też metale ciężkie, bezwzględnie toksyczne, które nie biorą udziału w procesach życiowych, do takich metali zalicza się kadm, ołów i rtęć. Metale te mają największą zdolność do akumulacji, łatwo absorbują się z powietrza, z przewodu pokarmowego, łatwo przechodzą przez łożysko, barierę krew-mózg [55], łatwo wiążą się z makrocząsteczkami (białka) [68] oraz uszkodzają strukturę DNA [250]. Ich obecność w organizmie wiąże się z efektem mutagennym, embriotoksycznym, teratogennym i karcinogennym [55]. Wpływ metali ciężkich na zdrowie człowieka zawiera Tabela 3.2.3.

Tabela 3.2.3 Toksyczność wybranych metali ciężkich

Metal	Toksyczność
kadm	- ma powinowactwo do biologicznych struktur zawierających grupy tiolowe [68], zaburza metabolizm węglowodanów, lipidów, wpływa też na metabolizm biopierwiastków [55] - akumulowany jest głównie w nerkach i wątrobie, powodując ich dysfunkcję - jest tam wiązany przez metalotioneinę, niskocząsteczkowe białko [250] - szczególnie łatwo wchłaniany, głównie z układu pokarmowego (1-12%) i oddechowego (15-50%) [204], oraz stosunkowo długo zatrzymywany w organizmie (okres jego połowicznego półtrwania wynosi 10-30 lat) - powoduje zakłócenia w przemianach witamin- głównie witaminy D i B₁ [39] - indukuje przerywanie łańcuchów DNA i aberracje chromosomowe [149] - jest on umieszczony przez IARC (<i>International Agency for Research on Cancer</i>) na liście związków rakotwórczych
ołów	- zaburza syntezę hemu, skraca czas życia krwinek czerwonych, co powoduje anemię, zakłóca gospodarkę enzymatyczną organizmu - narządami najbardziej narażonymi na działanie ołowiu są przede wszystkim układy: sercowo-naczyniowy, nerwowy, oddechowy, nerki i wątroba [55] - jest zdolny formować kompleksy z grupami fosforanowymi nukleotydów i kwasów nukleinowych oraz katalizować nieenzymatyczną hydrolizę trifosforanów nukleotydów - IARC umieścił ołów na liście prawdopodobnych kancerogenów (jednak do tej pory nie udowodniono jego rakotwórczego działania) [309]
rtęć	- działanie rtęci jest trwałe, ponieważ związki rtęci łączy się z białkami, denaturując je [64] - blokuje przepuszczalność błon komórkowych, ma duże powinowactwo do grup tiolowych, karboksylowych i aminowych aminokwasów, co wiąże się z blokowaniem biochemicznych funkcji tych związków [342] - powoduje uszkodzenie nerek, nadciśnienie, deformacje kości, zmiany nowotworowe - rtęć i jej związki łatwo przenikają przez łożysko, stanowią więc duże zagrożenie dla płodu - kumuluje się głównie w nerkach, gdzie jest kompleksowana przez metalotioneinę [342]
miedź	- nadmiar miedzi w organizmie wywołuje uszkodzenia wątroby (tu występuje największa kumulacja tego pierwiastka), nerek, tkanki mózgowej - zatrucia ostre (np. siarczanem miedzi II) powodują uszkodzenie wątroby, skurcze jelit, przy przewlekłym zatruciu może dojść do niedokrwistości i żółtaczki hemolitycznej, chronicznego uszkodzenia płuc
chrom	- związki chromu (VI) są bardziej toksyczne od związków chromu (III). Te pierwsze występujące w powietrzu w wysokich stężeniach mogą powodować podrażnienie nosa (częste krwawienia), płuc, żołądka i jelit - narażenie na chrom w pokarmie może powodować chorobę wrzodową żołądka, uszkodzenia wątroby i nerek, pierwiastek ten może prowadzić do zaburzeń płodności i ciąży, tworzy kompleksy z białkami skóry i błon śluzowych, powodując powstawanie wrzodów, tzw. dziur chromowych. - Cr(VI) łatwo przenika przez błony komórkowe, w komórkach jest redukowany do Cr(III) i to właśnie chrom na +3 stopniu utlenienia jest końcowym karcinogenem, gdyż wiąże się z różnymi cząsteczkami (np. DNA) - Cr(VI) został uznany za jeden z najgroźniejszych czynników rakotwórczych [342]

Wysoka szkodliwość metali ciężkich oraz ich migracja i kumulacja w łańcuchu pokarmowym, wymagają poszukiwania sposobów ich usuwania ze ścieków i wód, często w połączeniu z odzyskiem wartościowych czy rzadkich metali. Konwencjonalne metody stosowane są przede wszystkim do usuwania metali z wód o wysokim stężeniu. Jednak nie nadają się one do oczyszczania dużej ilości wód o niskim stężeniu metali. Ponadto są drogie, wymagają zużycia dużej ilości energii i odczynników, powodują powstawanie dużej ilości zanieczyszczeń wtórnych (Tabela 3.2.4) [381].

Tabela 3.2.4 Tradycyjne metody usuwania metali ciężkich z wód

Metoda	Wady	Zalety
Chemiczne wytrącanie i filtracja	- dla wysokich stężeń metali - trudna separacja - powstawanie dużej ilości osadów	- metoda prosta i tania
Chemiczne utlenianie lub redukcja	- wymaga stosowania chemikaliów - w systemach biologicznych (długotrwałe procesy)	- mineralizacja
Procesy elektrochemiczne	- dla wysokich stężeń metali - drogie	- odzysk metali
Wymiana jonowa	- drogie kolumny - duże ilości odczynników	- efektywne - możliwość odzysku metali

Najpopularniejszą metodą usuwania metali ciężkich ze ścieków jest strącanie w postaci wodorotlenków oraz oddzielanie ich przez filtrację czy osadzanie [21, 78, 219, 350]. Metoda ta jednak ma pewne ograniczenia, jak: temperatura procesu, odczyn, zawartość substancji organicznych i nieorganicznych w ściekach. Problemem jest też zagospodarowanie osadów, które są mocno uwodnione i mają dużą objętość. Zmodyfikowaną metodą strącania jest wytrącanie metali w postaci siarczków, w obecności związków kompleksujących. Wymaga ona jednak dużego zużycia reagentów.

Metodą wymiany jonowej usuwa się ze ścieków między innymi chrom, miedź, ołów, nikiel [97]. Wymieniaczami jonowymi mogą być zarówno naturalne minerały [170], np. zeolity, jak i syntetyczne produkty, takie jak polimery [206]. Jest to jednak metoda droga, wymagająca dużej ilości odczynników do regeneracji wymieniaczy jonowych.

Do usuwania metali ciężkich stosowana jest także metoda odparowania (destylacji). Pozwala ona usuwać metale z zanieczyszczonych ścieków, np. z przemysłu elektrochemicznego. Jest to jednak metoda droga, mało selektywna i wymagająca wstępnego oczyszczania ścieków na jonitach lub węglu aktywnym.

Jedną z metod usuwania jonów metali jest sorpcja na różnych sorbentach. Jednak powszechnie stosowane sorbenty są również drogie, np. węgiel aktywny. [83, 406]. Dlatego poszukuje się nowych materiałów (np. pochodzenia biologicznego, materiałów bezużytecznych, materiałów selektywnych), których użycie byłoby opłacalne z ekonomicznego punktu widzenia, a które można by było stosować do oczyszczania dużych zbiorników wodnych zawierających najczęściej bardzo rozcieńczone składniki.

Ekonomicznie uzasadnioną alternatywę dla fizyko-chemicznych procesów separacyjnych stanowią metody biotechnologiczne, wykorzystujące naturalną zdolność biomasy do wiązania metali ciężkich z roztworów wodnych (biosorpcja i bioakumulacja). [381-382]. Jest to przyszłościowe rozwiązanie np. do oczyszczania ścieków galwanizerskich [44].

Do usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków, na skalę przemysłową, stosuje się techniki membranowe: odwróconą osmozę, nanofiltrację, ultrafiltrację, dializę, elektrodializę oraz pertrację (Tabela 3.2.5). Główną korzyścią wynikającą ze stosowania technik membranowych jest, nie tylko możliwość całkowitego usunięcia zanieczyszczeń na membranach, ale również ich odzysk i zawrót do obiegu technologicznego. Łączenie technik membranowych z innymi procesami chemicznymi lub fizykochemicznymi (procesy hybrydowe) charakteryzuje się niższymi kosztami eksploatacyjnymi i inwestycyjnymi a niejednokrotnie i wyższą skutecznością [56].

Tabela 3.2.5 Wybrane przykłady stosowanych procesów membranowych do oczyszczania wód z jonów metali

Technika membranowa	Zastosowanie
Odwrócona osmoza	- w oczyszczaniu ścieków z przemysłu galwanotechnicznego, pozwala na odzysk metali (Cu, Cr, Cd, Ni, Pb, Ag), które w postaci zatężonego roztworu zawracane są jako uzupełnienie kąpieli galwanizerskiej - do oczyszczania ścieków zawierających nikiel, miedź i cynk [364] - do oczyszczania ścieków włókienniczych, otrzymując wysokie współczynniki retencji [56] - w fotografii do odzysku srebra oraz do separacji jonów dwu- i sześciowartościowych. [278] lub dwu- i jednowartościowych [365]
Dializa	- dializa klasyczna, dializa dyfuzyjna i dializa Donnana mogą być stosowane do usuwania metali ciężkich z wód - dializa znalazła zastosowanie w odzysku niklu i kwasu chromowego z wód płuczających po galwanizacji
Elektrodializa	- do oczyszczania wód popłucznych i ścieków z zakładów galwanizerskich [199], zawierających jony metali takich jak: Au, Pt, Ni, Cu, Cd, Zn, Ag - do oczyszczania roztworów pogalwanicznych zawierających chrom [56], w procesie stosowane mogą być różne modyfikowane membrany [19, 62]
Pertrakcja	- do odzysku metali ze ścieków przemysłowych [137, 190] - przy usuwaniu soli miedzi ze ścieków po płukaniu miedzianych lub miedziowanych wyrobów, w przemyśle metalurgicznym a także przy odzysku uranu [212]
Procesy hybrydowe	- strącanie chemiczne z ultrafiltracją znalazło zastosowanie w oczyszczaniu ścieków z chromu - kompleksowanie-ultrafiltracja [16, 43, 57, 73, 178, 211, 254, 263-5, 306, 307, 354, 376] np. przy usuwaniu ciekłych odpadów promieniotwórczych - utlenianie i mikrofiltracja do usuwania jonów żelaza i manganu z wód [117] - odwrócona osmoza z ultrafiltracją i sorpcją do usuwania kobaltu [211] - mikrofiltracja z adsorpcją i flotacją [245] - wymiana jonowa i elektrodializa w celu oczyszczania ścieków galwanicznych z jonów niklu. [348] - separacja z udziałem selektywnej sorpcji (MAAS – ang. <i>membrane assisted affinity separation</i>), na którą składa się zarówno połączenie pertrakcji z dializą, jak i adsorpcji z filtracją

3.3 FENOLE

Fenole, są to aromatyczne związki, których grupa funkcyjna (grupa wodorotlenowa) związana jest bezpośrednio z atomem węgla pierścienia benzoesowego. W zależności od liczby grup wodorotlenowych wyróżnia się fenole jedno-, dwu- trójwodorotlenowe. Są cieczami lub ciałami stałymi o niższych temperaturach wrzenia lub topnienia, w porównaniu z alkoholami o podobnej masie cząsteczkowej. Fenole słabo rozpuszczają się w wodzie. Są substancjami bezbarwnymi. Łatwo ulegają utlenieniu. W porównaniu do alkoholi charakteryzują się zwiększoną kwasowością. Najprostszym fenolem jest hydroksybenzen (zwyczajowo fenol) [239, 260].

Fenole dostają się do wód powierzchniowych ze ściekami miejskimi oraz ze ściekami z różnych gałęzi przemysłu: petrochemicznego, chemicznego, farmaceutycznego, drzewnego, papierniczego, z rafinerii ropy, koksowni, zakładów produkujących farby, barwniki, tworzywa sztuczne, środki wybuchowe, pestycydy itp. [110]. Liczba fabryk odprowadzających ścieki zawierające fenole jest długa, a normy dotyczące ich maksymalnego dopuszczalnego stężenia w wodzie są surowe. Dopuszczalne stężenie fenoli w wodzie przeznaczonej do picia wynosi 0,5 µg/l, zaś w kąpieliskach 0,005 mg/l [311]. Zaostrzenia te wynikają z faktu, że fenole są związkami silnie trującymi, wywołującymi toksyczność ogólną w całym organizmie. Powodują one denaturację białek komórkowych. W wyniku kontaktu fenoli ze skórą powstają zaczerwienienia, oparzenia, może nawet dojść do martwicy tkanek podskórnych. Fenole działają silnie żrąco na błony śluzowe. Wykazują działanie narkotyczne na ośrodkowy układ nerwowy, wywołując bóle i zawroty głowy, silne osłabienie mięśni, obniżenie temperatury ciała, spadek ciśnienia krwi, niemierny i przyspieszony oddech. Fenole powodują też zwyrodnienia w miększu nerek i serca. W wyniku porażenia ośrodka oddechowego dochodzi do śmierci [342]. Fenole stanowią zagrożenie nie tylko dla ludzi, lecz również dla organizmów wodnych. Granica śmiertelności dla szczupaków wynosi 5 mg/dm³, zaś dla okoni 5-10 mg/dm³.

Do oczyszczania wody z fenoli stosuje się metody, które można podzielić na: chemiczne, fizyko-chemiczne, biologiczne (Tabela 3.3.1).

Tabela 3.3.1 Metody usuwania fenoli z wody

Metody	Przykłady	Charakterystyka
Chemiczne	Utlenianie chlorem	- wadą tych metod, jest stosowanie chemikaliów i powstawanie znacznych ilości odpadów - skuteczne przy dużych dawkach chloru i długim czasie kontaktu z wodą (kilka godzin)
	Ozonowanie	- powstają produkty trudne do zidentyfikowania, dlatego po tym procesie wodę trzeba oczyszczać na węglu aktywnym, - zaletą ozonowania jest duża efektywność i krótki czas kontaktu ze ściekami, ok. 15-20 min [136]
	Utlenianie dwutlenkiem chloru, nadtlenkiem wodoru	- dla ścieków najbardziej stężonych preferowany jest nadtlenek wodoru, zaś utlenianie dwutlenkiem chloru korzystne jest dla dowolnego stężenia fenoli w ściekach [44]
Fizykochemiczne	Adsorpcja	- wadą metod fizyko-chemicznych jest to, że są to metody drogie, wymagające specjalnej aparatury i odpowiednio przeszkolonej kadry - przeprowadzać ją można na węglu aktywnym (drogim sorbencie), czy na półkoksie z węgla brunatnego - wadą sorpcji na węglu aktywnym jest również konieczność dezynfekcji wody po procesie [207] - jest jednym z bardziej ekonomicznych i efektywnych procesów oczyszczania cieczy [390]
	Wymiana jonowa	- w Polsce stosowana jest wyłącznie do oczyszczania wód przemysłowych - procesu istotny jest czas kontaktu wody z jonitem (zalecany 10-15 minut) oraz masa cząsteczkowa usuwanego związku organicznego - im większa, tym lepszy stopień usunięcia [207] - w Polsce opatentowano sposób oczyszczania ścieków fenolowych przez wymianę jonową na anionicie Amberlite XAD-4 [136]
	Ekstrakcja	- jest najbardziej ekonomicznym procesem
Biologiczne	Złoża biologiczne	- problemem podczas stosowania metod biologicznych jest dopasowanie parametrów ścieku do parametrów procesu biodegradacji - określenie odpowiedniego pH, odpowiedniej temperatury, maksymalnego stężenia związków szkodliwych dla mikroorganizmów itd. - dodatkowymi wadami są: znaczne zapotrzebowanie powierzchni i konieczność prowadzenia procesu w sposób ciągły - zaletą metody biologicznej jest możliwość oczyszczania ścieków przemysłowych łącznie z sanitarnymi - biologiczne oczyszczanie ścieków skuteczne jest przy niskich stężeniach fenoli, gdy ich odzysk jest nieopłacalny - mikroorganizmami stosowanymi do usuwania fenoli ze ścieków są m.in.: <i>Achromobacter cruciviae</i> , <i>Pseudomonas putida</i> , <i>Trichosporon cutaneum</i> , <i>Rhodotrorula glutinis</i> . [15, 140, 189]

3.4 MEMBRANOWE TECHNIKI SEPARACJI

Substancje tworzące roztwór lub układ koloidalny rozdzielić można stosując odpowiednie metody separacji. Zestawienie tych metod, oparte o różnice właściwości fizycznych i chemicznych rozdzielanych substancji zamieszczono w tabeli (Tabela 3.4.1). Najważniejsze efekty możliwe do osiągnięcia przez zastosowanie procesów separacji, to:

- zateżanie, czyli usuwanie rozpuszczalnika (wody) z roztworu rozcieńczonego,
- oczyszczanie, czyli usuwanie zanieczyszczeń z wody,
- frakcjonowanie, czyli rozdzielanie substancji w mieszaninie lub roztworze na dwa lub więcej składników.

Przy wyborze odpowiedniej metody separacji należy brać pod uwagę dwa zasadnicze czynniki: separacja musi być możliwa technicznie, a koszty procesu nie powinny przekraczać opłacalności przedsięwzięcia w danych warunkach [56].

Tabela 3.4.1 Podział procesów separacji według parametrów cząsteczek [56]

Parametry	Proces separacji
Wielkość cząsteczki rozdzielanej	Filtracja, nanofiltracja, odwrócona osmoza, dializa, separacja gazów, chromatografia żelowa
Ciśnienie (prężność) pary	Destylacja, destylacja membranowa
Temperatura krzepnięcia	Krystalizacja
Powinowactwo między cząsteczką separowaną a materiałem membrany	Ekstrakcja, adsorpcja, absorpcja, separacja gazów, perwaporacja, chromatografia
Ładunek elektryczny	Wymiana jonowa, elektrodializa, elektroforeza
Gęstość	Wirowanie
Łatwość tworzenia wiązań chemicznych i międzycząsteczkowych	Kompleksowanie, membrany ciekłe

Klasyczne metody separacyjne stosowane w oczyszczaniu ścieków przemysłowych są niskowydajne dla układów rozcieńczonych, charakteryzują się wysokim zużyciem energii oraz wytwarzają wtórne zanieczyszczenia. Jedną z powszechnie wykorzystywanych metod usuwania zanieczyszczeń z rozcieńczonych roztworów jest adsorpcja – jednak jej główną wadą są wysokie koszty sorbentów. W związku z tym istnieje konieczność opracowywania nowych metod rozdziału, które byłyby jednocześnie wydajne i selektywne.

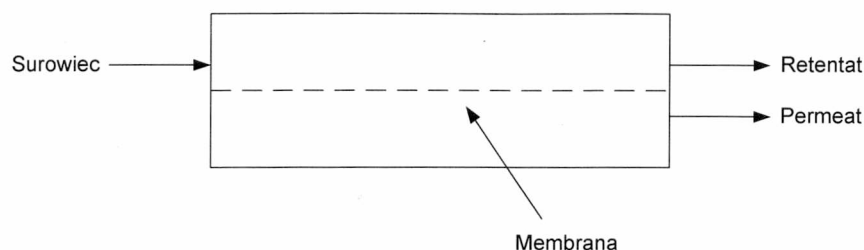
Procesy membranowe należą do najnowszych metod separacyjnych. Membranę zdefiniować można jako przegrodę między dwoma fazami. Bardziej szczegółowa definicja opisuje membranę, jako ciekłą przegrodę międzyfazową, która zapewnia przenikanie (permeację) cząstek przy kontakcie z nią [38]. Inna z kolei definicja może opisywać

membranę jako obiekt, który powoduje segregowanie cząstek, biorąc pod uwagę ich wybrane właściwości, takie jak: wielkość, ładunek, polarność, ruchliwość, posiadanie określonych grup funkcyjnych itp. Według zaleceń Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) z 1996 r. membranę należy definiować jako płaski obiekt przestrzenny, przez który może następować transport masy pod wpływem różnych sił napędowych. Według opinii niektórych badaczy membranę należy definiować przez to „jak działa, a nie czym jest” [202].

Głównym kryterium, według którego procesy membranowe można klasyfikować, jest siła napędowa, którą jest m.in. różnica stężeń, różnica ciśnień, różnica potencjałów elektrycznych lub różnica temperatur [202]. W większości procesów membranowych siłą napędową jest różnica ciśnień, stężeń lub temperatury po obu stronach membrany, a tym samym można stwierdzić, że w bardziej ogólnym pojęciu, transport cząstek przez membranę zachodzi na skutek różnicy potencjałów chemicznych pomiędzy obiema stronami membrany. Innym rodzajem siły napędowej jest różnica potencjałów elektrycznych po obu stronach membrany, przy czym w przypadku tym transport dotyczy wyłącznie jonów i innych cząstek posiadających ładunek elektryczny. W Tabeli 3.4.2 przedstawiony został podział procesów membranowych, w którym kryterium jest ich siła napędowa.

Tabela 3.4.2 Klasyfikacja procesów membranowych

Procesy	Przykłady
Chemiczne	Membrany ciekłe Transport ułatwiony
Elektryczne	Elektrodializa
Ciśnieniowe	Mikrofiltracja Ultrafiltracja Nanofiltracja Odwrócona osmoza Separacja gazów
Dyfuzyjne	Perwaporacja Perstrakcja Dializa Ekstrakcja membranowa Absorpcja membranowa
Cieplne	Destylacja membranowa



Rys. 3.4.1 Schemat ogólny ciśnieniowych procesów membranowych

Rozdział składników na membranie prowadzi do powstania dwóch strumieni (Rys. 3.4.1): retentatu, czyli koncentratu, a także strumienia permeatu, przy czym oczekiwanym produktem może być zarówno retentat, jak i permeat, w zależności czy prowadzony proces miał na celu zateżnienie określonych składników, czy też ich usuwanie z roztworu. Również oba strumienie mogą być produktami przeprowadzanego procesu. Podział technik ciśnieniowych opiera się na wielkości separowanych cząstek. Wiąże się z tym również wielkość przykładanej siły napędowej procesu, tj. ciśnienia.

Ultrafiltracja (ang. *ultrafiltration* – UF), to taka technika membranowa, w której wymiary zatrzymywanych cząstek mieszczą się w granicach od 2 do 100 nm. Cut-off membran ultrafiltracyjnych może się wahać od 1 do 100 kDa. Wielkość porów tych membran wynosić może od 1 do 50, a nawet 100 nm. Membrany do ultrafiltracji są membranami asymetrycznymi, a sam mechanizm separacji ma charakter sitowy. Podobnie jak w przypadku odwróconej osmozy i nanofiltracji, również w ultrafiltracji można spotkać się z różnymi zakresami stosowanych ciśnień transmembranowych. Mogą one wahać się między 0.05 a 0.2 MPa, jak również między 0.1 a 1 MPa, choć czasami stosuje się wyższe ciśnienia dochodzące do 3 MPa [56,202].

Membrany UF wykonane są najczęściej z polisulfonu, poliakrylonitrylu, poli(chlorku winylu), poli(fluorkuwinylidenu), poli(eterosulfonu), pochodnych celulozy, poliimidu, poliamidów alifatycznych i innych polimerów, często modyfikowanych chemicznie lub fizycznie. Stosowane są także membrany ceramiczne, przy czym są to membrany kompozytowe, tj. składają się z ceramicznego suportu (warstwy podporowej) i warstwy aktywnej posiadającej własności separacyjne. Membrany ultrafiltracyjne mogą być również stosowane jako suport membran kompozytowych stosowanych w innych technikach membranowych (odwrócona osmoza, perwaporacja, separacja gazów).

Ultrafiltracja stosowana jest do usuwania, zateżniania i oczyszczania substancji wielkocząsteczkowych i koloidalnych. Służy również do efektywnego redukowania zawartości pierwotniaków i bakterii w wodzie [56]. Ultrafiltracja znajduje zastosowanie

w przemyśle obróbki metali do zateżania emulsji olej/woda, w przemyśle farmaceutycznym do oczyszczania antybiotyków, czy w zateżaniu, rozdzielaniu i czyszczeniu szczepionek oraz enzymów, w przemyśle spożywczym do zateżania żelatyny i białka kurzego, zateżania soków owocowych, oczyszczania i zateżania protein serwatki, klarowania wina, zaś w ochronie środowiska do oczyszczania wody ze składowisk odpadów.

Mikrofiltracja (ang. *microfiltration* – MF) jest odmianą klasycznej filtracji w zakresie małych cząstek (0,02 – 10 µm). W procesie tym stosuje się membrany symetryczne, których opór hydrauliczny uzależniony jest od całkowitej grubości membrany, co wpływa na szybkość transportu substancji przez tę membranę. Membrany MF charakteryzują się porami o wielkości od 0,05 do 10 µm, ale najczęściej jest zwykle porów o średnicach między 0,1 a 2 µm. Taka wielkość porów sprawia, że możliwa jest separacja koloidów i drobnych zawiesin, a także większych cząstek [56]. W celu dokładnej oceny wielkości porów membrany mikrofiltracyjnej stosuje się kilka metod. Po pierwsze można w tym celu użyć dwóch szczepów bakterii: *Serratia marcescens* oraz *Pseudomonas diminuta*. Pierwsza z tych bakterii ma średnicę 0,45 µm, druga zaś – 0,22 µm i takie wielkości porów można spotkać wśród membran dostępnych na rynku. Ocena wielkości porów membrany wyznaczana jest na podstawie logarytmu z wartości redukcji (LRV), będącego logarytmem ze stosunku stężenia bakterii w surowcu i permeacie. Jeżeli w tym przypadku stopień zatrzymania wynosi 99%, wówczas wartość LRV wynosi 2, jeżeli zaś stopień zatrzymania wynosi 99,9%, to LRV wynosi 3. Określając wartość LRV można daną membranę zakwalifikować do określonego zadania, np. w uzdatnianiu wody wymagana jest wartość LRV pomiędzy 4 a 5, natomiast w przemyśle farmaceutycznym i elektronicznym wartość ta powinna dochodzić nawet do 8.

W celu ustalenia wielkości porów można używać innych sposobów, jak na przykład stosować lateks lub test pęcherzykowy. Test pęcherzykowy (ang. *bubble point test*) składa się z kilku etapów: na początku konieczne jest zwilżenie membrany (membrany hydrofilowe zwilża się wodą, zaś hydrofobowe – metanolem), następnie w zanurzoną membranę wtłaczane jest powietrze pod coraz większym ciśnieniem, aż do momentu pojawienia się pierwszych pęcherzy powietrza (ang. *bubble point pressure*). Ciśnienie, przy którym pojawiły się pęcherze odpowiada średnicy największych porów, zgodnie z poniższym równaniem:

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cdot \cos\theta}{r} \quad (3.4.1)$$

gdzie:

Δp – ciśnienie przy którym powstają pęcherzyki,

γ – napięcie powierzchniowe cieczy,

θ – kąt zwilżania na granicy faz ciecz–ciało stałe.

Na uwagę zasługuje fakt, iż w przypadku membran mikrofiltracyjnych istnieje rozkład wielkości porów. Ciśnienie, jakie stosowane jest w przypadku mikrofiltracji, waha się między 0.1 a 0.3 MPa [56].

Zależność strumienia permeatu membran mikrofiltracyjnych od ciśnienia transmembranowego opisuje prawo Darcy’ego, mówiące, że strumień jest iloczynem ciśnienia transmembranowego i przepuszczalności membrany. W przypadku gdy pory membrany stanowią wiązkę kapilar prostopadłych do jej powierzchni, strumień permeatu może być wyrażony w postaci zależności Hagen’a-Poiseuille’a:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P}{g} \quad (3.4.2)$$

gdzie:

ε – porowatość membrany,

r – promień porów membrany,

η – lepkość roztworu,

g – grubość membrany.

Membrany do MF mogą być zbudowane z polimerów organicznych, jak również z materiałów nieorganicznych (metale, szkło, ceramika). Membrany polimerowe, stosowane w mikrofiltracji, mogą być wytwarzane z polimerów hydrofobowych lub hydrofilowych, a ich przykłady pokazuje Tabela 3.4.3.

Tabela. 3.4.3 Podział membran polimerowych

Polimery hydrofobowe	Polimery hydrofilowe
politetrafluoroetylen,	estry celulozy,
poli(fluorek winylidenu),	poliwęglan,
polipropylen	polisulfon,
	poliimid,
	alifatyczne poliamidy

Membrany nieorganiczne wytwarza się między innymi z tlenku glinu i dwutlenku cyrkonu (membrany ceramiczne), krzemionki (membrany szklane), palladu, wolframu, cyrkonu i srebra (membrany metalowe) [56].

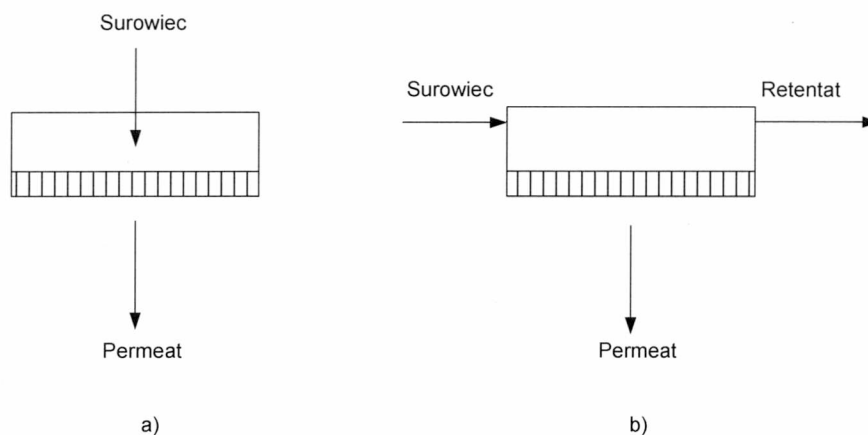
Istnieje wiele korzyści, które sprawiają, że mikrofiltracja jest coraz popularniejszą techniką wykorzystywaną w przemyśle. Do korzyści tych należą:

- brak konieczności stosowania odczynników chemicznych w postaci koagulantów, flokulantów, substancji dezynfekujących i korygujących pH,
- uzyskanie dobrej i stałej jakości uzdatnionej wody pod względem mikrobiologicznym i mętności (niezależnie od jakości wody surowej) dzięki sitowemu mechanizmowi filtracji,
- proces mikrofiltracji oraz instalacje mikrofiltracyjne są zwarte oraz łatwe do automatyzacji

Mikrofiltracja znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym (klarowanie wina i piwa), w ochronie środowiska (oczyszczanie wody ze składowisk odpadów), w przemyśle farmaceutycznym, w produkcji wody ultraczystej na potrzeby przemysłu elektronicznego [299].

Jest wiele kryteriów, według których podzielić można instalacje membranowe. Biorąc na przykład jako kryterium cel separacji, instalacje podzielić można na te, które są do koncentrowania, separowania i frakcjonowania, z kolei stosując inne kryteria mówić można o instalacjach jedno- i wielostopniowych, czy prostych i z recyrkulacją retentatu.

Istnieją dwa zasadnicze tryby pracy instalacji membranowych: tryb niestacjonarny (ang. *dead-end*) oraz tryb stacjonarny (ang. *cross-flow*). Oba tryby zostały przedstawione na Rys. 3.4.2.



Rys. 3.4.2 Tryby pracy instalacji membranowych
(a – jednokierunkowy, b – krzyżowo-prądowy)

Tryb jednokierunkowy *dead-end* (Rys. 3.4.2 a) stosowany jest często w laboratoriach w tzw. komórkach membranowych. W trybie tym określoną objętość surowca przetłacza się przez membranę pod stałym ciśnieniem aż do osiągnięcia koncentracji, przy której dalszy

przepływ permeatu jest nieopłacalny. Tryb taki ma jednak wielką zaletę, jaką jest prostota aparatury, a tym samym niskie koszty inwestycyjne. W skład owej aparatury wchodzi jedynie membrana oraz zbiornik z surowcem. Tryb jednokierunkowy stosowany jest niemal wyłącznie we badaniach wstępnych, których celem jest dobór membrany do danego roztworu.

Tryb krzyżowo-prądowy *cross-flow* (Rys. 3.4.2 b) charakteryzuje się tym, że surowiec przepływa nad membraną, poprzez którą przechodzi permeat, a retentat odbierany jest „z drugiej strony”. Substancja zatrzymywana na powierzchni membrany może być stale z niej usuwana, dzięki istnieniu w takim układzie sił ścinających oraz turbulencji przepływającego roztworu. Stacjonarność procesu można uzyskać jedynie w sytuacji zbilansowania dopływającego surowca oraz odpływających retentatu i permeatu. Ze względu na oszczędność energii oraz konieczność uzyskiwania możliwie dużych wydajności stosuje się układy wielostopniowe. W takich przypadkach niekorzystnie wzrasta lepkość przepływających mediów, ale wada ta jest kompensowana spadkiem natężenia przepływu recyrkulującego koncentratu [202].

Układ membranowy z modułem zanurzonym (*submerged hollow-fibre*) jest jedną z najbardziej konkurencyjnych metod w oczyszczaniu wody i ścieków. Moduły *hollow fiber* często funkcjonują pod nazwami modułów z włóknami pustymi [299], czy modułów zawierających włókna kanalikowe [56]. Są to moduły w swej budowie podobne do modułów kapilarnych, jakkolwiek średnica zewnętrzna włókien jest dużo mniejsza i wynosi 80–200 μm , zaś grubość ścianki wynosi ok. 20 μm (stosowane są jednak włókna o grubszych ściankach w przypadku, gdy konieczne jest stosowanie większych ciśnień). Ważną zaletą tego typu modułów jest ich gęstość upakowania dochodząca do 30 000 m^2/m^3 .

Jedną z najważniejszych zalet układu z modułem zanurzonym jest wykorzystanie ciśnienia hydrostatycznego jako ciśnienia transmembranowego. Oczywiście można i w tym układzie stosować dodatkowe podciśnienie, jednak jest to czynnik zwiększający koszty energii. W przypadku zastosowania wyłącznie ciśnienia „pochodzącego” od wysokości słupa cieczy, otrzymuje się wprawdzie niewielką siłę napędową, ale w znakomity sposób rekompensowane jest to znikomymi kosztami operacyjnymi. Główne koszty w przypadku wykorzystania jedynie ciśnienia hydrostatycznego skupiają się na kosztach inwestycyjnych oraz kosztach związanych z wytworzeniem sprężonego gazu.

Układy gaz/ciecz lub ciecz/ciecz rozdziela się za pomocą, destylacji, absorpcji, i ekstrakcji. Tradycyjnymi urządzeniami do prowadzenia tych procesów są m.in. absorbery gazowe i kolumny ekstrakcyjne, które powinny charakteryzować się maksymalnie dużą powierzchnią kontaktu obu faz. Można to osiągnąć np. poprzez dobry wybór wypełnienia kolumny, czy wytworzenie jak największej liczby kropel lub pęcherzyków o jak najmniejszej średnicy fazy rozproszonej. Największą wadą tradycyjnych urządzeń jest jednak konieczność dyspersji jednej fazy w drugiej, co stwarza szereg trudności, jak powstawanie emulsji, pienienie czy zachłystywanie aparatu. Problemy te wyeliminowane zostały dzięki zastosowaniu kontaktorów membranowych.

3.5 KONTAKTORY MEMBRANOWE

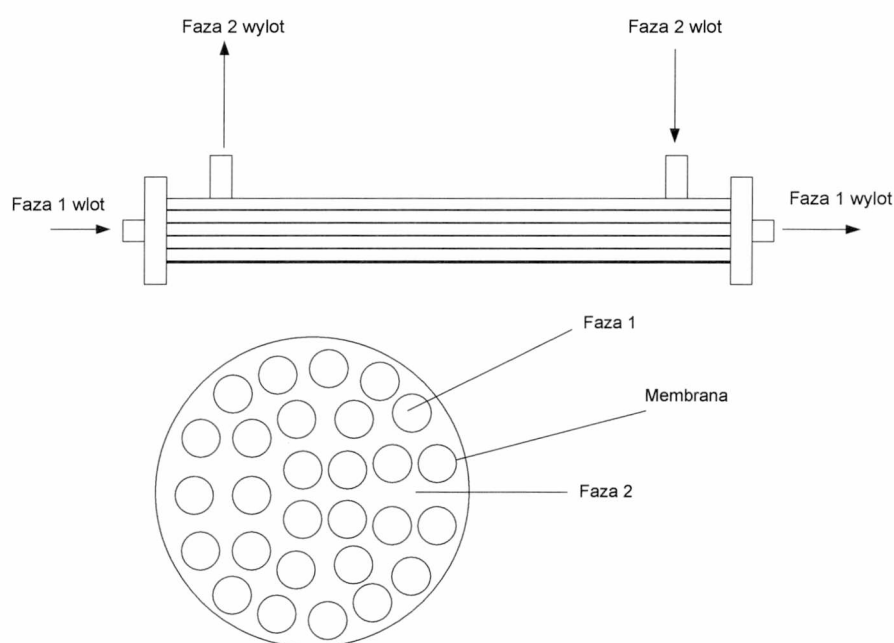
Kontaktory membranowe, to urządzenia służące realizacji procesów wymiany masy w układach gaz/ciecz lub ciecz/ciecz bez udziału dyspersji jednej fazy w drugiej. Rozdzielane media płyną po przeciwnych stronach porowatej membrany i dzięki uważnej kontroli różnicy ciśnień pomiędzy nimi jedno medium immobilizowane jest w porach membrany, dzięki czemu ich powierzchnia kontaktu zlokalizowana jest na wejściu do każdego poru. Takie rozwiązanie spowodowało zwiększenie powierzchni wymiany masy, która w kontraktorach membranowych jest 30 razy większa niż w absorberach gazowych i 500 razy większa niż w kolumnach ekstrakcyjnych. Oprócz zwiększonej powierzchni kontaktu międzyfazowego kontaktory membranowe posiadają wiele innych zalet (Tabela 3.5.1).

Tabela 3.5.1 Zalety i wady kontaktorów membranowych

Zalety	Wady
- duża powierzchnia kontaktu faz - dostępna powierzchnia kontaktu jest znana i pozostaje niezmienną zarówno przy niskich, jak i wysokich wartościach przepływu, ponieważ fazy nie oddziałują na siebie; - nie dochodzi do powstawania emulsji, do pienienia, zalewania, porywania faz, przecieków; - nie jest wymagana różnica gęstości pomiędzy płynami; - powiększanie skali zachodzi poprzez podłączenie dodatkowych modułów membranowych; - mniejsze zużycie energii w porównaniu z tradycyjnymi rozwiązaniami; - możliwe jest prowadzenie procesów aseptycznych; - osiągane są wysokie stopnie konwersji w reakcjach chemicznych kontrolowanych równowagą; stosowana jest wówczas cyrkulacja reagentów z jednoczesnym usuwaniem produktów; - uzyskiwanie wyższej wydajności w porównaniu z konwencjonalnymi urządzeniami; - bardzo dobra skuteczność rozdziału nawet przy niskich stężeniach separowanego składnika, którą jeszcze można zwiększyć przez zastosowanie wiązania chemicznego po stronie odbierającej separowanego składnika; - duży współczynnik upakowania – stosunek powierzchni membran do jednostki objętości; - brak ruchomych części.	- dodatkowy opór dla przenoszenia masy, który stanowi sama membrana (może on jednak zostać zminimalizowany poniżej granicy istotności); - występowanie zjawiska foulingu membran (jednakże w mniejszym stopniu niż w membranowych technikach ciśnieniowych); - konieczność bocznikowania, co ma szczególne znaczenie podczas prac w większej skali; - ograniczony czas życia membran, co wymusza konieczność ich okresowej wymiany; - membrany i substancje mocujące membrany w module mogą być wrażliwe na rozpuszczalniki.

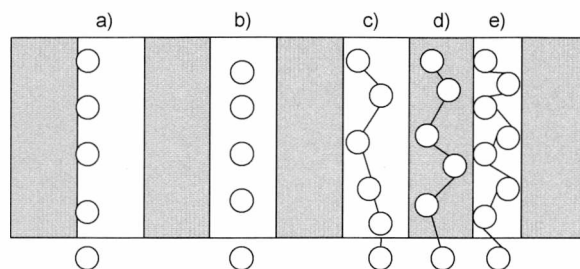
Kontaktory znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach: w separacji związków chiralnych, w fermentacji, w transformacjach enzymatycznych, w ekstrakcji białek, w przemyśle farmaceutycznym, w oczyszczaniu ścieków, w oczyszczaniu i odgazowywaniu wody, w ekstrakcji jonów metali, w produkcji półprzewodników, w destylacji osmotycznej, itd. [130, 201].

W niniejszej pracy zastosowano kontaktor membranowy pracujący w układzie przeciwbieżnym, gdzie jedno medium wprowadza się do wnętrza kapilar, a drugie opływa membrany na zewnątrz, i płynie w kierunku przeciwnym (tzw. układ przeciwbieżny) (Rys. 3.5.1).



Rys. 3.5.1 Schemat kontaktora membranowego pracującego w układzie przeciwbieżnym

W kontaktorach membranowych występuje dyfuzyjny ruch masy danego składnika przez membranę. Siłą napędową tego procesu jest różnica stężeń danej substancji, bowiem cząsteczki dyfundują od ośrodka o stężeniu wyższym do ośrodka o stężeniu niższym. Rozróżnia się dwa rodzaje mechanizmów transportu masy: dyfuzję i konwekcję. Dyfuzja jest spontanicznym procesem fizycznym, polegającym na przemieszczaniu się substancji rozpuszczonej (lub rozproszonej, np. w gazach) w taki sposób, by możliwie jednorodnie wypełnić otaczającą dostępną przestrzeń. Do konwekcji dochodzi zaś w skutek mieszania bądź w skutek przepływu burzliwego [160]. Dyfuzyjny ruch masy cząsteczek może zachodzić przez materiał membrany bądź przez płyn wypełniający pory w membranie (Rys. 3.5.2).



Rys. 3.5.2 Mechanizmy transportu masy przez membranę porowatą

a) adsorpcja selektywna, b) konwekcja, c) dyfuzja w porach membrany, d) dyfuzja w materiale membrany, e) dyfuzja Knudsen. [202]

Dyfuzja w modułach kapilarnych zbliżona jest do dyfuzji w wolnej przestrzeni gazowej, kiedy średnia droga swobodna dyfundujących cząsteczek jest krótsza niż promień porów. O długości drogi swobodnej decydują zderzenia pomiędzy cząsteczkami. W modułach kapilarnych dyfundujący składnik napotyka na swojej drodze porowatą membranę, z tego względu wyznaczony współczynnik dyfuzji różni się od rzeczywistego współczynnika dyfuzji. Wyznaczony podczas doświadczeń współczynnik dyfuzji uwzględnia porowatość i krętość porów membrany i nosi on nazwę efektywnego współczynnika dyfuzji.

$$D_{\text{ef}} = D \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (3.5.1)$$

D_{ef} – efektywny współczynnik dyfuzji;

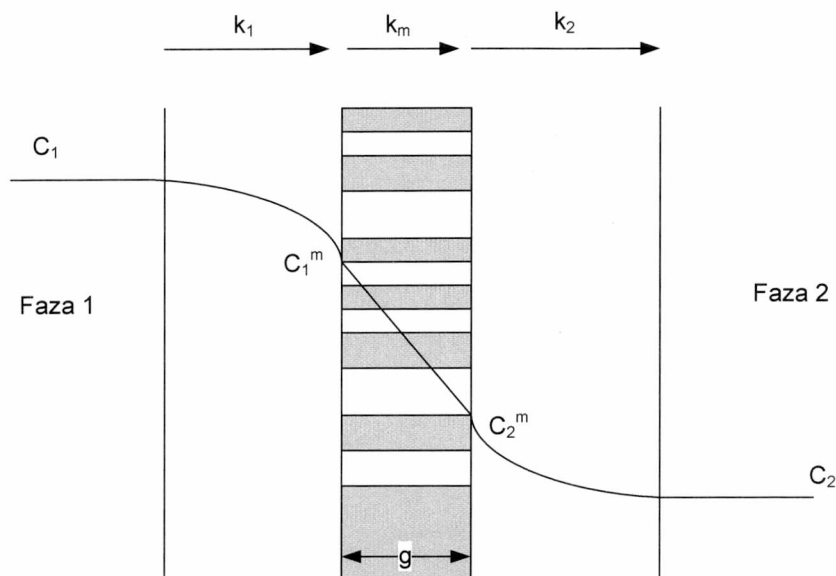
D – rzeczywisty współczynnik dyfuzji;

ε - porowatość membrany;

τ - współczynnik krętości porów membrany, którego wartość mieści się w przedziale od 1 do 3.

Porowatość ε jest parametrem, który uwzględnia obecność ciała stałego (membrany) na drodze strumienia dyfundujących cząsteczek, jest stosunkiem powierzchni porów do całkowitej powierzchni membrany. Krętość τ charakteryzuje zaś krętą i niejednorodną naturę porów w membranie. Z fizycznego punktu widzenia określa ona stosunek długości drogi, która musi być przebyta przez substancję dyfundującą pomiędzy dwoma danymi ośrodkami, do liniowej odległości pomiędzy nimi.

Wnikanie masy dotyczy ruchu transportu składnika od rdzenia fazy do powierzchni międzyfazowej lub odwrotnie. Przenikanie masy jest zjawiskiem złożonym z wnikania masy w jedną fazę do powierzchni międzyfazowej, a następnie od tej powierzchni do rdzenia drugiej fazy [160]. W przypadku zastosowania kontaktora, membrana wprowadza dwie powierzchnie międzyfazowe i dodatkowy opór dyfuzyjny (Rys. 3.5.3).



Rys. 3.5.3 Schemat przenikania masy.

Wzory na przenikanie masy w ekstrakcji prowadzonej przy użyciu kontaktora membranowego (Rys. 3.5.4) według Gabelman'a i Hwang'a [130] mają postać:

- dla membrany hydrofobowej, gdy faza organiczna przepływa na zewnątrz kapilar:

a) w odniesieniu do fazy organicznej:

$$\frac{1}{K_o \cdot d_{wewn}} = \frac{1}{k_{zewn}^o \cdot d_{wewn}} + \frac{1}{k_m^o \cdot d_{lm}} + \frac{m'_i}{k_{wewn}^w \cdot d_{wewn}} \quad (3.5.2)$$

b) w odniesieniu do fazy wodnej:

$$\frac{1}{K_w \cdot d_{wewn}} = \frac{1}{k_{wewn}^w \cdot d_{wewn}} + \frac{1}{m'_i \cdot k_m^o \cdot d_{lm}} + \frac{1}{m'_i \cdot k_{zewn}^o \cdot d_{zewn}} \quad (3.5.3)$$

- dla membrany hydrofilowej, gdy faza wodna przepływa wewnątrz kapilar:

a) w odniesieniu do fazy organicznej:

$$\frac{1}{K_o \cdot d_{zewn}} = \frac{1}{k_{zewn}^o \cdot d_{zewn}} + \frac{m'_i}{k_m^w \cdot d_{lm}} + \frac{m'_i}{k_{wewn}^w \cdot d_{wewn}} \quad (3.5.4)$$

b) w odniesieniu do fazy wodnej:

$$\frac{1}{K_w \cdot d_{zewn}} = \frac{1}{k_{wewn}^w \cdot d_{wewn}} + \frac{1}{k_m^w \cdot d_{lm}} + \frac{1}{m'_i \cdot k_{zewn}^o \cdot d_{zewn}} \quad (3.5.5)$$

K_o, K_w - współczynniki przenikania masy dla fazy organicznej, fazy wodnej;

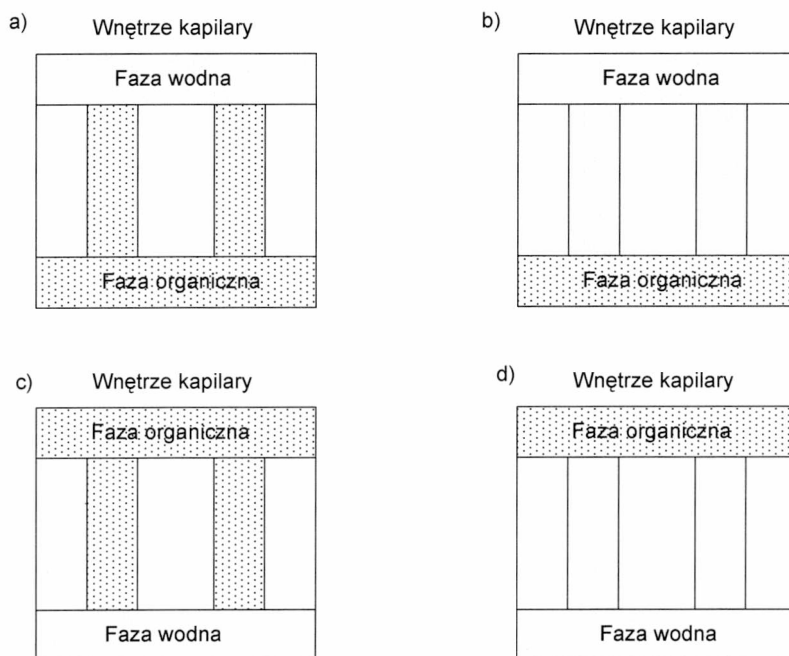
$k_{zewn}^o, k_{wewn}^w, k_m^o, k_m^w$ - współczynniki wnikania masy dla fazy organicznej na zewnątrz kapilar, dla fazy wodnej wewnątrz kapilar, dla membrany po stronie fazy organicznej, dla membrany po stronie fazy wodnej;

d_{zewn} , d_{lm} , d_{wewn} – średnica zewnętrzna, logarytmiczna, wewnętrzna;

m'_i – współczynnik podziału separowanego składnika pomiędzy fazę wodną a organiczną, który można wyznaczyć ze wzoru:

$$m'_i = \frac{C_{i,o}}{C_{i,w}} \quad (3.5.6)$$

gdzie $C_{i,o}$, $C_{i,w}$ – stężenie separowanego składnika w fazie organicznej, w fazie wodnej [130].



Rys. 3.5.4 Schematy możliwych warunków pracy kontaktora membranowego

a), c) membrany hydrofobowe, b), d) membrany hydrofilowe

Współczynniki wnikania masy zależą przede wszystkim od właściwości dyfuzyjnych oraz od warunków hydrodynamicznych panujących w układzie. Wyznacza się je w sposób teoretyczny, półempiryczny lub doświadczalny.

3.6 SORPCJA

Sorpcja jest procesem złożonym, na który składać się mogą następujące mechanizmy: adsorpcja fizyczna, kompleksowanie, wiązanie chemiczne jonowe, kowalencyjne, koordynacyjne, chelatowanie, wymiana jonowa, mikroprecypitacja (metalów lub jego kompleksów). Kombinacja kilku mechanizmów, każdego funkcjonującego niezależnie, może znacznie zwiększać sprawność procesu sorpcji (Tabela 3.6.1).

Tabela 3.6.1 Podział sił wiążących

Siły wiążące	Charakterystyka
Chemiczne	- działają na niewielkich odległościach (0.1-0.2 nm), raczej silne (>40 kJ/mol), - wiązanie kowalencyjne - formowane przez połączenie chmury elektronowej tak, że powstaje niejonowa molekula (wspólna para elektronowa pochodzi od jednego atomu donorowego i uzupełnia w ten sposób powłokę walencyjną drugiego - akceptora), wiązania te są ukierunkowane, - wiązanie jonowe powstaje między atomami o znacznej różnicy elektroujemności, polega na przeniesieniu elektronu z atomu mniej elektroujemnego i utworzeniu jonów, które przyciągają się siłami elektrostatycznymi)
Fizyczne	- energia nie przekracza 40 kJ/mol, - elektrostatyczne (kulombowskie) siły pomiędzy jonami lub jonami i dipolami są najsilniejszymi wiązaniami fizycznymi. Siła ich jest proporcjonalna do ładunku każdego jonu i odwrotnie proporcjonalna do kwadratu odległości między nimi, - siły Londona-Van der Waalsa można podzielić na trzy kategorie: interakcje dipol-dipol, dipol indukowany-dipol, siły dyspersji, które dotyczą odległości >10 nm [400]

Sorpcja polega na wiązaniu cząsteczek do określonych miejsc na powierzchni. Jeżeli sorbowany jest jon naładowany dodatnio, a wcześniej znajdował się tam kation (połączony wiązaniem kowalencyjnym lub oddziaływaniem elektrostatycznym) i jest uwalniany, a na jego miejsce wbudowywany inny, to mamy do czynienia z wymianą jonową [226]. Jony z roztworu zamieniane są na inne jony występujące na powierzchni ciała stałego (K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+). Wymiana jonowa może być w niektórych przypadkach dominującym mechanizmem sorpcji [238]. Ponieważ całkowity ładunek sorbentu musi być taki sam jak przed sorpcją, każdy związany kation musi być wymieniony (jest to związane ze stechiometrycznym uwalnianiem innych kationów lub wiązaniem anionów). Możliwa jest też sorpcja neutralnych kompleksów (kation + anion).

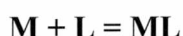
Adsorpcja jest zjawiskiem gromadzenia się substancji (adsorbentu) na powierzchni ciała stałego. Na podstawie oddziaływań pomiędzy cząsteczkami adsorbentu i adsorbentu wyróżnia się adsorpcję fizyczną i chemiczną. Podczas adsorpcji fizycznej (fizysorpcji, czyli adsorpcji właściwej) dominują oddziaływania niespecyficzne typu Van der Waalsa,

oddziaływania elektrostatyczne, najczęściej tworzy się wiele warstw adsorbentu na powierzchni, równowagi adsorpcyjne ustalają się szybko, a efekt cieplny procesu jest niewielki (10-70 kJ/mol). Po desorpcji, cząsteczki zaadsorbowane i powierzchnia adsorbentu wracają do pierwotnego stanu. Adsorpcja chemiczna (chemisorpcja, adsorpcja aktywowana) charakteryzuje się występowaniem oddziaływań chemicznych (wiązań kowalencyjnych lub jonowych), powierzchnia adsorbentu [218] może być pokryta najwyżej monomolekularną warstwą adsorbentu, równowaga ustala się o wiele wolniej a efekt cieplny jest znaczący (ok. 200 kJ/mol).

Wymiana jonowa i adsorpcja mogą być wynikiem trzech różnych interakcji, występujących w różnych kombinacjach. W przypadku wiązania kompleksów kation-ligand lub w przypadku wymiany liganda, muszą być brane pod uwagę interakcje pomiędzy ligandem a kationem. Pośród jonów nieorganicznych, te najmniej hydratowane są najbardziej podatne na akumulację na powierzchni [378].

Mikroprecypitacja jest osadzaniem się elektrycznie neutralnego materiału (kationu lub soli) na powierzchni sorbentu. Mikroprecypitacja może być ułatwiona przez inicjującą wiązanie jonów do reaktywnych miejsc, które służą jako miejsca zarodkowe dla dalszego wytrącania. Ten proces nie ogranicza się tylko do monowarstwy, (czyli wysycenia miejsc), lecz mogą tworzyć się układy wielowarstwowe. Mikroprecypitacja bazuje na interakcjach pomiędzy substancją rozpuszczoną i roztworem, zachodzi, kiedy lokalna rozpuszczalność zostaje przekroczona i limitowana jest iloczynem rozpuszczalności.[378].

Kompleks jest wieloatomową molekułą, która składa się z jednego lub więcej centralnych atomów (zazwyczaj są to kationy metalu), otoczonych przez ligandy (atomy lub grupy atomów zwykle o ujemnym lub obojętnym ładunku), które są do nich dołączone. Kompleksy mogą być obojętne, dodatnio lub ujemnie naładowane:



gdzie M – jon lub atom (kation),

L – ligand zawierający grupę funkcyjną.

Ligandy mogą być zasadowe (np. aminowe, iminowe, eterowe, alkoholowe) lub kwaśne (karboksylowe, sulfonowe, fosforanowe, hydroksylowe i in.) [65]. Wiązanie kationu np. metalu do liganda opiera się na formowaniu wiązania koordynacyjnego. Kation zachowuje się jak kwas Lewisa, a ligand jak zasada, której para elektronowa może być dzielona z kationem.

Chelatowanie ma miejsce, kiedy ligand formuje wiązanie koordynacyjne z kationem przez więcej niż jedną parę dzielonych elektronów, tworząc strukturę okręgu. Głównym donorem elektronów może być azot, tlen, siarka, czasem też arsen, fosfor, selen [378].

Czynniki wpływające na proces sorpcji

Ilość sorbatu wiązanego przez sorbent zależy od: rodzaju sorbentu, rodzaju i stężenia sorbatu, fizykochemicznych parametrów roztworu (pH, siła jonowa, temperatura).

Sorbenty

Parametrami, branymi pod uwagę przy doborze odpowiedniego sorbentu są jego zdolność sorpcyjna, selektywność, możliwość regeneracji, parametry kinetyczne, cena oraz dostępność na rynku. Maksymalna zdolność sorpcyjna jest najważniejszym parametrem charakteryzującym sorbent. Jest to maksymalna ilość sorbatu możliwa do pobrania, przypadająca na określoną jednostkę masy czy objętości sorbentu (zazwyczaj mg/g lub meq/g). Zdolność sorpcyjna wyznaczana jest eksperymentalnie w stałej temperaturze, a wyniki przedstawiane są w postaci izoterm. Jest to bardzo istotny parametr, pozwalający określić koszty procesu, gdyż można przewidzieć na podstawie wyznaczonych izoterm, jaka ilość sorbentu potrzebna jest do efektywnej sorpcji. Selektywność jest stosunkiem zdolności sorpcyjnej jednego składnika w porównaniu do drugiego, obecnego w roztworze. Możliwość regeneracji jest bardzo istotna przy procesach cyklicznych, zwłaszcza w przypadku użycia sorbentów drogich i selektywnych. Ważne jest, by do tego procesu używać niewielkich ilości czynnika regenerującego (np. kwasu, czynnika chelatującego) i by regeneracja zachodziła z dużą wydajnością. Parametry kinetyczne pozwalają określić szybkość zachodzącego procesu sorpcji. O wyborze sorbentu decyduje jego cena oraz dostępność na rynku. Ceny sorbentów mieszczą się w szerokich granicach. Wykorzystywane są też materiały odpadowe z różnych gałęzi przemysłu [233, 237, 266, 267].

Wiele minerałów i materiałów nieorganicznych traktowanych jest jako efektywne sorbenty [134] (Tabela 3.6.2). Są to różnego rodzaju wodorotlenki, tlenki (magnetyt Fe_3O_4 , hematyt Fe_2O_3 [101, 173], getyt $\alpha\text{-FeOOH}$ [35, 115, 182, 222, 241, 308, 358, 384], tlenki tytanu, np. rutil TiO_2 [198], siarczki (piryt FeS_2 , chalkopiryt CuFeS_2), węglany (kalcyt CaCO_3 [135, 217], dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, syderyt FeCO_3), fosforany (apatyt $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ [208, 235]), krzemiany, a wśród nich minerały ilaste (kaolinit $(\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10})$ [22, 351, 394], montmorylonit $\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \times n\text{H}_2\text{O}$ [2, 209, 389]) oraz krzemiany pierścieniowe o wzorze ogólnym $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]$ - zeolity: glinokrzemiany pierwiastków

alkalicznych (Na, K, rzadziej Li) i pierwiastków ziem alkalicznych (Ca, Mg, Bar, rzadziej Sr) [5, 61, 95, 251, 256, 277, 289] (klinoptylolit ($\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \times 24\text{H}_2\text{O}$) [92, 111, 168-170, 249, 408]). Prowadzono też eksperymenty na różnych glinach [23, 24, 143, 232, 345, 346] (np. bentonicie [194, 248]).

Tabela 3.6.2 Porównanie pojemności sorpcyjnych różnych sorbentów nieorganicznych

Metal	Sorbent	Pojemność	pH	Temperatura [°C]	Literatura
		sorpcyjna [mg/g]			
Cr(III)	Kalcyt	217	---	22	[135]
Cr(III)	Klinoptylolit	6.76	---	27	[170]
Cu	Chabazyt	5.10	---	---	[32]
Cu	Dwutlenek tytanu	8.415	6	30	[198]
Cu	Kaolinit	10.78	---	25	[394]
Cu	Klinoptylolit	11.76	---	27	[170]
Cu	Krzemiany	2.3	5.5-6	20	[87]
Cu	Modyfikowane krzemiany	16.57	5.5-6	20	[87]
Cu	Modyfikowany montmorylonit	16.14	3	25	[226]
Cu	Montmorylonit	1.97	---	---	[213]
Cu	Na-montmorylonit	3.04	5.5	---	[2]
Cu	Sepiolit (Orera)	6.93	4-6	22	[134]
Cu	Żel krzemionkowy	0.54	---	---	[213]

W roli sorbentów organicznych występują najczęściej polimery [1, 30, 104-107, 139, 172, 187, 191, 258, 259, 310, 355] (Tabela 3.6.3). Niejednokrotnie są one odpowiednio modyfikowane, co zwiększa ich pojemność sorpcyjną. Stosuje się też naturalne polimery, między innymi skrobię [193, 196, 213, 356], chitynę [48, 49, 319-321], chitosan [173, 179, 180, 300, 383]. Bardzo popularnymi sorbentami są różnego rodzaju węgle aktywne [33, 81-84, 120, 121, 129, 142, 146, 221, 225, 253, 267, 291, 294, 297, 340, 406]. Otrzymuje się je na skalę przemysłową drogą karbonizacji i aktywizacji surowców takich, jak: węgiel kamienny i brunatny, półkoks, koks, torf, drewno, ligniny, pestki owoców, skorupy orzechów [98, 99, 292, 303], polimery organiczne, odpady przemysłowe (gumy, bakelit) [329].

Poszukuje się też nowych sorbentów, głównie pośród materiałów odpadowych. Testuje się takie sorbenty, jak np. kora [11], odpady z wytwarzania oliwy [288], odpady cukrownicze [145].

Tabela 3.6.3 Porównanie pojemności sorpcyjnych różnych sorbentów organicznych

Metal	Sorbent	Pojemność sorpcyjna [mg/g]	pH	Temperatura [°C]	Literatura
Cr(III)	Chitosan	92	---	---	[32]
Cr(III)	Kora sosny	19.45	---	---	[37]
Cr(III)	p(HEMA-MAC)	90.9	7	20	[106]
Cu	Alginian	13.51	4.6	22	[373]
Cu	Chelatujące reszty aminowe	79.05	5.8	22	[30]
Cu	Chitosan	222	---	---	[32]
Cu	Chitosan ze ślimoraczka	14.99	5	25	[90]
Cu	Ekstrakt z kaktusa	9.5	---	23	[100]
Cu	Kora sosny	9.47	---	---	[11]
Cu	Łupiny orzeszków ziemnych	9	---	---	[176]
Cu	Łupiny orzeszków ziemnych	8	---	---	[66]
Cu	Modyfikowane hydrożele poliakrylamidowe	87.06-126.46	4.5	---	[187]
Cu	Odpady z wytwarzania oliwy	13.5	5	20	[288]
Cu	Paprocie	11.7	---	40	[155]
Cu	Skrobia	8.57	6	25	[213]
Cu	Skrobia utleniona	79.11	6	25	[213]
Cu	Skrobia z resztami bursztynianu	32.79	6	25	[213]
Cu	Tabletki z łupin orzeszków ziemnych	12	---	---	[176]
Cu	Tabletki z łupin orzeszków ziemnych	10	---	---	[66]
Cu	Zwęglone kości zwierzęce	45.05	5	20	[200]

Biosorpcja jest naturalną zdolnością biomasy do immobilizowania na swej powierzchni rozpuszczonych składników, np. jonów metali ciężkich. Biomasa zbudowana jest głównie z polisacharydów, białek i tłuszczów, posiada wiele funkcyjnych grup wiążących jony metali, takich, jak: karboksylowa $-\text{CO}_2\text{H}$, karbonylowa $=\text{CO}$, hydroksylowa $-\text{OH}$, aldehydowa $-\text{COH}$, sulfhydrylowa $-\text{SH}$, fosforanowa $-\text{PO}_3\text{H}_2$, aminowa $-\text{NH}_2$, iminowa

=NH, amidowa –CONH₂. W biosorpcji wykorzystywana może być biomasa komórek bakterii [378], alg [9, 96, 102, 150, 184, 240, 335, 338], grzybów [175, 185, 195, 231, 322, 343, 392, 397, 409] (Tabela 3.6.4). Może to być pojedynczy czysty szczep, który wykazuje dużą selekcję w stosunku do poszczególnych metali, może to też być mieszanina biomasy różnych gatunków mikrobiologicznych [378]. Obserwowano, że nie tylko gatunek, lecz także warunki wzrostu, stan fizjologiczny i wiek hodowli mają wpływ na zdolność biosorpcyjną biomasy [378]. Jako biosorbenty stosuje się również rośliny [76, 103, 155, 192, 318, 332, 363], torf [67, 80, 156-158, 236, 304, 305, 361], kości zwierzęce [13, 41], skorupki krabów [20], wełnę [353].

Tabela 3.6.4 Porównanie pojemności sorpcyjnych bakterii, alg i grzybów

Metal	Sorbent	Pojemność sorpcyjna [mg/g]	pH	Temperatura [°C]	Literatura
Bakterie:					
Cr(III)	<i>Streptomyces noursei</i>	10.6	5.5	30	[244]
Cu	<i>Arthrobacter sp</i>	148	3,5-6	30	[370]
Cu	Bakterie osadu czynnego	50	5	25	[10]
Cu	<i>Pseudomonas syringae</i>	25,4	---	22	[71]
Cu	<i>Streptomyces noursei</i>	9	5,5	30	[244]
Cu	<i>Zooglea ramigera</i>	270	5,5	---	[271]
Cu	<i>Zooglea ramigera</i>	29	4	25	[272]
Cu	Nawóz (szlam) rozkładany beztlenowo	95.32	7.2	---	[27]
Cu	<i>Sphaerotilus natans</i>	1.81	6	25	[119]
Algi:					
Cr(III)	<i>Halimeda opuntia</i>	40	4.1	26	[382]
Cu	<i>Aspergillus niger</i>	4	5	---	[375]
Grzyby:					
Cu	<i>Aureobasidium pullulans</i>	6	5.5	25	[131]
Cu	<i>Cladosporium resinae</i>	16	5.5	25	[131]
Cu	<i>Ganoderma lucidum</i>	24	5	---	[375]
Cu	Melanina z <i>Cladosporium resinae</i>	25.4	5.5	25	[131]
Cu	<i>Penicillium digitatum</i>	3	5.5	25	[132]
Cu	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> martwe	0.4	4	25	[165]
Cu	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> żywe	0.8	4	25	[165]
Cu	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	60	6	---	[140]

Wpływ temperatury

Temperatura jest ważnym parametrem sorpcji. Temperatura może powodować wzrost pojemności sorpcyjnej [4, 9, 60, 228, 325], jej spadek [4, 93, 279] lub nie wpływać na proces [91, 171, 298]. W przypadku sorpcji fizycznej wzrost temperatury obniża znacznie pojemność sorpcyjną, w przypadku chemisorpcji powoduje jej wzrost.

Wpływ temperatury można określić wyznaczając energię aktywacji z równania Arrheniusa [255]:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.6.1)$$

gdzie A jest parametrem niezależnym od temperatury, E_a jest energią aktywacji sorpcji (kJ/mol), R to stała gazowa ($8.314 \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), natomiast T - temperatura prowadzenia procesu. Zgodnie z równaniem Arrheniusa stała k szybko zwiększa się ze wzrostem temperatury. Im większa energia aktywacji, tym mniejsza jest stała szybkości, lecz jednocześnie tym większy jest wzrost stałej szybkości ze wzrostem temperatury.

Energia aktywacji sorpcji fizycznej z reguły nie przekracza 4.2 kJ/mol, chemisorpcja charakteryzuje się energią 4.2-200 kJ/mol.

Wpływ pH

Duży wpływ na proces sorpcji ma pH. Sorpcja kationów metali wzrasta ze wzrostem pH, dopóki jony te są stabilne w roztworze. Tylko te jony metali, które istnieją jako ujemnie naładowane kompleksy mające silną tendencję do tworzenia wiązań kowalencyjnych (Ag, Hg, Au), wykazywać mogą spadek siły wiązania ze wzrostem pH albo też nie wykazywać żadnych zmian. Istnieją trzy możliwe drogi, którymi pH, może wpływać na sorpcję metali:

1. Stan aktywnych miejsc może ulec zmianie. Gdy grupy wiążące mają charakter kwaśny, możliwość istnienia wolnych miejsc aktywnych zależy od pH. W niskim pH miejsca te są protonowane, dochodzi do współzawodnictwa pomiędzy protonem a metalem. W wystarczająco niskim pH, możliwa jest sytuacja, kiedy wszystkie miejsca zostaną zajęte przez jony wodorowe – spowoduje to całkowitą desorpcję wcześniej związanych jonów metali. Jest to sposób na odzysk metalu i regenerację sorbentu [378]. Podsumowując, gdy $\text{pH} > \text{pK}_a$ grupy wiążącej, miejsca aktywne są zdysocjowane i mogą wymieniać jony H^+ z metalem w roztworze. Gdy $\text{pH} < \text{pK}_a$, może zachodzić kompleksowanie jonów H^+ , głównie w przypadku grup COOH [210].

2. Ekstremalne wartości pH mogą zniszczyć strukturę niektórych sorbentów (np. pochodzenia biologicznego).
3. pH wpływa też na postać metalu w roztworze. Kiedy pH jest niskie, metal przebywa w postaci hydratowanych kationów w powłoczce solwatacyjnej, natomiast w wysokim pH jony metali precypitują. Ogólnie w kwaśnym pH metale występują jako wolne kationy. Wraz ze wzrostem pH rośnie ilość wodorotlenków, aż do ich wytrącenia. Wartość pH, przy którym następuje wytrącanie jest odmienna dla różnych metali i zależy od ich stopnia utlenienia. Zjawisko to korzystne jest w systemach oczyszczania ścieków przemysłowych, gdyż zwiększa stopień usunięcia metali z roztworu.

Wpływ obecności w roztworze anionów (ligandów)

Teoretycznie obecność ligandów, (gdy nie ma precypitacji) może powodować:

- formowanie kompleksów, które mają wyższe powinowactwo do sorbentu niż wolne jony metalu (spotęgowanie sorpcji),
- formowanie kompleksów, które mają niższe powinowactwo do sorbentu niż wolne jony metalu (redukcja sorpcji),
- interakcje anionów z sorbentem zmniejszające ilość aktywnych miejsc np. wiązanie, powodujące spotęgowanie lub redukcję sorpcji. Jednak w większości przypadków wiązanie metali redukowane jest w obecności ligandów. Oznacza to, że sorbent ma mniejsze powinowactwo do wielu kompleksów metal-ligand niż do wolnych hydratowanych jonów metalu. Przez to obecność ligandów w roztworze może być rozumiana jako konkurencja w wiązaniu jonów metali.

Wpływ obecności innych kationów

Inne kationy obecne w roztworze współzawodniczą z metalem o miejsca aktywne na powierzchni sorbentu [360]. Wiązanie metalu jest osłabione, poziom inhibicji zależy od siły wiążącej innych jonów w stosunku do sorbentu [49].

Opis matematyczny procesu sorpcji

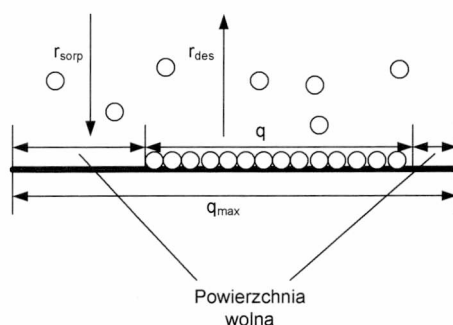
Do opisu sorpcji wykorzystuje się wiele modeli do określania pojemności sorbentu – Tabela 3.6.5 [379]. Sumaryczny efekt sorpcji można opisać (pomimo występowania różnorodnych mechanizmów) poprzez określenie zależności równowagowych i kinetycznych oraz określenie odpowiednich stałych na podstawie doświadczeń. Najczęściej stosowane

są izotermy Langmüira i Freundlicha. Sposób doboru odpowiedniego modelu zależy od mechanizmów wiązania metalu na powierzchni sorbentu. Inaczej postępuje się w przypadku gdy dominującym mechanizmem okazują się być adsorpcja fizyczna, inaczej gdy wymiana jonowa.

Tabela 3.6.5 Modele wykorzystywane do opisu procesu sorpcji

Izoterma	Równanie	Komentarz
Langmüir	$q = q_{\max} \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C}$	– parametry można interpretować, dotyczy sorpcji w monowarstwie
Freundlich	$q = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$	– proste wyrażenie
Langmüir-Freundlich	$q = \frac{b \cdot q_m \cdot C^{\frac{1}{n}}}{1 + b \cdot C^{\frac{1}{n}}}$	– kombinacja dwóch powyższych modeli,
Radke-Prausnitz	$\frac{1}{q} = \frac{1}{a \cdot C} + \frac{1}{b \cdot C^{\beta}}$	– proste wyrażenie, empiryczne użycie trzech parametrów
Reddlich-Peterson	$q = \frac{a \cdot C}{1 + b \cdot C^n}$	– przybliżenie modelu Freundlicha dla wysokich stężeń
Brunauer-Emmett-Teller (BET)	$q = \frac{B \cdot C \cdot Q^0}{(C_s - C) \cdot \left[1 + (B - 1) \cdot \frac{C}{C_s} \right]}$	– wielowarstwowa sorpcja, nie ma możliwości określenia pojemności sorpcyjnej

W latach 1916-1918 Langmüir zapoczątkował współczesną teorię adsorpcji. Założył on, że na powierzchni adsorbentu znajduje się określona liczba miejsc aktywnych, która jest proporcjonalna do wielkości powierzchni. Na każdym takim miejscu może zaadsorbować się tylko jedna cząsteczka. Energia stanów każdej zaadsorbowanej cząsteczki nie zależy od obecności innych atomów lub cząstek w sąsiedztwie rozpatrywanego miejsca. Wiązanie adsorbatu z adsorbentem musi być dostatecznie silne, aby zaadsorbowane cząstki nie przemieszczały się po powierzchni. Maksymalne stężenie monowarstwy równe jest ilości wszystkich miejsc aktywnych przypadających na daną powierzchnię sorbentu [280].



Rys. 3.6.1 Schemat procesu sorpcji.

W przypadku sorpcji transport masy kontrolowany jest przez reakcje wiązania cząsteczek takie, jak: wymiana jonowa, kompleksowanie, chelatowanie czy adsorpcja. Kinetyka procesu zależy, w dużej mierze, od wolnych miejsc aktywnych na powierzchni sorbentu oraz od stężenia składnika w roztworze:

$$r_{\text{sorp}} = \frac{dq}{dt} = k_{\text{sorp}} \cdot \left(1 - \frac{q}{q_{\text{max}}}\right) \cdot C_i \quad (3.6.2)$$

gdzie k_{sorp} , to stała szybkości sorpcji, natomiast q_{max} - graniczne stężenie związane z ilością miejsc wiążących na sorbencie, q - aktualne stężenie na powierzchni sorbentu, obliczane ze wzoru:

$$q = \frac{(C_{i,0} - C_{i,e})v_r}{X} \quad (3.6.3)$$

Równolegle do procesu sorpcji zachodzi desorpcja, której szybkość zależy od stopnia nasycenia sorbentu:

$$r_{\text{des}} = \frac{dq}{dt} = k_{\text{des}} \cdot \frac{q}{q_{\text{max}}} \quad (3.6.4)$$

gdzie k_{des} to stała szybkości desorpcji. W warunkach równowagi oba procesy przebiegają z jednakową szybkością: $r_{\text{sorp}} = r_{\text{des}}$, co pozwala na porównanie prawych stron równań (3.6.2) i (3.6.4), i po uproszczeniach prowadzi do znanej formuły Langmüira.

Do opisu kinetyki chemisorpcji stosuje się odpowiednie modele. Najczęściej stosowane są model pseudo-I-rzędowy oraz pseudo-II-rzędowy.

Model pseudo-I-rzędowy

Model ten zaproponował Lagergren w 1898 roku [216]. Równanie pseudo-pierwszorzędowe ma postać:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.6.5)$$

k_1 - stała szybkości (pseudo)pierwszorzędowej sorpcji [1/min],

q_e , q_t - określają ilości zaadsorbowanych jonów metalu na powierzchni sorbentu odpowiednio w stanie równowagi i po pewnym czasie trwania procesu [mg/g].

Po scałkowaniu otrzymuje się następujące równanie:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.6.6)$$

Model pseudo-II-rzędowy

W przypadku tego modelu kinetycznego szybkość zajmowanych miejsc wiążących proporcjonalna jest do kwadratu liczby niezwiązanych miejsc [154]. Pseudo – drugorzędową kinetykę sorpcji można przedstawić równaniem:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3.6.7)$$

k_2 – stała szybkości (pseudo)drugorzędowej biosorpcji [g/mg min].

Zmiana stężenia wiazanego składnika na powierzchni sorbentu opisana będzie wzorem:

$$q_t = q_e \frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3.6.8)$$

3.7 SORPCJA MEMBRANOWA

Procesy adsorpcyjne prowadzone są najczęściej w kolumnach adsorpcyjnych, w których sorbent ulega wysyceniu. Aby możliwe było prowadzenie procesu ciągłego, sorbent musi być okresowo wymieniany lub regenerowany.

Sorpcja membranowa jest zintegrowanym procesem separacyjnym, który składa się z sorpcji składnika rozpuszczonego i separacji zawiesiny sorbentu na membranie.

Im mniejsze rozmiary cząstek sorbentu tym większa jest powierzchnia międzyfazowa, a więc również większa pojemność sorpcyjna. Użycie sorbentu w formie sproszkowanej (o wyższej zdolności sorpcyjnej) jest w przypadku złoża stałego niemożliwe ze względu na wzrost oporów przepływu (i związanych z tym kosztów przepompowywania roztworu), które ściśle zależą od średnicy cząstek

$$\Delta P = u_0 \cdot \mu \cdot h \cdot \frac{72 \cdot \tau \cdot (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2 \cdot d_{cz}^2} \quad (3.7.1)$$

Ta sama formuła opisuje spadek ciśnienia przy przepływie przez placek filtracyjny na powierzchni membrany, jednak w tym przypadku spadek ciśnienia jest znacznie mniejszy, ze względu na jego niewielką grubość, w porównaniu z wysokością złoża kolumny. Ponadto przy zachowaniu odpowiednich warunków możliwe jest nawet całkowite uniknięcie powstawania placka filtracyjnego.

W procesie sorpcji membranowej warstewka sorbentu bardzo szybko nasycą się i powinna być odnawiana po czasie dostosowanym do kinetyki sorpcji i przepływu permeatu. Kontrolowanie warstewek przymembranowych od dawna jest przedmiotem intensywnych badań i studiów ze względu na potrzebę redukcji jej oporów. Można to osiągnąć na wiele różnych sposobów np. poprzez zastosowanie burzliwego przepływu retentatu nad membraną, poprzez rozwiązania konstrukcyjne modułów, w tym pulsacje ciśnienia, rotacje membran, wibracje membran, ultradźwięki, turbulencje nadawy wywołane strumieniem gazu [70], nierównomierność (falistość) powierzchni membran, hydrofilizację powierzchni membran, np. wprowadzanie na powierzchnię grup dysocjujących. Skutecznym rozwiązaniem inżynierskim jest też periodyczny, impulsowy, powrotny przepływ permeatu, zwany techniką back-flushing [53].

Można udowodnić, że niewielkie rozmiary cząsteczek pozwalają na efektywniejsze wykorzystanie sorbentu, a zatem redukcję kosztów procesu sorpcji. Dotyczy to jednak wyłącznie sorpcji membranowej, bowiem w kolumnach adsorpcyjnych rozdrobnienie sorbentu prowadzi do wzrostu oporów przepływu przez złożo. Zredukowane koszty separacji

przypadające na jednostkową masę usuwanego materiału, pozwalają na uproszczoną analizę porównawczą sorpcji membranowej i kolumnowej. Można je przedstawić jako stosunek całkowitych kosztów - K do masy odseparowanej substancji - m . Masa sorbowanego roztworu jest zawsze proporcjonalna do powierzchni ziaren sorbentu, a zatem odwrotnie proporcjonalna do jego średnicy:

$$m \cong a \cong \frac{1}{d_{cz}} \quad (3.7.2)$$

Dla złoża koszty przepompowania roztworu przez warstwę sorbentu są odwrotnie proporcjonalne do kwadratu rozmiarów cząstek tworzących złoże (patrz równ. 3.4.2):

$$\text{Koszty} \cong \Delta P \cong \frac{1}{d_{cz}^2} \quad (3.7.3)$$

W świetle teorii strumienia krytycznego uniknąć można całkowicie formowania się placka filtracyjnego, kiedy strumień permeatu nie przekracza pewnej krytycznej wielkości. W przypadku tym sorbent może być koncentrowany przy powierzchni membrany w formie zawiesiny, która przepływa nad nią z kontrolowanym czasem przebywania. Dla stacjonarnego procesu sorpcji membranowej, powyżej strumienia krytycznego, koszty proporcjonalne są do spadku ciśnienia i nie zależą od wielkości cząstek:

$$\text{Koszty} \cong \Delta P = J \cdot \mu \cdot R_m \quad (3.7.4)$$

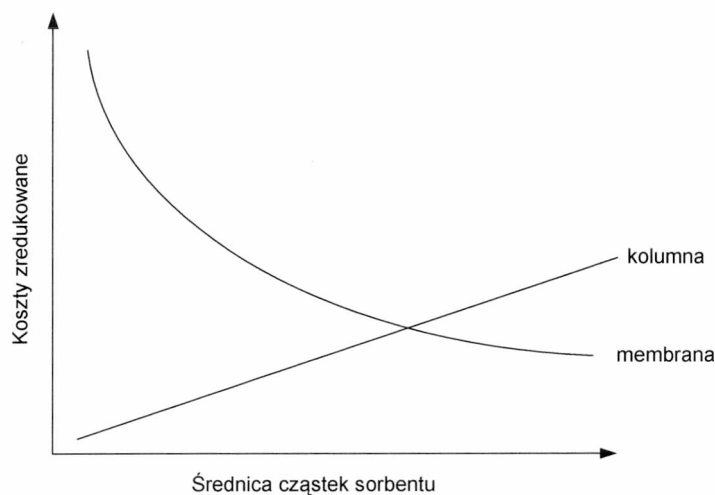
Zredukowane koszty, dla procesu w kolumnie, będą odwrotnie proporcjonalne do średnicy cząstek sorbentu (3.7.5)

$$\frac{\text{Koszty}}{m} \approx \frac{\frac{1}{d_{cz}^2}}{\frac{1}{d_{cz}}} \approx \frac{1}{d_{cz}} \quad (3.7.5)$$

inaczej niż w przypadku sorpcji membranowej, gdzie koszty proporcjonalne są do rozmiarów cząstek:

$$\frac{\text{Koszty}}{m} \approx \frac{\text{const}}{\frac{1}{d_{cz}}} \approx d_{cz} \quad (3.7.6)$$

W przypadku złoża koszty zredukowane są odwrotnie proporcjonalne do średnicy ziarna a w przypadku układu membranowego wprost proporcjonalne [203]. Zatem efektywność i opłacalność procesu sorpcji membranowej można zwiększyć poprzez rozdrabnianie ziaren sorbentu (Rys. 3.7.1).



Rys. 3.7.1 Porównanie kosztów procesów sorpcji na membranie i w kolumnie adsorpcyjnej

Aby osiągnąć wysoką sprawność procesu sorpcji membranowej należy zastosować odpowiedni czas przebywania ziaren przy powierzchni membrany. Zbyt krótki czas kontaktu sorbentu z roztworem uniemożliwi wykorzystanie całej pojemności sorpcyjnej, zbyt długi - spowoduje nasycenie sorbentu i utratę jego zdolności sorpcyjnych. Ważne jest odpowiednie dobranie warunków hydrodynamicznych procesu, zwłaszcza stosunku strumienia permeatu do retentatu.

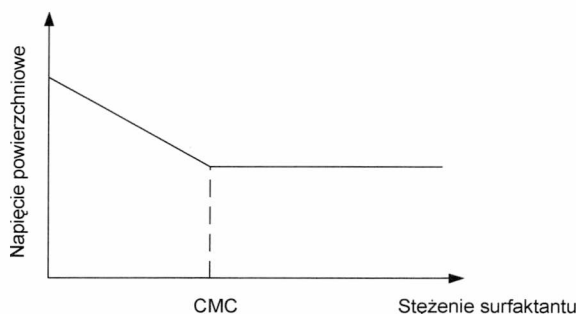
3.8 SEPARACJA MICELARNA WSPOMAGANA MEMBRANA

Surfaktanty są organicznymi związkami amfifilowymi, składającymi się z dwóch części różniących się powinowactwem do rozpuszczalników: hydrofilowej (mającej wysokie powinowactwo w stosunku do rozpuszczalników polarnych, takich jak woda) oraz hydrofobowej (mającej powinowactwo do niepolarnych rozpuszczalników, takich jak np. węglowodory). Częsteczki surfaktantu mają zdolność obniżania napięcia powierzchniowego cieczy, stąd nazwane są związkami powierzchniowo czynnymi (Tabela 3.8.1).

Tabela 3.8.1 Podział surfaktantów

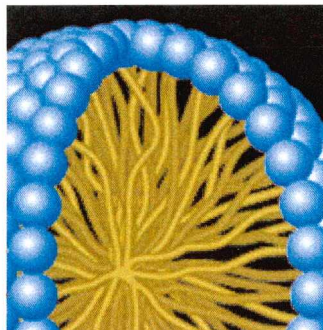
Grupa surfaktantów	Cechy
surfaktanty anionowe	– grupa hydrofilowa ma charakter jonu ujemnego (np. COO^- , SO_4^{2-}), np. dodecylosiarczan sodu (SDS)
surfaktanty kationowe	– grupa hydrofilowa ma charakter jonu dodatniego, np. bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB)
surfaktanty niejonowe	– grupa hydrofilowa nie ma charakteru jonowego, np. grupy cukrowe
surfaktanty amfoteryczne	– posiadają jednocześnie grupy kationowe oraz anionowe

W roztworach rozcieńczonych surfaktanty występują w postaci pojedynczych molekuł. W miarę zwiększania stężenia obserwować można spadek napięcia powierzchniowego do pewnej wartości, przy której ustala się stan równowagi (Rys. 3.8.1). Stężenie surfaktantu, powyżej którego nie zmienia się już napięcie powierzchniowe cieczy nazywa się krytycznym stężeniem micelarnym (CMC - critical micelle concentration). Powyżej tego stężenia dochodzi do tworzenia się miceli w objętości cieczy (Rys. 3.8.1). Wartość CMC zależna jest od wielu czynników, między innymi rodzaju surfaktantu i fazy dyspergującej, obecności jonów i innych cząsteczek organicznych.



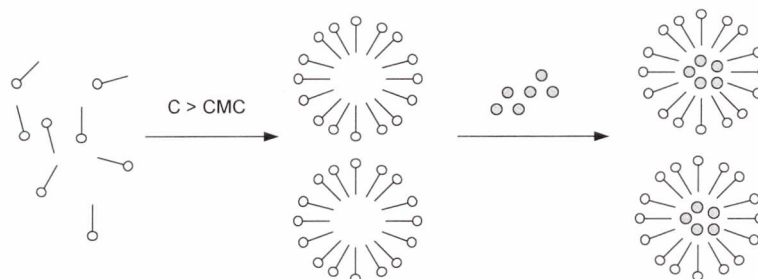
Rys. 3.8.1 Schemat zależności napięcia powierzchniowego od stężenia surfaktantu

Micele to agregaty cząsteczek uporządkowanych w ten sposób, że części hydrofobowe tworzą rdzeń, natomiast części hydrofilowe zwrócone są w kierunku fazy wodnej. Micele mogą mieć różne kształty – sferyczne (Rys. 3.8.2), elipsoidalne i cylindryczne, liposomy oraz twory dwuwymiarowe, tzw. lamelle [347].



Rys. 3.8.2 Schemat miceli kulistej

Solubilizacją nazywamy wykazywaną przez związki powierzchniowo czynne zdolność przeprowadzania substancji trudno rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych do roztworu o stężeniu większym od krytycznego stężenia micelnego. Poniżej tego stężenia rozpuszczalność substancji jest stała, powyżej – silnie wzrasta (Rys. 3.8.3). Wzrost rozpuszczalności obserwuje się do pewnej granicy, która jest cechą charakterystyczną substancji rozpuszczanej.



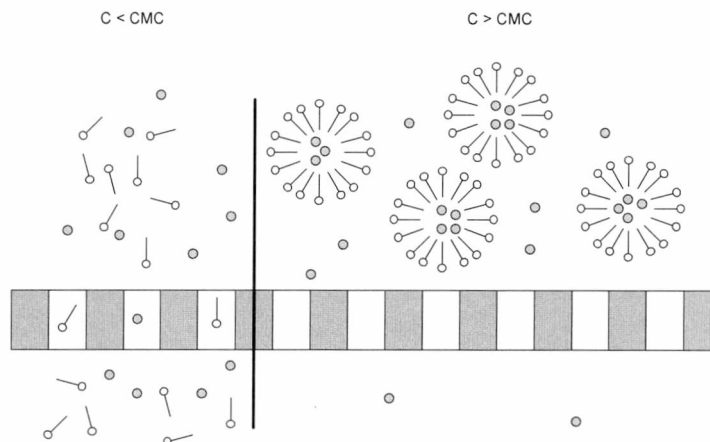
Rys. 3.8.3 Schemat procesu solubilizacji

Solubilizacja micelarna jest procesem polegającym na rozdzieleniu substancji między dwie fazy: związki niepolarne gromadzą się we wnętrzu miceli, w środowisku węglowodorów łańcuchowych; związki polarne adsorbowane są na powierzchni miceli, od strony grup hydrofilowych.

Proces zintegrowany membranowo-micelarny polega na zastosowaniu membrany, której zadaniem jest zatrzymanie miceli, wewnątrz której znajdują się separowane cząsteczki. Aby doszło do powstania miceli, stężenie surfaktantu, z którego jest ona zbudowana musi przekroczyć krytyczne stężenie micelarne, tzw. CMC.

Zintegrowany układ membranowo – micelarny posiada następujące zalety:

- możliwość zatrzymywania na membranie miceli zawierających w swoim wnętrzu cząsteczki o średnicy mniejszej niż średnica porów membrany - umożliwia to separację bardzo małych cząsteczek, które wcześniej przechodziły swobodnie przez membranę (Rys. 3.8.4);



Rys. 3.8.4 Schemat układu zintegrowanego membranowo-micelnego

- w wyniku solubilizacji zwiększa się różnica stężeń pomiędzy dwoma ośrodkami rozdzielonymi membraną, a tym samym zwiększa się siła napędowa procesu;
- możliwość wykorzystania do separacji cząsteczek wody zanieczyszczonej związkami powierzchniowo czynnymi.

W wodnym roztworze micelarnym równowagę międzyfazową opisuje równanie:

$$\mu_i^{st} = \mu_i^w = \mu_i^{mic} \quad (3.8.1)$$

gdzie μ_i^{st} , μ_i^w , μ_i^{mic} , są potencjałami chemicznymi składnika w stanie stałym, rozpuszczonego w fazie wodnej i w fazie micelarniej. Zmiana energii swobodnej procesu solubilizacji, ΔG , opisana jest równaniem:

$$\Delta G_{solubilizacji} = -RT \ln(C_i^{mic}/(C_i^w)) \quad (3.8.2)$$

gdzie C_i^w i C_i^{mic} są odpowiednio stężeniami substancji rozpuszczonej w fazie wodnej i w fazie micelarniej [252].

Kinetykę solubilizacji opisują dwa modele zaproponowane przez Dungan'a [114]. Pierwszy z nich bazuje na współczynniku podziału między cząsteczką separowaną, rozpuszczoną w roztworze wodnym, a jej udziałem w roztworze micelarnym. Szybkość reakcji opisuje równanie:

$$r = \phi_{\text{mic}} k_{r1}^+ (C_i^w - \frac{1}{K_1} C_i^{\text{mic}}) \quad (3.8.3)$$

gdzie ϕ_{mic} to udział miceli w roztworze wodnym, a k_{r1}^+ stała szybkości, która charakteryzuje transport pojedynczej miceli w roztworze wodnym i jest wyrażona jednostką s^{-1} , C_i^{mic} jest stężeniem substancji rozpuszczonej w roztworze micelarnym, a C_i^w stężeniem substancji rozpuszczonej w roztworze wodnym. K_1 jest równowagowym współczynnikiem podziału. Drugi model bazuje na reakcji addycji pomiędzy związkiem solubilizowanym (O) a micelą (M) zawierającą i -tą liczbę cząsteczek związku solubilizowanego:



Prawdopodobieństwo rozpuszczenia cząsteczki zależy od pojemności miceli, która może przyjąć pewną maksymalną liczbę cząsteczek substancji rozpuszczonej (p).

Równanie na szybkość reakcji w tym przypadku jest następujące:

$$r = \frac{dC_i^{\text{mic}}}{dt} = k_{r2}^+ \phi_{\text{mic}} [C_i^w (1 - \frac{C_i^{\text{mic}}}{pC_{\text{mic}}}) - \frac{1}{K_2} \frac{C_i^{\text{mic}}}{pC_{\text{mic}}}] \quad (3.8.5)$$

k_{r2}^+ jest stałą szybkości substancji rozpuszczonej w miceli, K_2 to stała równowagi, C_{mic} to stężenie miceli w wodnym rozpuszczalniku, a pC_{mic} jest stężeniem substancji rozpuszczonej w miceli po procesie solubilizacji [114].

4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

4.1 ZAKRES PRACY

Celem doświadczeń, przedstawionych w niniejszej pracy, było wyznaczenie parametrów potrzebnych do opisu procesów zintegrowanych sorpcji membranowej i solubilizacji wspomaganej membranami, a następnie zweryfikowanie skuteczności separacyjnych procesów zintegrowanych oraz hipotez określonych w celu tej pracy.

Wstępna część badań obejmowała wyznaczenie parametrów równowagowych i kinetycznych sorpcji jonów Cu^{2+} , Cr^{3+} oraz p-krezolu na wybranych sorbentach, oraz badania równowagi i kinetyki separacji micelarnej. W tej części określono skuteczność separacji fenoli w oparciu o mechanizm solubilizacji i skuteczności separacji jonów metali (Cu^{2+} i Cr^{3+}) wspomaganej micelami w oparciu o mechanizm wymiany jonowej.

Druga część doświadczeń dotyczyła sprawdzenia skuteczności i efektywności separacji dla różnych membranowych układów zintegrowanych z sorpcją i solubilizacją. Badania przeprowadzono dla procesów membranowych w układzie jednokierunkowym, układzie krzyżowo-prądowym, układzie z modułem zanurzonym, a także w układzie kontaktorowym.

4.2 METODYKA DOŚWIADCZALNA

4.2.1 WYZNACZANIE PARAMETRÓW RÓWNOWAGOWYCH I KINETYCZNYCH PROCESU SORPCJI

W pierwszym etapie badań wyznaczono podstawowe parametry równowagowe i kinetyczne dla procesów sorpcyjnych różnych sorbentów. Wyznaczono maksymalne pojemności sorpcyjne oraz stałe kinetyczne dla wybranych sorbentów i jonów metali. Sprawdzone wpływ warunków środowiskowych, takich jak pH i temperatura, na wydajność procesu.

Pomiary dotyczące **równowagi** procesu sorpcji prowadzono metodą szarżową. Przygotowywano modelowe roztwory jonów metalu o różnych stężeniach (10-200 mg/l) i ustalonym pH 5.0 oraz czterech stężeniach sorbentu (0.5, 1, 1.5 oraz 2g/l). Próbki umieszczano w kolbach Erlenmayer'a o pojemności 250 ml, po dodaniu odpowiedniej ilości sorbentu, inkubowano w wytrząsarkach firmy ELPAN typu 357 w stałej temperaturze 20°C przez okres wystarczający do osiągnięcia stanu równowagi. Następnie próbki odsączano w celu oddzielenia sorbentu. Stężenie jonów metalu w roztworze określano metodą kolorymetryczną. Stężenie metalu zaadsorbowane na powierzchni sorbentu przeliczano za pomocą wyrażenia:

$$q = \frac{(C_{i,0} - C_i) \cdot v_{rr}}{X} \quad (4.2.1)$$

gdzie:

q – ilość metalu zaadsorbowana na sorbencie [mg/g]

$C_{i,0}$ – stężenie początkowe metalu w roztworze [mg/l]

C_i – stężenie metalu w roztworze [mg/l]

v_{rr} – objętość roztworu [l]

X – masa sorbentu [g]

Sprawdzano wpływ parametrów procesowych takich, jak temperatura i pH na równowagę i kinetykę sorpcji (Tabela 4.2.1). Przeprowadzono serię eksperymentów w różnych temperaturach (20, 40 i 60°C) oraz różnych pH (3.0, 4.0, 5.0).

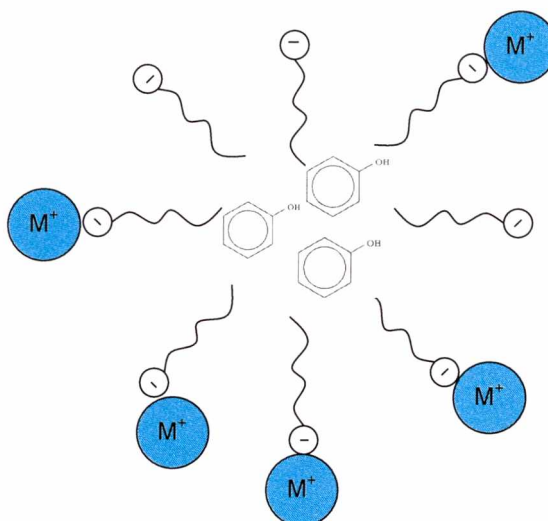
Tabela 4.2.1 Parametry procesowe

Parametr	Wartość
Temperatura [°C]	20, 40, 60
pH	3.0, 4.0, 5.0

W pomiarach dotyczących **kinetyki** procesu sorpcji monitorowano zmiany stężenia jonów metalu w czasie trwania eksperymentu. Przygotowano roztwór jonów metalu o zadanim stężeniu 125 mg/l i ustalonym pH. Do roztworu dodawano 0.5 g sorbentu, poddając roztwór mieszaniu, utrzymując temperaturę na stałym poziomie 20°C. W określonych odstępach czasu pobierano próbki do analizy, natychmiast je odsączało w celu oddzielenia sorbentu i analizowano na obecność jonów metalu. Doświadczenie prowadzone było do momentu osiągnięcia stanu równowagi.

4.2.2 BADANIE RÓWNOWAGI I KINETYKI SEPARACJI MICELARNEJ

Micele zastosowano w tej pracy w celu związania składników zanieczyszczeń w większe agregaty, a następnie ich efektywne oddzielenia od wody za pomocą membran UF. Przy czym fenole były solubilizowane w hydrofobowym wnętrzu, a jony metali łączyły się z micelami drogą wymiany jonowej (Rys. 4.2.1).



Rys. 4.2.1 Sposoby wiązania związków organicznych i jonów metali ciężkich przez micelle

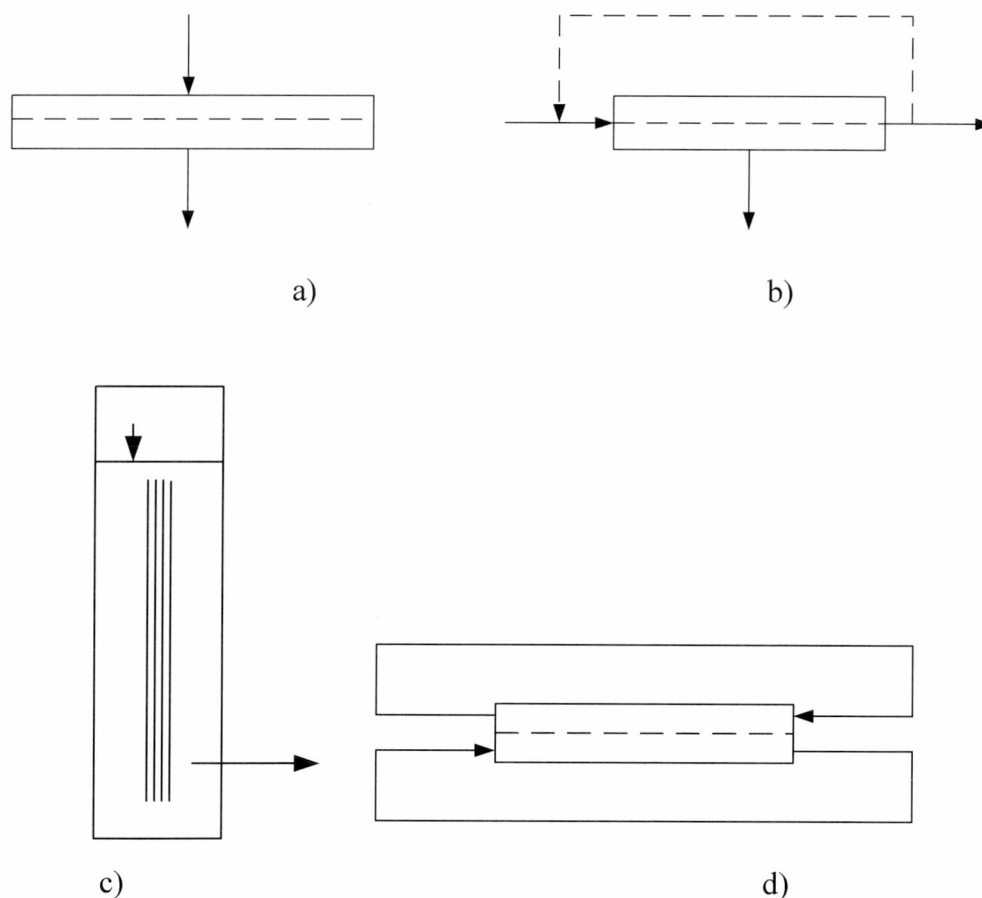
Aby określić równowagę procesu separacji micelarnej, wykonano serię doświadczeń z wykorzystaniem modułu ultrafiltracyjnego. Przygotowano roztwory micelarne (CTAB i SDS) o określonych stężeniach, do których dodano odpowiednią ilość p-krezolu, a następnie oddzielano agregaty micelarne zawierające zsolubilizowany związek przy użyciu membrany ultrafiltracyjnej. Sprawdzono również wpływ obecności metali ciężkich w roztworze na separację fenoli.

Przeprowadzono doświadczenie mające na celu sprawdzenie szybkości procesu solubilizacji. Przygotowano emulsję, powstałą przez zmieszanie wody destylowanej oraz p-

krezolu. Rozpuszczalność p-krezolu w wodzie w temperaturze 20°C wynosi 1.9 g, naważono dodatkowo 14% nadmiaru tego związku. Emulsję miareczkowano roztworem CTAB-u o stężeniu 30 mmol/l do momentu sklarowania emulsji. Znając potrzebną do sklarowania emulsji objętość CTAB, powtórzono doświadczenie, wlewając tę objętość do przygotowanej emulsji w celu zaobserwowania szybkości procesu solubilizacji – wykonano serię zdjęć poklatkowych.

4.2.3 STOSOWANE UKŁADY MEMBRANOWE

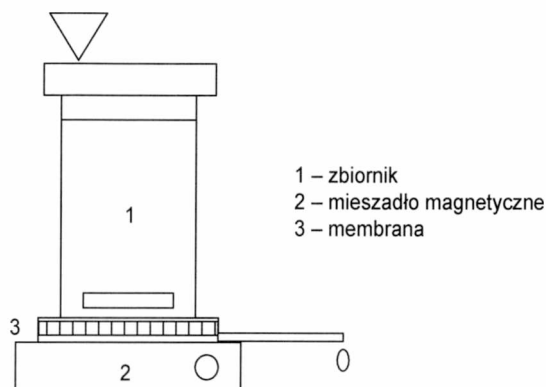
W tej części pracy przeprowadzono doświadczenia dotyczące oczyszczania wody z wybranych zanieczyszczeń w układach zintegrowanych: sorpcji i separacji micelarnej wspomaganych membraną (Rys. 4.2.2).



Rys. 4.2.2 Rodzaje instalacji membranowych wykorzystane w badaniach dotyczących układów zintegrowanych: a) jednokierunkowy (*dead-end*), b) krzyżowo-prądowy (*cross-flow*), c) z modulem zanurzonym d) kontaktorowy. Przeprowadzone doświadczenia wykonane zostały w następujących układach:

1. jednokierunkowym (*dead-end*),
2. krzyżowo-prądowym (*cross-flow*),
3. z modulem zanurzonym (*submerged hollow-fibre*),
4. kontaktorowym.

Układ zamknięty (*dead-end*) stanowiła komórka ultrafiltracyjna o pojemności 200 ml, z membraną ultrafiltracyjną płaską o cut-off 30 kDa (Rys. 4.2.3). Powierzchnia permeacji wynosiła 14 cm². Ciśnienie w komórce, wytworzone z użyciem sprężarki, monitorowano za pomocą manometru firmy KFM (zakres 0-200 kPa).



Rys. 4.2.3 Schemat komórki ultrafiltracyjnej pracującej w układzie *dead-end*

Przygotowano roztwór zawierający określone stężenia poszczególnych składników. W określonych odstępach czasu pobierano próbki i analizowano stężenie p-krezolu lub Cr(III) w permeacie. Doświadczenie prowadzono przy ciśnieniu na wlocie 100 kPa. Określono wpływ stężenia surfaktantu/sorbentu oraz mieszania (200 rpm) na efektywność procesu (Tabela 4.2.2).

Tabela 4.2.2 Stężenia związków użytych w doświadczeniach w układzie jednokierunkowym

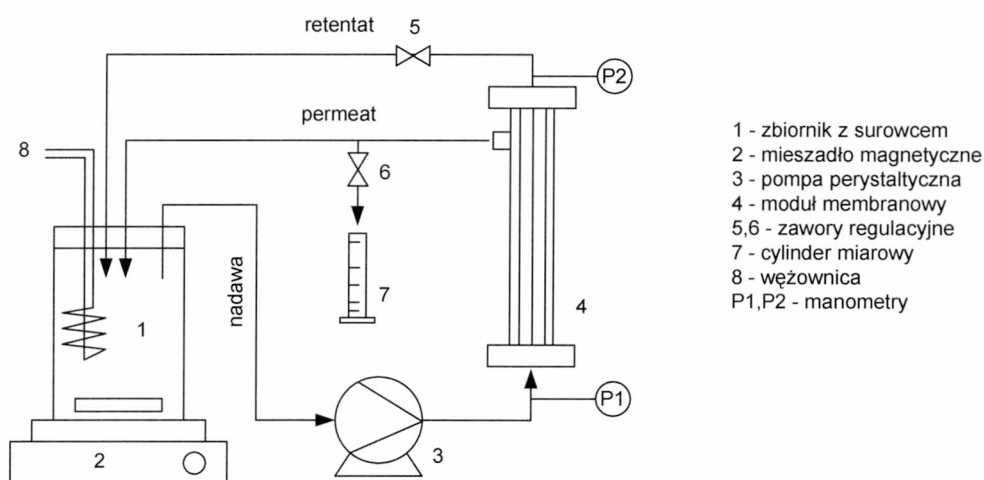
Seria doświadczeń	Związek solubilizujący/sorbent	Stężenie	Związek separowany	Stężenie [mg/l]
1	CTAB	2, 10 mM	p-krezol	50
2	węgiel aktywny	0.5, 2.5 g/l	p-krezol	50
3	węgiel aktywny	0.5, 2.5 g/l	Cr(III)	50
4	łupiny orzeszków ziemnych	0.5, 2.5 g/l	Cr(III)	50

Doświadczenia w **układzie krzyżowo-prądowym (*cross-flow*)** przeprowadzono w instalacji z modułem kapilarnym – pracującym w układach z recyrkulacją i bez zawracania retentatu. Charakterystykę kapilarnego modułu membranowego, używanego w doświadczeniach przedstawiono w Tabeli 4.2.3.

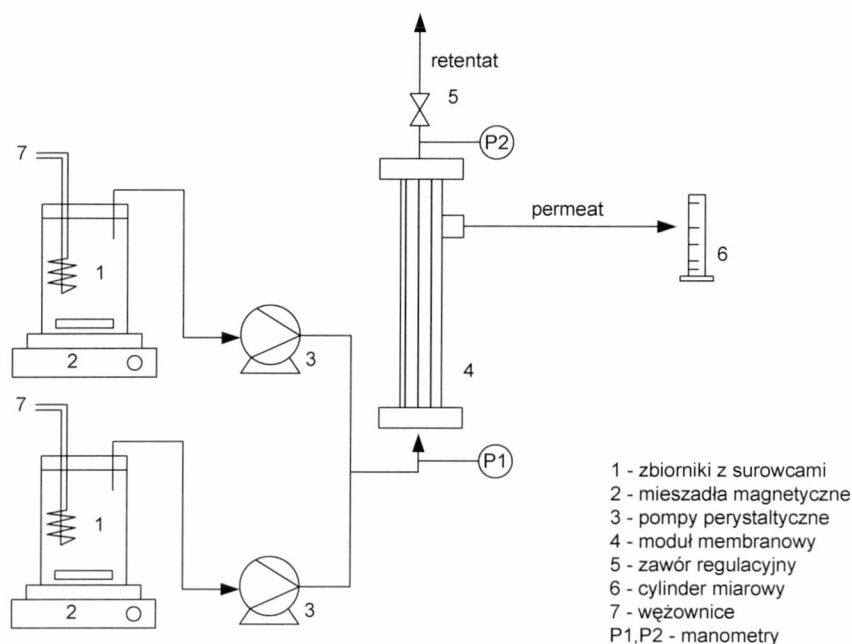
Tabela 4.2.3 Charakterystyka modułu membranowego

Kształt membrany	Materiał	Cut - Off [kDa]	Liczba kapilar w membranie	Długość membrany [m]	Średnica hydrauliczna [mm]	Powierzchnia membrany [m ²]
kapilarna	polisulfon, hydrofilowa	30	15	0.055	0.9	0.0023

Układ badawczo-pomiarowy stanowił system ultrafiltracyjny, składający się z kapilarnego modułu membranowego oraz zbiornika retentatu o pojemności 1l (Rys. 4.2.4 i 4.2.5). Surowiec pompowany był za pomocą pompy perystaltycznej firmy Elpan (typ 372C) z możliwością regulacji przepływu. W trakcie eksperymentu wszystkie parametry procesowe były kontrolowane i utrzymywane na określonym poziomie. Prawidłowe wymieszanie składników w zbiorniku zapewniało mieszadło magnetyczne firmy Heidolph (MR 3001K), ciśnienie mierzono manometrami firmy KFM mierzącymi w zakresie 0 – 1.6 bar. Stężenie monitorowanego związku w permeacie i w retentacie mierzone było spektrofotometrycznie przy określonej długości fali.



Rys. 4.2.4 Schemat instalacji w układzie krzyżowo-prądowym z recyrkulacją



Rys. 4.2.5 Schemat instalacji w układzie krzyżowo-prądowym otwartym

Zbadano kinetykę sorpcji membranowej w układzie z recyrkulacją oraz w układzie otwartym. Określono wpływ stężenia sorbentu oraz obecność membrany na kinetykę procesu sorpcji (Tabela 4.2.4).

Tabela 4.2.4 Parametry procesowe sorpcji w układzie krzyżowo-prądowym z recyrkulacją

Stężenie sorbentu [g/l]	Stężenie Cr^{3+} [mg/l]	Stężenie p-krezolu [mg/l]	Ciśnienie transmembranowe [bar]	Prędkość przepływu [m/s]
0.25	50	50	0.46	0.5
0.50				
1.0				

Przeprowadzono dwie serie doświadczeń w układzie z recyrkulacją. Za każdym razem przygotowywano 1l roztworu związku sorbowanego (Cr^{3+} lub p-krezolu), rozpoczynano pracę instalacji w celu wysycenia membrany i przewodów (miało to zapobiegać adsorpcji związków podczas procesu). Po 15 minutach mierzono stężenie związku, uznając je za stężenie początkowe. Kolejno do zbiornika z surowcem dodawano odważoną masę sorbentu i rozpoczynano właściwy proces separacji. W pierwszej serii doświadczeń badano sorpcję w rdzeniu – nie odbierano permeatu, zawiesina cyrkulowała w instalacji, a stężenie usuwanego związku określano po odsączeniu sorbentu. W drugiej serii stężenie usuwanego związku monitorowano, pobierając w określonych odstępach czasu próbki permeatu i analizując pod kątem obecności Cr^{3+} (lub p-krezolu).

W układzie otwartym procedura wysycania membrany była taka sama. Przygotowano w osobnych zbiornikach zawiesinę sorbentu, oraz roztwór modelowego zanieczyszczenia. Przewody doprowadzające surowce spotykały się tuż przed modulem membranowym – sorpcja zachodziła dopiero w obrębie modułu membranowego. Parametry procesowe zebrano w Tabeli 4.2.5.

Tabela 4.2.5 Parametry procesowe sorpcji w układzie krzyżowo-prądowym otwartym

Stężenie sorbentu [g/l]	Stężenie p-krezolu [mg/l]	Ciśnienie transmembranowe [bar]	Prędkość przepływu [m/s]
0.25	50	0.29	0.5
		0.47	
		0.72	

Stopień zatrzymania surfaktanów, p-krezolu, fenolu i ksilenolu, w zależności od stężenia surfaktantu, zostały zbadane w ultrafiltracyjnym module membranowym z zastosowaniem przepływu krzyżowo-prądowego. W badaniach dotyczących wyznaczenia współczynników retencji surfaktanów, p-krezolu, fenolu i ksilenolu, w zależności od stężenia surfaktantu przygotowywano roztwory zawierające odpowiednią ilość związku solubilizowanego oraz surfaktantu. Dane zostały zebrane w Tabeli 4.2.6.

Tabela 4.2.6 Parametry procesowe separacji surfaktantów i fenoli w układzie krzyżowo-prądowym

Stężenie surfaktantu [mM]	Stężenie fenoli [mg/l]	Ciśnienie transmembranowe [bar]	Prędkość przepływu [m/s]
1	0 50	0.46	0.5
2			
5			
10			
20			
30			

Dla powyższego układu stopień zatrzymania surfaktantu oraz fenoli obliczony został z równania:

$$R = \left(\frac{C_{i,r} - C_{i,p}}{C_{i,r}} \right) \cdot 100\% \quad (4.2.2)$$

przy czym:

R - stopień zatrzymania separowanego związku (tzw. współczynnik retencji), [%]

$C_{i,r}$ - stężenie związku w retentacie, [mg/l]

$C_{i,p}$ - stężenie związku w permeacie, [mg/l]

Przeprowadzono serię doświadczeń dotyczących równoczesnego usuwania fenoli oraz jonów metali ciężkich (Cu^{2+} lub Cr^{3+}). Do 1l roztworu zawierającego odpowiedni fenol dodawano 100 mg jonów Cr(III) oraz odpowiednią ilość surfaktantu SDS (Tabela 4.2.6). Wyznaczono współczynniki retencji fenoli oraz jonów Cu (II) i Cr(III).

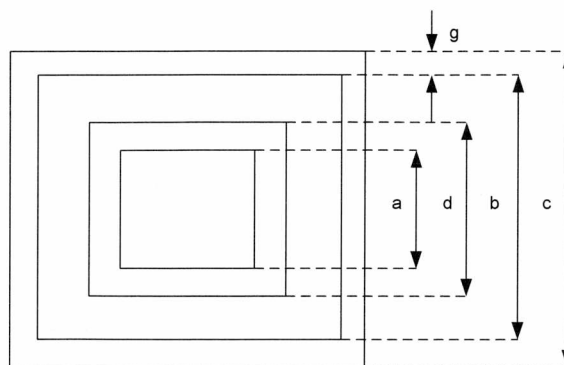
Układ membranowy z **zanurzonymi membranami kapilarnymi typu *hollow fiber*** składał się z prostopadłościennej obudowy, czyli zbiornika otwartego od góry, wewnątrz którego na wysokości 0.06 m od dna umieszczona była rura wznosząca o przekroju kwadratowym otwarta zarówno od góry, jak i od dołu o wysokości 1.5 m, przy czym długość boku podstawy wynosi 0.116 m. W rurze wznoszącej na wysokości 0.32 m od dna znajdowała się wiązka swobodnie zanurzonych kapilar włosowatych o średnicy 0.2 mm. Wysokość modułu wynosiła 2 m, zaś długość każdego boku podstawy wynosi 0.176 m. Grubość ścianek zarówno obudowy jak i rury wznoszącej wynosiła 8 mm.

Membrana używana w badaniach była membraną mikrofiltracyjną typu *hollow fiber*, wykonaną z polipropylenu. Pełną charakterystykę membrany przedstawia Tabela 4.2.7.

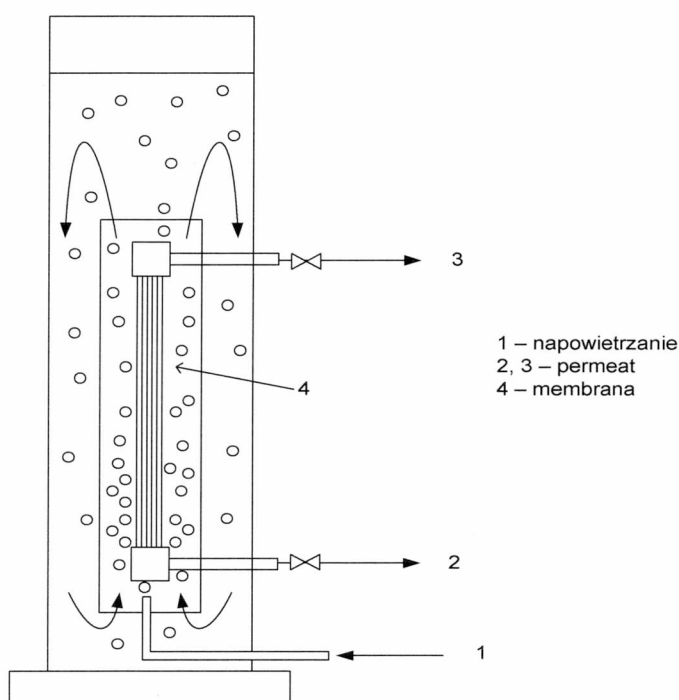
Tabela 4.2.7 Parametry charakterystyczne membrany

Wielkość charakterystyczna	Wartość	Jednostki
średnica wewnętrzna włókien	0.240	mm
średnica zewnętrzna włókien	0.310	mm
grubość ścianek włókien	0.035	mm
długość włókien	75	cm
wielkość porów	0.1×0.7	μm
liczba włókien	1400	
porowatość	50	%
wytrzymałość	2	N/włókno
powierzchnia permeacji	1.022	m ²

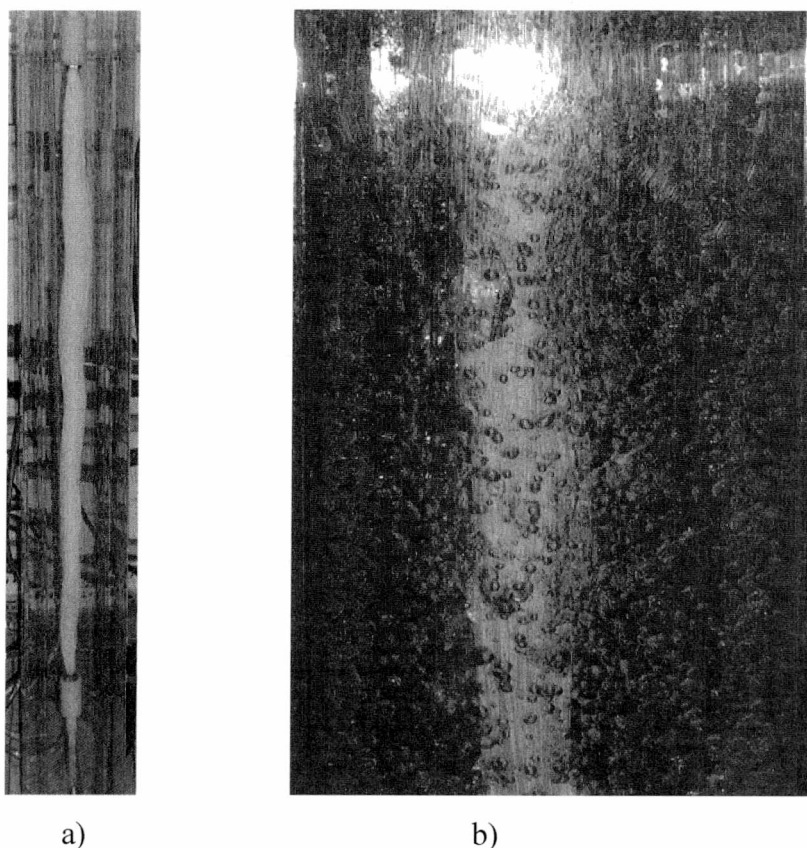
Gaz, w postaci sprężonego powietrza ze sprężarki Airmaster TÜV/GS, dostarczany był poprzez dystrybutor umieszczony na wysokości 0.4 m; średnica otworu, którym gaz dostawał się do układu wynosi 10 mm. Intensywność napowietrzania kontrolowana była poprzez wskazania uprzednio wycechowanego rotametu ZACH „Metalchem”. Na Rys. 4.2.6 przedstawiony został przekrój poprzeczny modułu, a na Rys. 4.2.7-4.2.8 schemat całej instalacji.



Rys. 4.2.6 Przekrój poprzeczny przez instalację badawczą
($a = 0,1 \text{ m}$, $b = 0,16 \text{ m}$, $c = 0,176 \text{ m}$, $d = 0,116 \text{ m}$, $g = 0,008 \text{ m}$)



Rys. 4.2.7 Schemat instalacji badawczej



a)

b)

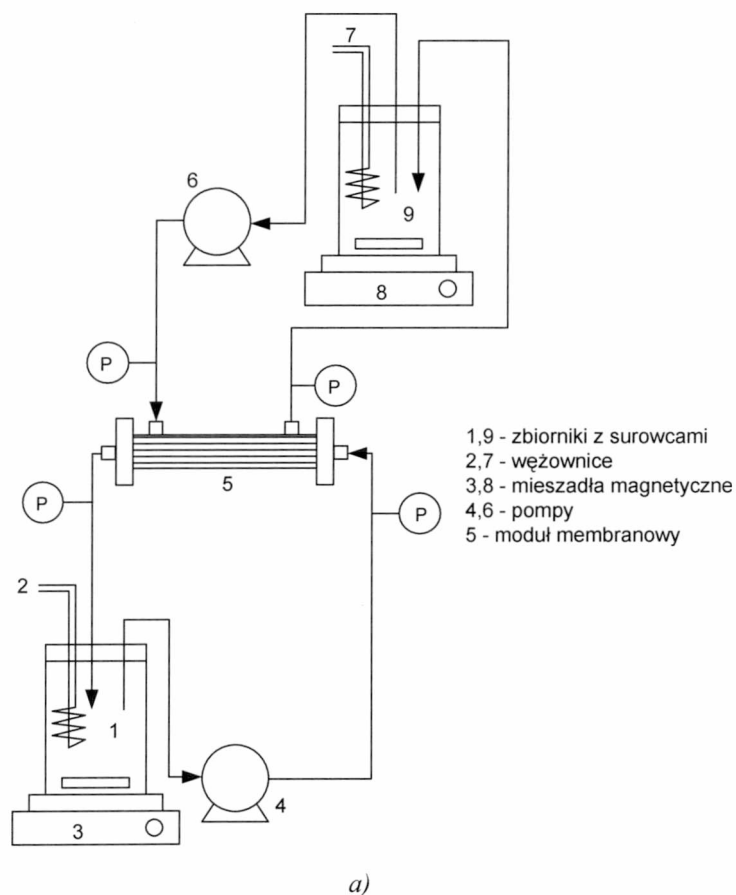
Rys. 4.2.8 Instalacja submerged hollow fiber

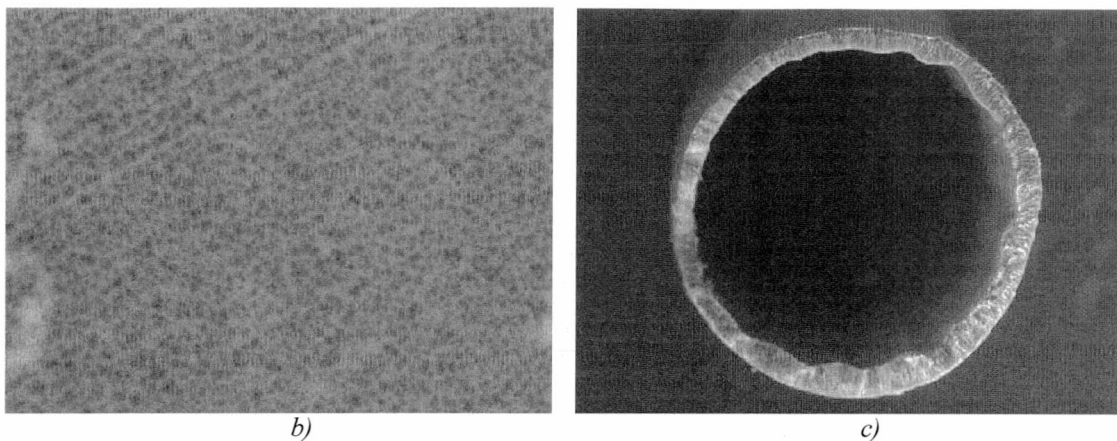
(a – widok na membranę, b – membrana pod wpływem napowietrzania)

W badaniach w układzie *submerged hollow fiber* przygotowywano taki roztwór p-krezolu, aby po dodaniu do wody znajdującej się w kolumnie z membraną uzyskać roztwór o stężeniu 0.1 g/l. Następnie membrana wysycana była roztworem p-krezolu przez 5–10 min. W tym czasie stosowano minimalne napowietrzanie zapewniające cyrkulację cieczy w układzie, a tym samym wyrównanie stężenia p-krezolu w całej objętości. Po uzyskaniu stałej wartości stężenia p-krezolu (analiza spektrofotometryczna próbek) dodawano do układu zawiesinę węgla aktywnego o stężeniu takim, aby zapewnić oczekiwane końcowe stężenie węgla w całym układzie (0.5; 1.5; 20 g/l). Jednocześnie zapewniano odpowiednie napowietrzanie zgodne ze wskazaniami rotametrów. Proces monitorowano poprzez pomiar zmian stężenia p-krezolu w permeacie aż do chwili ustabilizowania się wartości stężenia p-krezolu. Sorpcję jonów chromu w instalacji *submerged hollow fiber* przeprowadzono również w sposób opisany powyżej

BADANIA W UKŁADZIE KONTAKTOROWYM

Przeprowadzono też serię doświadczeń w układzie pracującym w trybie przeciwpłdowym z cyrkulacją z pojedynczym kontaktem membranowym (Rys. 4.2.9). Surowce pompowane były za pomocą pompy perystaltycznej firmy Elpan (typ 372C) z możliwością regulacji przepływu (dla mniejszych prędkości) oraz za pomocą pompy z możliwością ustawienia stałego przepływu firmy Flender-Himmel (dla większych prędkości). Ciśnienia monitorowano za pomocą manometrów firmy KFM, natężenie przepływu za pomocą rotametu D-4BA firmy Kytölä. Parametry techniczne zastosowanego modułu membranowego zestawiono w Tabeli 4.2.3, poniżej przedstawiono schematy instalacji zastosowanych do badań (Rys. 4.2.9).



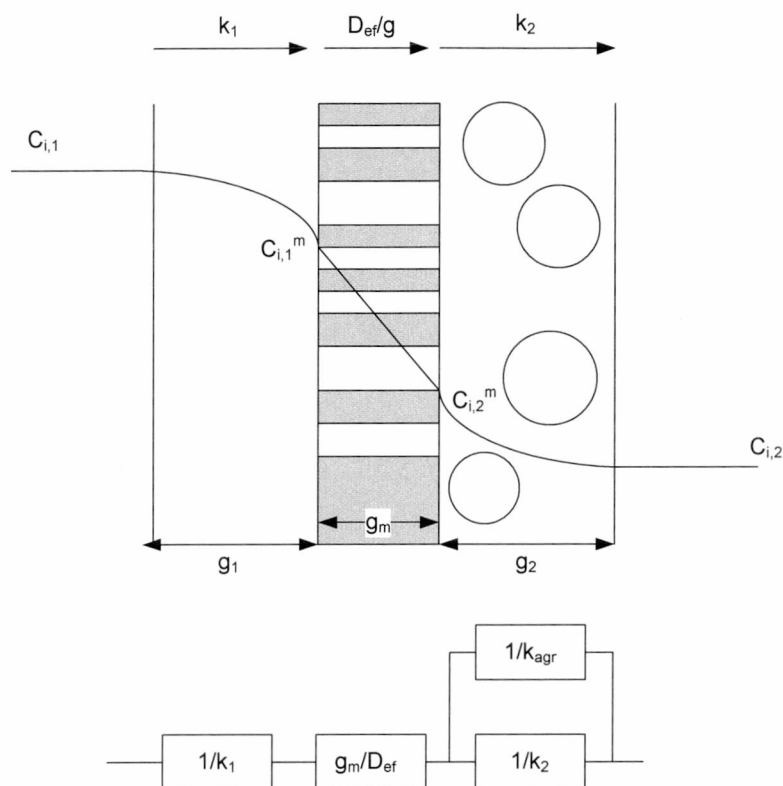


Rys. 4.2.9 Układ przeciwprądowy z cyrkulacją z pojedynczym kontaktem membranowym: a) schemat instalacji, b) powierzchnia membrany używanej w badaniach widziana pod mikroskopem elektronowym, c) Kapilara z modułu membranowego stosowanego podczas badań widziana pod mikroskopem elektronowym

OGÓLNY MODEL TRANSPORTU MASY W UKŁADZIE KONTAKTOROWYM

Transport masy w kontaktorze membranowym można opisać za pomocą modelu warstwowego (Rys. 4.2.10). Można wyróżnić następujące etapy, które charakteryzują odpowiednie współczynniki wnikania:

- dyfuzja przez warstwę graniczną fazy 1 (k_1),
- dyfuzja przez membranę (k_m),
- dyfuzja przez warstwę graniczną fazy 2 (k_2),
- wiązanie składnika w agregatach (k_{agr}).



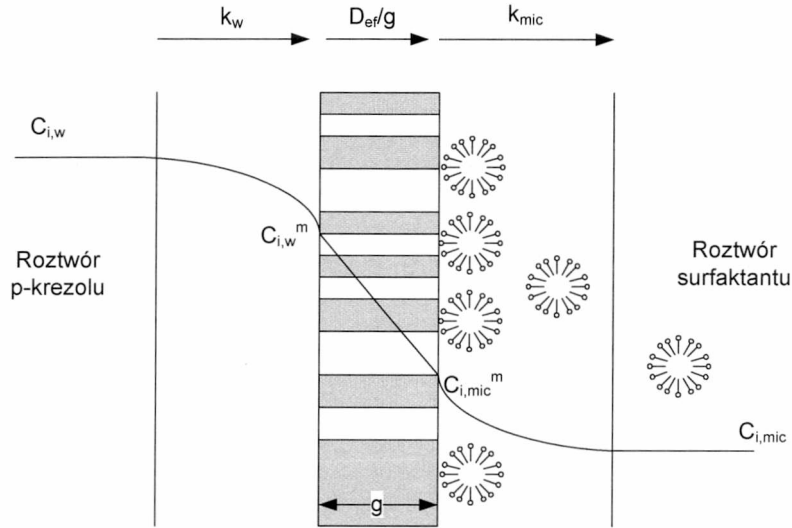
Rys. 4.2.10 Transport masy w kontaktorze membranowym

Po obu stronach membrany, w układzie z micelami oraz sorbentem, znajdowała się woda. W takim układzie zwilżalność membrany oraz jej konfiguracja nie odgrywały większej roli ze względu na ciągłość fazy wodnej. Współczynnik podziału jest w tym przypadku równy jedności. Opory trzech pierwszych etapów sumują się – są to opory szeregowo. Szybkość charakteryzująca wiązanie składnika przez większe agregaty (np. micelle) sumuje się z szybkością wnikania w warstwę 2 (opory równoległe):

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_1} + \frac{g_m}{D_{ef}} + \frac{1}{k_2 + k_{agr}} \quad (4.2.3)$$

Ponieważ szybkości wnikania masy po stronie akceptorowej membrany sumują się – opór mniejsza się znacznie przy zastosowaniu medium akceptorowego takiego jak np. micela.

SPOSÓB WYZNACZANIA WSPÓŁCZYNNIKÓW WNIKANIA MASY W UKŁADZIE KONTAKTOROWYM



Rys. 4.2.11 Rozkład stężeń przy powierzchni membrany

W przypadku opisu kinetyki transportu masy w warunkach niestacjonarnych (Rys. 4.2.11) korzysta się z ogólnego równania bilansu masy po stronie donorowej:

$$-V \frac{dC_{i,w}}{dt} = k_w A_m (C_{i,w} - C_{i,w}^m) \quad (4.2.4)$$

gdzie $C_{i,w}$ to stężenie składnika w rdzeniu fazy donorowej, $C_{i,w}^m$ to stężenie składnika w warstewce przymembranowej fazy donorowej, k_w to współczynnik wnikania od strony fazy donorowej.

Po jego scałkowaniu z uwzględnieniem warunku początkowego, $t = 0$, $C_{i,w} = C_{i,w0}$ otrzymuje się równanie do identyfikacji współczynnika wnikania masy p-krezolu po stronie donorowej:

$$C_{i,w}(t) = (C_{i,w0} - C_{i,w}^m) \exp(-k_w \frac{A_m}{V} t) + C_{i,w}^m \quad (4.2.5)$$

Podobnie postępuje się przy wyznaczaniu współczynnika wnikania po stronie akceptorowej:

$$V \frac{dC_{i,mic}}{dt} = k_{mic} A_m (C_{i,mic}^m - C_{i,mic}), \quad t = 0, C_{i,mic} = 0 \quad (4.2.6)$$

$$C_{i,mic}(t) = C_{i,mic}^m [1 - \exp(k_{mic} \frac{A_m}{V} t)] \quad (4.2.7)$$

Współczynniki przenikania masy wyznacza się, w przypadku kontaktora membranowego analogicznie jak dla kontaktorów membranowych w ekstrakcji ciecz – ciecz. Równanie bilansu masy ma postać:

$$V_j \cdot (c_{j,wylot} - c_{j,wlot}) = K_j \cdot A_m \cdot \Delta c_{j,sr} \quad (4.2.8)$$

gdzie V_j oznacza objętościowe natężenie przepływu danej fazy (j), K_j jest współczynnikiem przenikania masy (w odniesieniu do wybranej fazy), natomiast wartość siły napędowej w całym module określa się jako średnią logarymiczną sił napędowych na początku i końcu modułu:

$$\Delta c_{j,sr} = (\Delta c_{j,wylot} - \Delta c_{j,wlot}) / \ln(\Delta c_{j,wylot} / \Delta c_{j,wlot}) \quad (4.2.9)$$

Lokalną wartość siły napędowej dla i-tego składnika można wyrazić jako różnicę stężeń w rdzeniu i na powierzchni międzyfazowej dla fazy wodnej (w) i organicznej (o):

$$\begin{aligned} \Delta C_{i,o} &= C_{i,o}^m - C_{i,o} = m_i C_{i,w} - C_{i,o} \\ \Delta C_{i,w} &= C_{i,w} - C_{i,w}^m = C_{i,w} - \frac{C_{i,o}}{m_i} \end{aligned} \quad (4.2.10)$$

Współczynnik podziału m_i dla określonego układu ekstrakcyjnego może być zaczerpnięty z literatury lub wyznaczony doświadczalnie. Kinetykę transportu masy w porach membrany określa dyfuzja D_{ij} i-tego składnika w j-tej fazie (gdzie indeks j może oznaczać fazę wodną lub organiczną), a kinetykę transportu masy w membranie określa współczynnik k_{mj} , który oblicza się z uwzględnieniem grubości membrany g_m , krętości porów τ_m , oraz porowatości membrany ε_m , w zależności od tego, która faza penetruje wewnątrz porów membrany:

$$k_{mj} = \frac{D_{ij} \varepsilon_m}{g_m \cdot \tau_m} \quad (4.2.11)$$

Współczynniki przenikania K_j oblicza się dla każdej j-tej fazy osobno na podstawie znanych równań kryterialnych postaci:

$$Sh = C Re^\alpha Sc^\beta \quad (4.2.12)$$

gdzie stała C zależy od parametrów konstrukcyjnych i kierunku przepływu strumieni.

Liczby kryterialne oblicza się ze wzorów:

liczba Sherwood'a

$$Sh = \frac{k \cdot d_h}{D_{ef}} \quad (4.2.13)$$

liczba Reynolds'a

$$Re = \frac{u \cdot d_h \cdot \rho}{\eta} \quad (4.2.14)$$

liczba Schmidt'a

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D_{ef}} \quad (4.2.15)$$

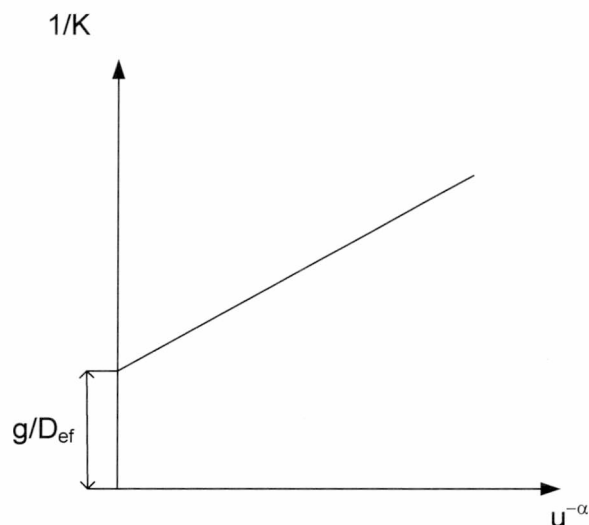
Aby określić charakter przepływu w kapilarach, mierzono spadki ciśnień przy różnych prędkościach przepływu oraz wyznaczono współczynniki oporu ze wzoru Darcy-Weisbach'a (4.2.16) oraz sporządzono wykres zależności $\lambda=f(Re)$.

:

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{L_a}{d_w} \cdot \frac{\rho \cdot u^2}{2} \quad (4.2.16)$$

METODA WILSON'A

Metoda Wilsona pozwala na wyznaczenie oporu dyfuzyjnego membrany. Wyznacza się go przez ekstrapolację zależności $K^{-1} = f(u^{-\alpha})$, gdzie α oznacza stałą empiryczną wyznaczoną doświadczalnie w taki sposób, aby zależność była prostoliniowa (Rys. 4.2.12).



Rys. 4.2.12 Schemat graficznej metody Wilson'a

Aby poznać kinetykę w każdej fazie, proces prowadzono tak, by zniwelować opory z jednej strony membrany i zbadać zmianę stężenia w czasie z jej drugiej strony. Z jednej strony membrany znajdował się duży zbiornik (1l co zapewniało stałość stężenia) z jak największą prędkością cyrkulującego roztworu (2 m/s), z drugiej zbiornik znacznie mniejszy (100 ml), w którym badano zmianę stężenia w czasie. Powyższy schemat doświadczenia zastosowano zarówno od strony fazy wodnej (wodny roztwór p-krezolu), jak i od strony fazy micelarnej (wodny roztwór surfaktantu). Ponadto, oba roztwory przepływały od strony rurkowej membrany, jak i od strony płaszczowej.

Proces prowadzono z zapewnieniem izotermicznych warunków (20°C), z zastosowaniem różnych prędkości przepływających faz.

Przeprowadzono serię doświadczeń dotyczących sorpcji membranowej w układzie kontaktorowym. Zawieszinę węgla aktywnego wprowadzano do wnętrza kapilar, roztwór p-krezolu płynął po stronie zewnętrznej. Proces prowadzono przy trzech różnych prędkościach zawiesiny (0.135, 0.247, 0.349 m/s) i jednej prędkości przepływu roztworu p-krezolu (0.43 m/s).

METODA WYZNACZANIA WSPÓŁCZYNNIKÓW WNIKANIA ZWIĄZANYCH Z OBECNOŚCIĄ MICELI W FAZIE AKCEPTOROWEJ

Porównano wykresy Wilson'a dla układu z czystą wodą i dla układu z micelami.

Równanie kryterialne dla przepływu burzliwego można sprowadzić do postaci:

$$k = A \cdot u^{0.8} \quad (4.2.17)$$

gdzie A jest stałą, na którą składają się wartości $d_h, D_{ef}, \rho, \mu, C$.

Po zredukowaniu oporu po stronie donorowej membrany, współczynniki wnikania masy można wyrazić wzorami:

dla czystej wody

$$k_2 = A \cdot u^{0.8} \quad (4.2.18)$$

dla układu z micelami

$$k_2 + k_{agr} = A' \cdot u^{0.8} \quad (4.2.19)$$

Stałą związaną z obecnością miceli po stronie akceptorowej można zatem wyznaczyć z równania:

$$k_{agr} = (A' - A) \cdot u^{0.8} \quad (4.2.20)$$

gdzie: A jest również odwrotnością tangensa kąta nachylenia prostej z wykresu Wilson'a.

METODA WYZNACZANIA KRĘTOŚCI PORÓW I POROWATOŚCI MEMBRANY

Zależność między efektywnym a rzeczywistym współczynnikiem dyfuzji można przedstawić za pomocą równania:

$$D_{ef} = D \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (4.2.21)$$

Porowatość membrany, to stosunek powierzchni przekroju kapilar do powierzchni membrany:

$$\varepsilon = \frac{A_k}{A_m} \quad (4.2.22)$$

Objętość kapilar możemy wyznaczyć znając masę wody wypełniającą kapilary oraz jej gęstość.

$$V_k = \frac{m_w}{\rho_w} \quad (4.2.23)$$

Krętość porów to stosunek długości i grubości membrany:

$$\tau = \frac{l}{g} \cdot \left(\frac{A_k}{A_m} \right) = \frac{V_k}{g \cdot A_m \cdot \varepsilon} = \frac{m_w}{\rho_w \cdot g \cdot A_m \cdot \varepsilon} \quad (4.2.24)$$

Z powyższych równań otrzymujemy następujące zależności:

$$\frac{\varepsilon}{\tau} = \frac{D_{ef}}{D} \quad (4.2.25)$$

$$\tau = \frac{m_m - m_s}{\rho_w \cdot g \cdot A_m} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \quad (4.2.26)$$

Wyznaczając masę membrany z kapilarami wypełnionymi wodą (m_m) oraz masę membrany suchej (m_s) obliczyć można interesujące nas parametry.

Regeneracja membran

Zarówno przed jak i po każdym eksperymencie membrany poddawane były myciu. Procedura mycia obejmowała następujące etapy:

- płukanie wodą destylowaną, czas: 15 min, temperatura: 25 - 30 °C;
- mycie zasadowe z użyciem 1% roztworu Daraflux (firmy AMICON), czas 40 min, temperatura: 25 - 30 °C;
- płukanie wodą destylowaną, czas : 15 min, temperatura: 25 - 30 °C;
- wtórne płukanie wodą destylowaną w tych samych warunkach co wcześniej.

Przed jak i po badaniu sprawdzano czystość membrany, wykonując pomiar strumienia wody destylowanej przy danym ciśnieniu transmembranowym porównując go z wynikami modelowym dla czystej wody.

Każdorazowo po zakończeniu eksperymentu aparaturę napełniano roztworem 0,1% azydku sodu, aby zapobiec wzrostowi mikroorganizmów i wysychaniu membrany.

4.3 ODCZYNNIKI, METODY ANALITYCZNE

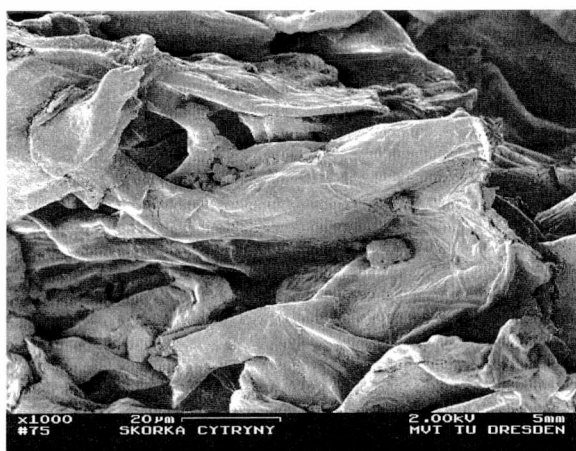
W badaniach dotyczących separacji w układach zintegrowanych stosowano następujące odczynniki chemiczne:

- modelowe składniki zanieczyszczeń: sól chromu $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}]$ oraz sól miedzi $[\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}]$, POCh S.A. Gliwice; p-krezol, fenol, ksilenol, Aldrich
- związki niezbędne do wykonania analiz kolorymetrycznych: dietylotiotiokarbaminian sodu (Aldrich), guma arabska, POCh S.A., EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy), POCh S.A. Gliwice, 0.1 M NaOH i 0.1 M HCl (POCh S.A. Gliwice);
- surfaktanty wykorzystywane w badaniach solubilizacji (Tabela 4.3.1): SDS (dodecylosiarczan sodu), surfaktant anionowy, POCh S.A. Gliwice; CTAB (bromek heksadecylotrimetyloamoniowy), surfaktant kationowy, Aldrich.

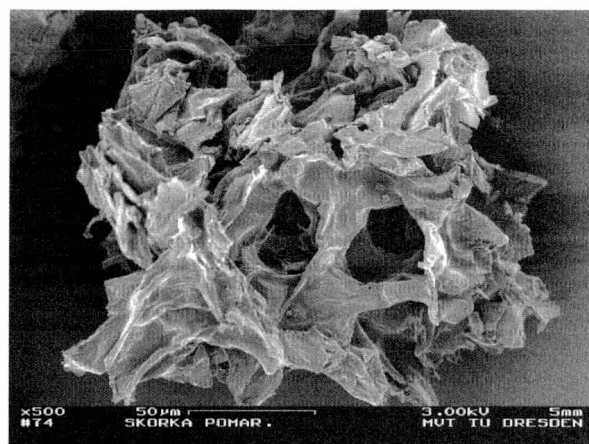
Tabela 4.3.1 Charakterystyka używanych surfaktantów

Nazwa związku	Masa molowa	Krytyczne stężenie micelarne (CMC)
SDS	288.38 g/mol	$8.3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
CTAB	346.50 g/mol	$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

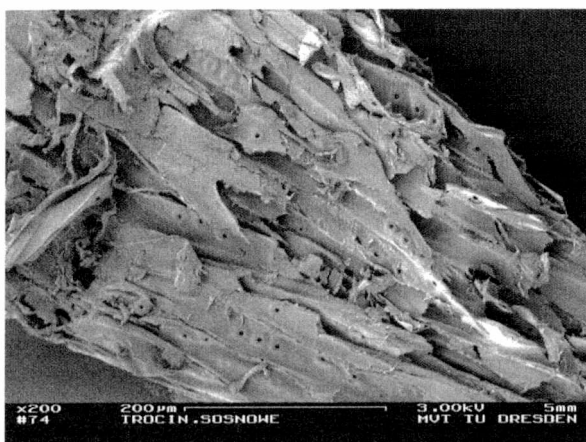
W celu zmniejszenia kosztów procesu, sprawdzono zdolność sorpcyjną wybranych materiałów odpadowych, takich jak: łupiny orzeszków ziemnych, łupiny słonecznika, skórka pomarańczy, skórka cytryny, trociny sosnowe, kora sosnowa, szyszki sosnowe, igły sosnowe, zużyte liście herbaty czarnej i zielonej. Oprócz wyżej wymienionych materiałów pochodzenia naturalnego dodatkowo zastosowano w celach porównawczych węgiel aktywny (Norit SAE 4, lot 2153-9) oraz polimer z grupami karboksylowymi (KM + 8% EGDMA – kopolimer kwasu akrylowego sieciowany 8% dimetakrylanu glikolu etylowego, 6.65 mol/g COOH^- , 2.52 g H_2O /g polimeru). Zdjęcia mikroskopowe sorbentów zebrano na rysunkach ((Rys. 4.3.1).



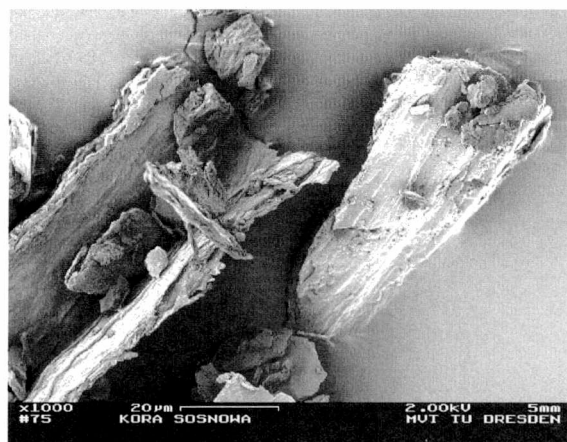
skórka cytryny



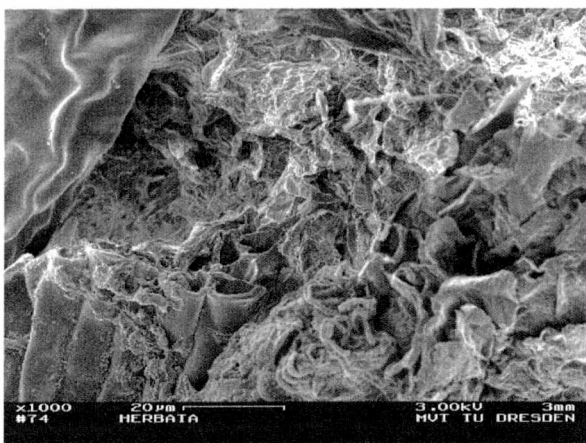
skórka pomarańczy



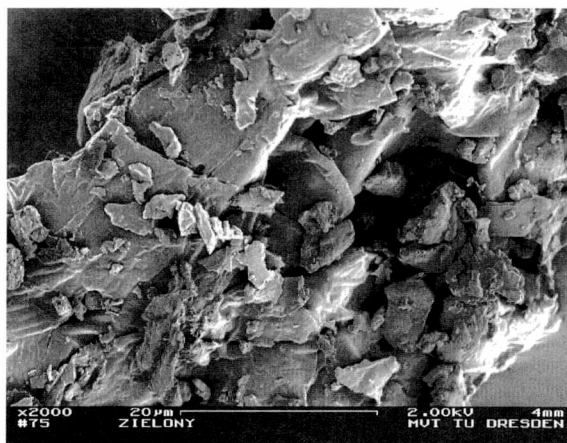
trociny sosnowe



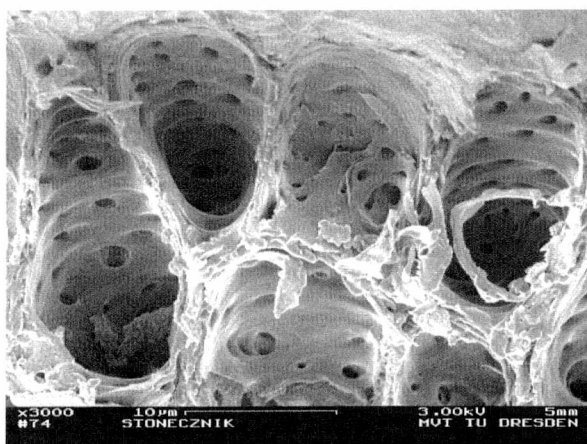
kora sosnowa



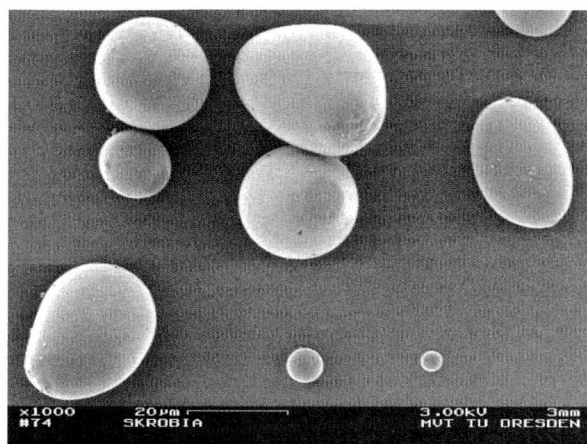
herbata czarna



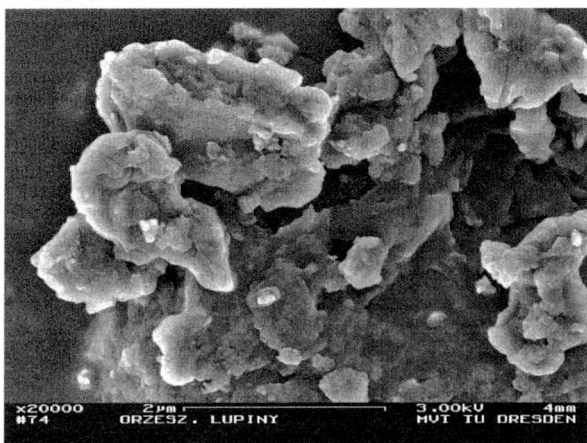
herbata zielona



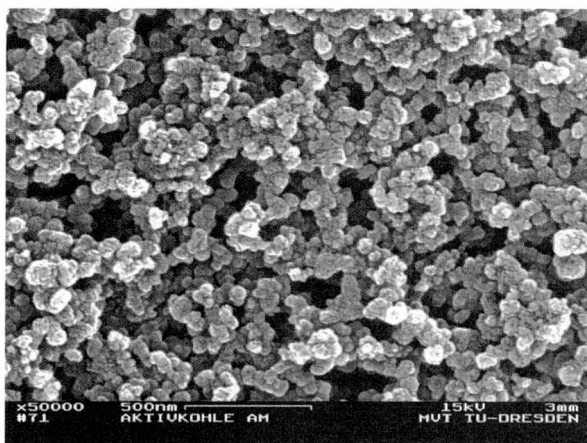
łupiny słonecznika



skrobia



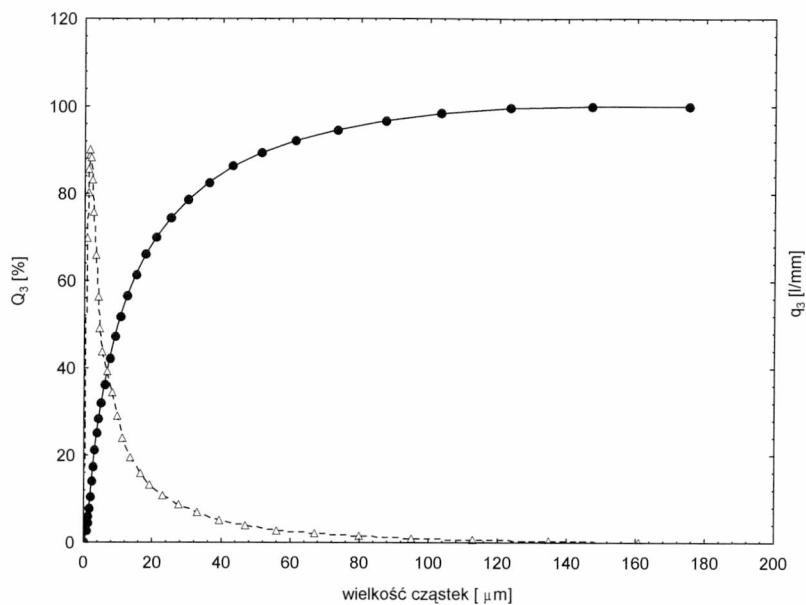
łupiny orzeszków ziemnych



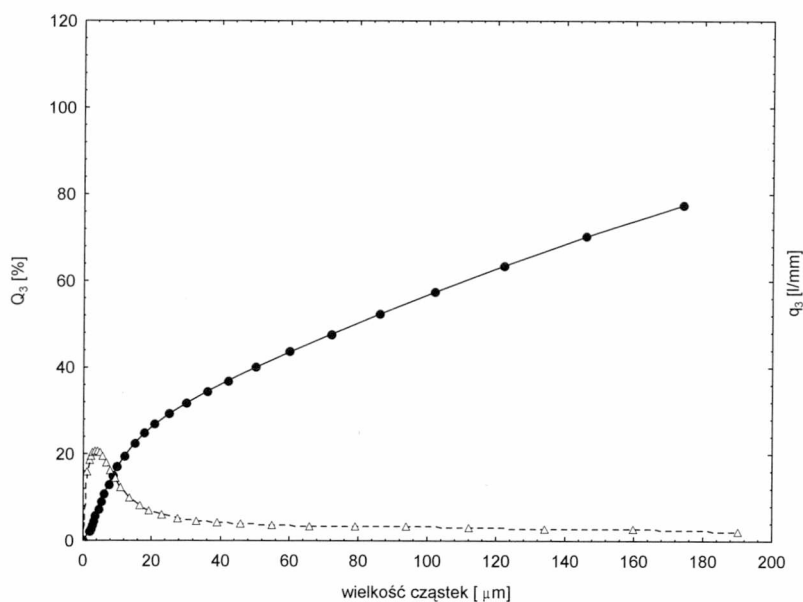
węgiel aktywny

Rys. 4.3.1 Zdjęcia SEM sorbentów

Wszystkie wymienione sorbenty naturalne przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną, suszono w suszarce przez 24 h w temperaturze 60°C, następnie mielono w celu uzyskania jak najmniejszych rozmiarów cząstek (<0.5-1 mm). Dla wybranych sorbentów oznaczono rozkład wielkości cząstek. Rozkłady wielkości cząstek pokazują maksimum gęstości prawdopodobieństwa dla cząstek o wymiarach kilku mikronów (Rys. 4.3.2).



a)



b)

Rys. 4.3.2 Rozkład wielkości cząstek – łupiny orzeszków ziemnych

W celu oznaczenia jonów miedzi i chromu zastosowano metody kolorymetryczne:

- oznaczania miedzi z użyciem dietyloditiokarbaminianu sodu oraz gumy arabskiej, przy długości fali 448 nm
- oznaczania chromu z użyciem EDTA przy długości fali 540 nm.

Stężenie jonów metalu w próbce obliczano przy użyciu krzywej wzorcowej.

Stężenie p-krezolu w próbce oznaczano spektrofotometrycznie przy długości fali 280 nm, odczytując z wcześniej przygotowanej krzywej wzorcowej.

Stężenia surfaktantów oznaczano kolorymetrycznie przy użyciu rodaminy. Wskaźnik przygotowano jako mieszaninę buforu cytrynowego, EDTA, NaCl i rodaminy. Przygotowywano próbki zawierające wodę destylowaną, roztwór CTAB o danym stężeniu, roztwór SDS o stężeniu 0.1 mM, wskaźnik oraz toluen. Próbki wytrząsano i rozdzielano fazę organiczną od wodnej. Fazę organiczną oznaczano spektrofotometrycznie przy długości fali 565 nm.

W celu oznaczenia stężenia fenoli posługiwano się chromatografem gazowym GC – 14A firmy Schimadzu z czujnikiem płomieniowo – jonizacyjnym FID jako detektorem. Chromatograf sprzężony był z przystawką komputerową C – R4A Chromatopac firmy Schimadzu. Służyła ona do zapisu i analizy chromatogramów. Czynnikiem nośnym w tym urządzeniu był azot, a czynnikami wytwarzającymi i podtrzymującymi płomień w detektorze były wodór i powietrze. Analizy wykonywano w metalowej kolumnie chromatograficznej o długości 1m i średnicy 3 mm z wypełnieniem, które stanowił Carbowax M20 na chromosorbie WAW DMCS. Do kolumny wstrzykiwano próbkę o objętości 1μl i analizowano ją przy stałej temperaturze 170°C przez okres 5 minut.

5. WYNIKI

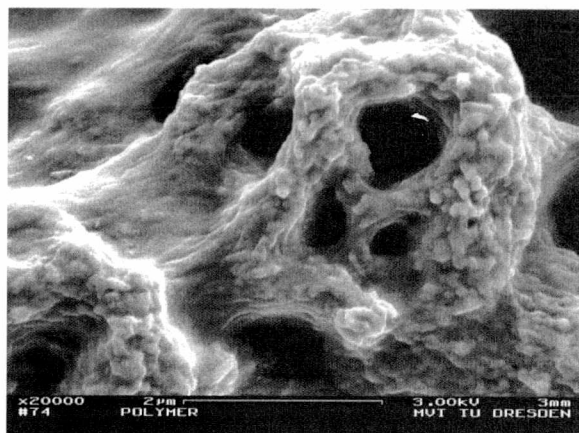
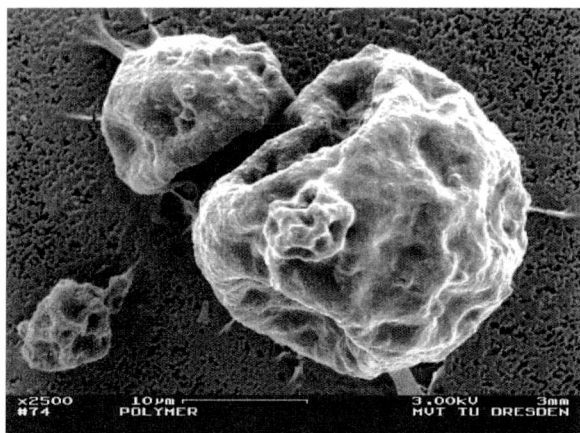
5.1 WYNIKI BADAŃ WSTĘPNYCH

5.1.1 WYNIKI BADAŃ RÓWNOWAGI I KINETYKI PROCESU SORPCJI

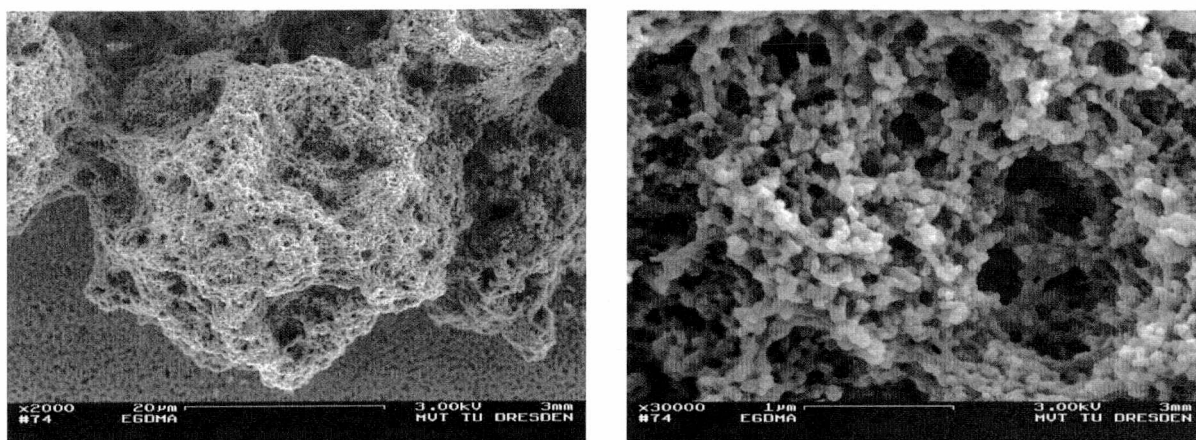
RÓWNOWAGA PROCESU SORPCJI

Aby wyznaczyć parametry opisujące równowagę procesu sorpcji, prowadzono doświadczenia w różnych warunkach procesowych (temperatura, pH). Korzystano z modelu izotermy Langmüira, ponieważ model oparty na założeniu fizycznej adsorpcji bardzo dobrze koreluje z wynikami doświadczalnymi. W przypadku wszystkich omawianych sorbentów na wykresie zależności $q(C)$ zaobserwować można charakterystyczne maksymalne wysycenie powierzchni sorbentu jonami metalu. Potwierdza to założenie, że proces polega na zatrzymywaniu jonów metali w centrach aktywnych.

Na poniższych fotografiach (Rys. 5.1.1 i 5.1.2) zaobserwować można zmianę powierzchni sorbentu po wysyceniu jonami miedzi.



Rys. 5.1.1 Polimer przed sorpcją



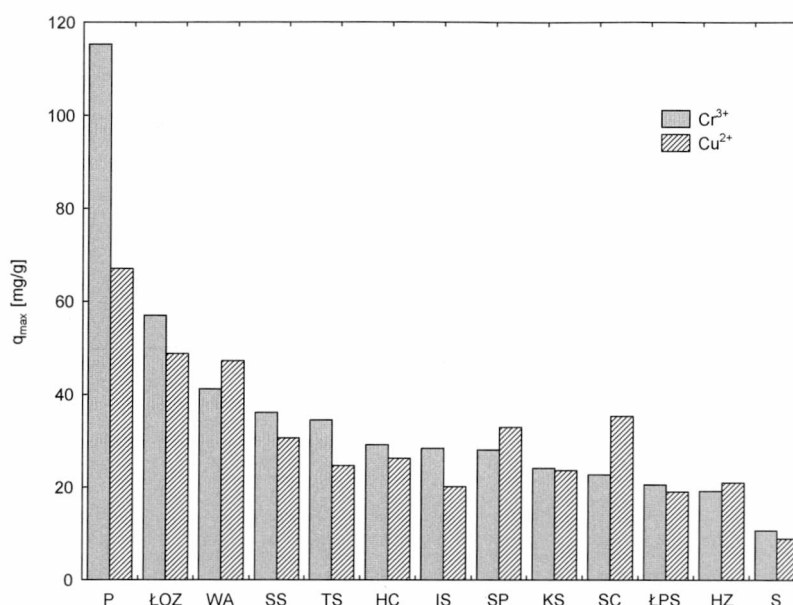
Rys. 5.1.2 Polimer po sorpcji

Określono pojemności sorpcyjne materiałów pochodzenia naturalnego. Dodatkowo, w celu sprawdzenia skuteczności tych sorbentów w usuwaniu metali ciężkich z wód, porównano ich zdolności sorpcyjne z pojemnościami węgla aktywnego (z uwagi na dużą powierzchnię sorpcyjną materiału) oraz sorbentu polimerowego (duża ilość grup karboksylowych obecnych na powierzchni).

Tabela 5.1.1 przedstawia wyznaczone doświadczalnie wartości stałych równowagowych.

Tabela 5.1.1 Porównanie współczynników równowagowych dla wybranych sorbentów
(średni błąd względny 4.7%)

Sorbent	Cr ³⁺			Cu ²⁺		
	b	q _{max}	R	b	q _{max}	R
	[l/mg]	[mg/g]		[l/mg]	[mg/g]	
Liście herbaty czarnej	0.069	29.14	0.994	0.160	26.28	0.993
Liście herbaty zielonej	0.271	19.14	0.988	0.161	20.96	0.993
Igły sosnowe	0.055	28.37	0.980	0.124	20.11	0.993
Kora sosnowa	0.077	24.08	0.989	0.136	23.58	0.995
Łupiny orzeszków ziemnych	0.086	57.01	0.996	0.197	48.78	0.986
Łupiny pestek słonecznika	0.139	20.58	0.989	0.105	19.04	0.997
KM + 8% EGDMA	0.136	115.3	0.995	0.433	67.05	0.988
Skórka cytryny	0.145	22.70	0.978	0.140	35.32	0.991
Skórka pomarańczy	0.044	28.05	0.991	0.098	32.89	0.995
Skrobia	0.186	10.66	0.960	0.108	8.917	0.988
Szyszki sosnowe	0.084	36.08	0.990	0.136	30.63	0.994
Trociny sosnowe	0.094	34.49	0.997	0.186	24.63	0.993
Węgiel aktywny	0.087	41.15	0.997	0.078	47.25	0.994



Rys. 5.1.3 Porównanie pojemności sorpcyjnych poszczególnych sorbentów

W celu porównania zdolności sorpcyjnych stosowanych sorbentów zestawiono wartości $q_{\max}$ (Rys. 5.1.3). Zauważyć można, iż sorbent polimerowy posiada największe zdolności sorpcyjne spośród wszystkich zastosowanych w pracy sorbentów ($q_{\max} = 115.3$ mg/g w przypadku Cr^{3+} oraz 67.05 mg/g w przypadku Cu^{2+}). Dużą pojemność sorpcyjną posiada również węgiel aktywny (41.15 dla Cr^{3+} oraz 47.25 mg/g dla Cu^{2+}). Pojemności sorpcyjne materiałów pochodzenia naturalnego przedstawiają się podobnie, wahają się w granicach 20-40 mg/g, co świadczy o ich skuteczności w usuwaniu zarówno jonów chromu jak i miedzi z roztworu. Spośród materiałów odpadowych największą pojemność sorpcyjną 57.01 miały łupiny orzeszków ziemnych, większą od węgla aktywnego ($q_{\max}=48.78$ mg/g).

Zaobserwowano, że pojemności sorpcyjne w stosunku do jonów chromu są przeważnie większe niż dla jonów miedzi, wyjątki stanowią węgiel aktywny, skórka pomarańczy, skórka cytryny oraz herbata zielona – w tym przypadku wartości $q_{\max}$ są większe dla jonów Cu^{2+} .

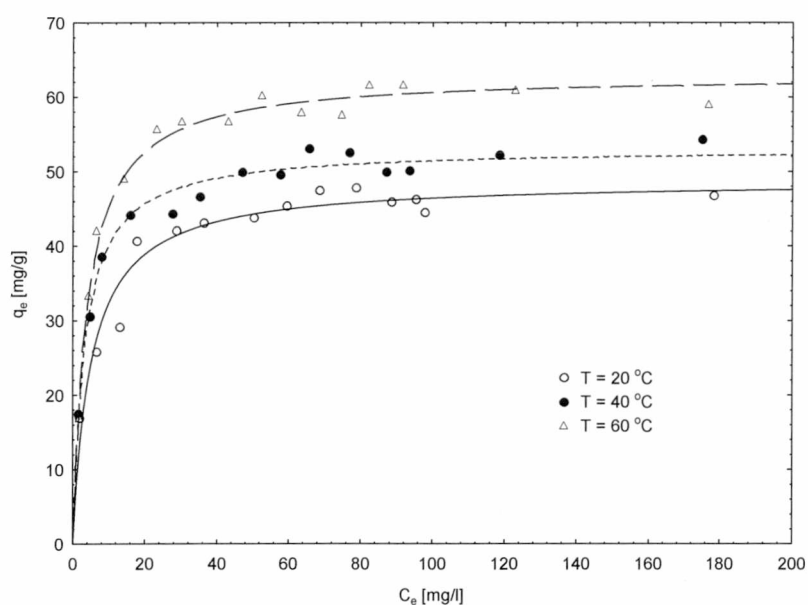
Parametr b charakterystyczny dla danego układu, określający siłę wiązania jonów metalu przez sorbent, największy jest dla polimeru (0.136 dla Cr^{3+} oraz 0.433 dla Cu^{2+}), stosunkowo duży dla łupin orzeszków ziemnych, trocin sosnowych czy liści zielonej herbaty. Jony metalu są silniej wiązane przez te sorbenty, w porównaniu z węglem aktywnym czy skórka pomarańczy, dla których wartość b wynosi odpowiednio 0.087, 0.044 l/mg, dla jonów chromu, oraz 0.078, 0.098 l/mg dla jonów miedzi.

Wpływ warunków procesowych na sorpcję

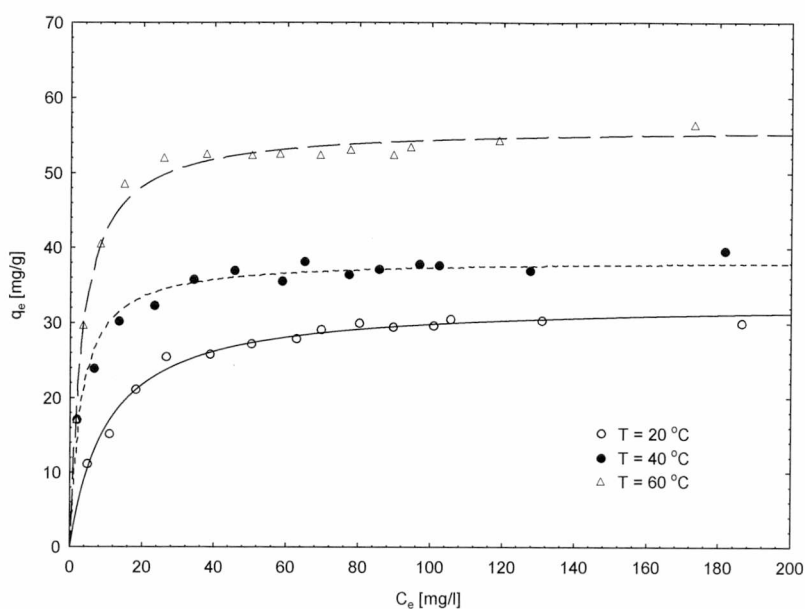
Dla trzech wybranych sorbentów (łupin orzeszków ziemnych, skórki pomarańczy oraz trocin sosnowych) doświadczenia prowadzono w trzech różnych temperaturach: 20, 40, 60°C oraz przy trzech różnych wartościach pH: 3, 4, 5. Wyznaczone pojemności sorpcyjne przedstawiono w Tabeli 5.1.2.

Tabela 5.1.2 Porównanie stałych równowagi sorpcji dla różnych wartości temperatury i pH
(średni błąd względny 3.51%)

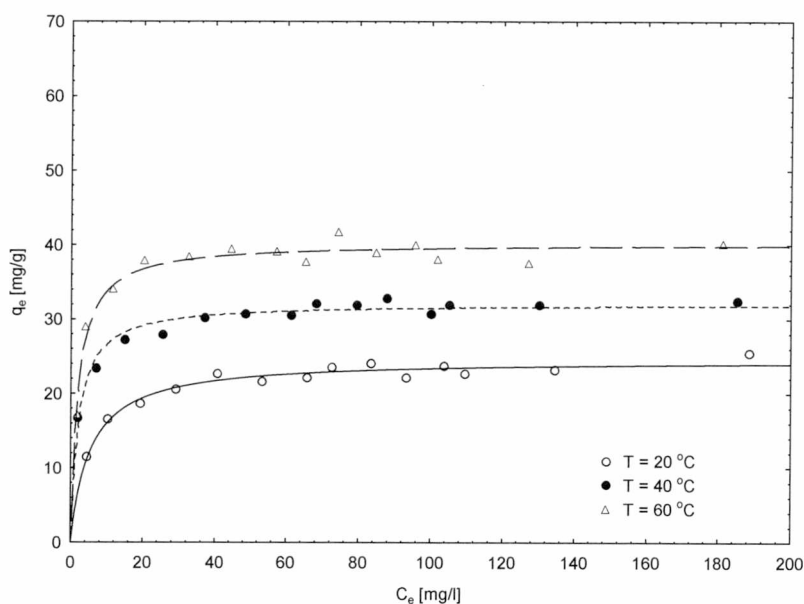
Sorbent	Wyznaczone stałe	T = 20°C pH = 5.0	T = 40°C pH = 5.0	T = 60°C pH = 5.0	T = 20°C pH = 4.0	T = 20°C pH = 3.0
Łupiny orzeszków ziemnych	$q_{\max}$ [mg/g]	48.78	53.09	62.95	39.35	31.12
	b [l/mg]	0.197	0.308	0.257	0.276	0.155
	R	0.985	0.995	0.996	0.997	0.996
Skórka pomarańczy	$q_{\max}$ [mg/g]	32.89	38.49	56.08	22.34	12.91
	b [l/mg]	0.099	0.332	0.308	0.096	0.104
	R	0.995	0.990	0.997	0.995	0.991
Trociny sosnowe	$q_{\max}$ [mg/g]	24.63	32.14	40.26	16.65	8.642
	b [l/mg]	0.186	0.482	0.516	0.119	0.155
	R	0.993	0.994	0.993	0.994	0.988



a)



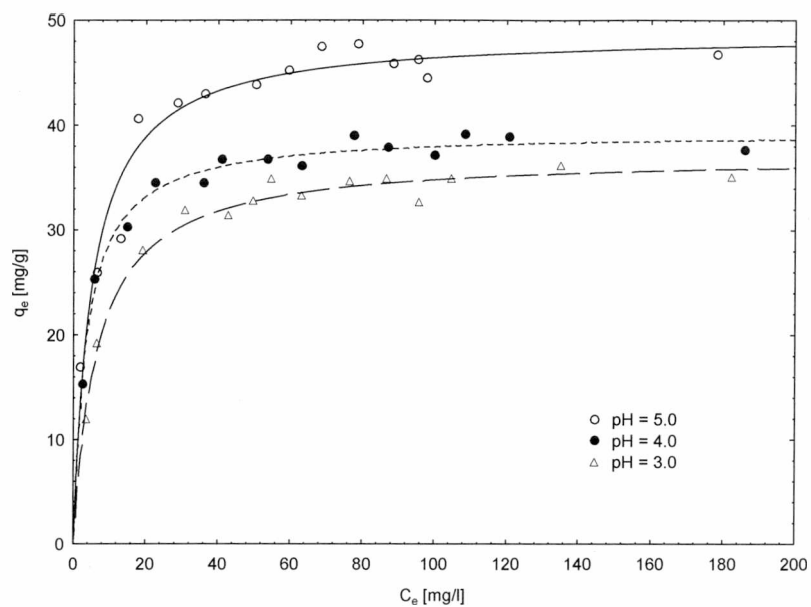
b)



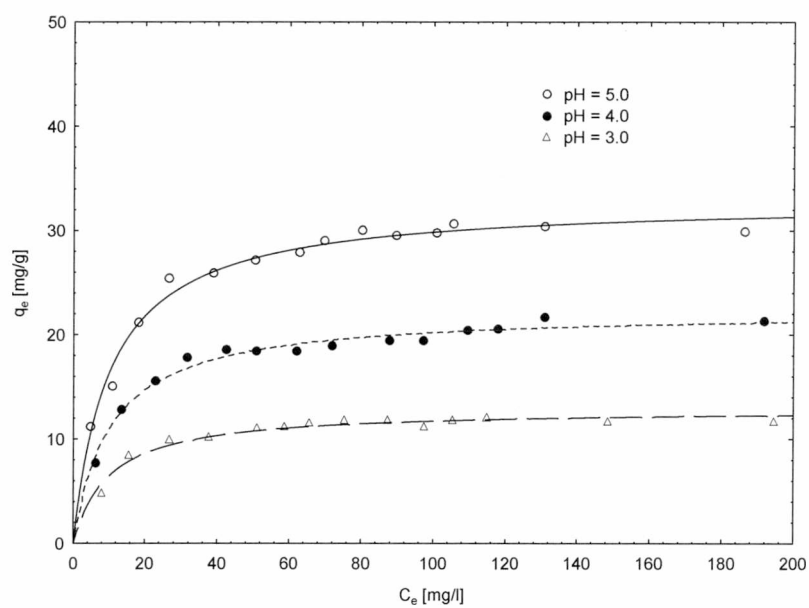
c)

Rys. 5.1.4 Wpływ temperatury na równowagę procesu sorpcji: a) łupiny orzeszków ziemnych, b) skórka pomarańczy, c) trociny sosnowe

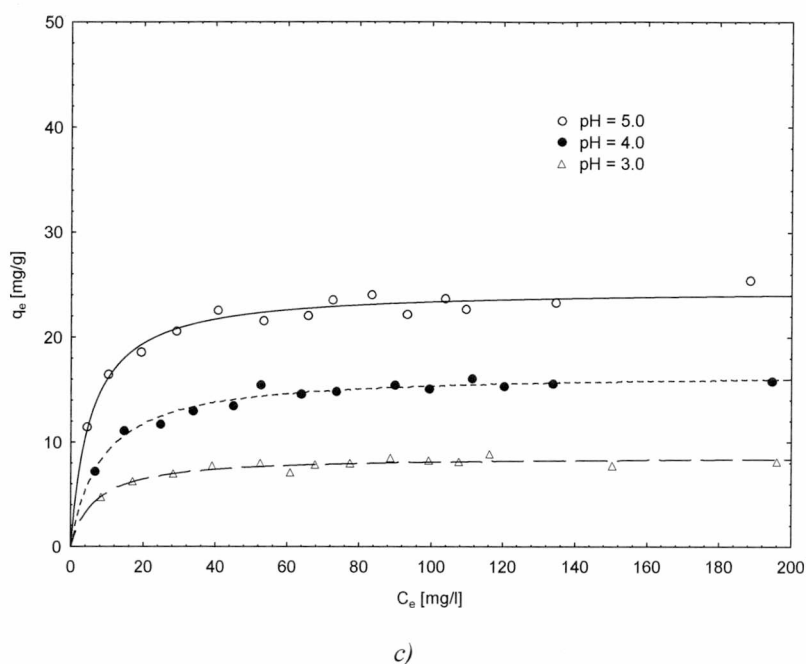
Dla wszystkich trzech sorbentów zaobserwowano silną zależność wzrostu pojemności sorpcyjnej od wzrostu temperatury (Rys. 5.1.4). Dodatni wpływ temperatury na wartość $q_{\max}$ spowodowany może być chemisorpcją oraz rodzajem wiązań jonów metalu na powierzchni sorbentu. Wyznaczany parametr b , określający siłę wiązania metalu przez sorbent, również zwiększał swoją wartość we wszystkich przypadkach wraz ze wzrostem temperatury.



a)



b)



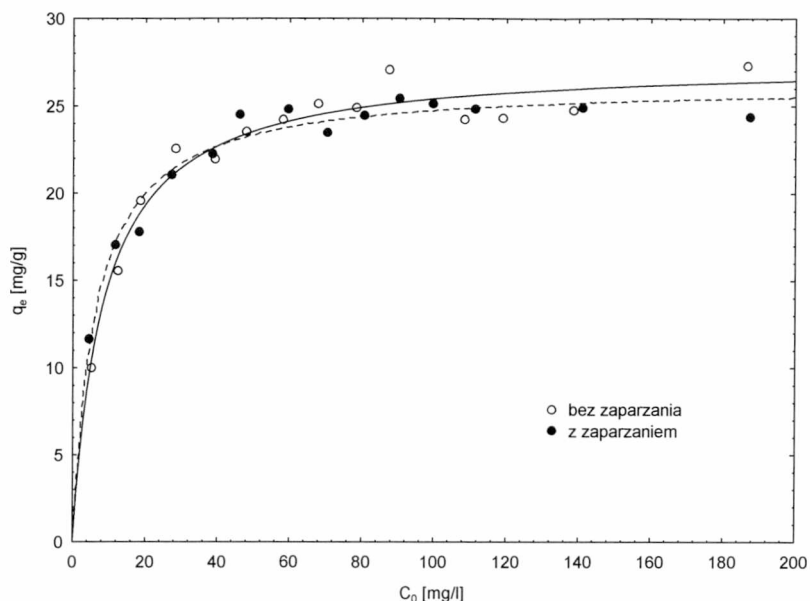
Rys. 5.1.5 Wpływ pH na równowagę procesu sorpcji.

a) łupiny orzeszków ziemnych, b) skórka pomarańczy, c) trociny sosnowe

Na podstawie wyników eksperymentów stwierdzić można, że zdolność sorpcyjna wzrasta wraz ze wzrostem pH (w tym przypadku z 3.0 do 5.0 – Rys. 5.1.5). Obserwacja ta znajduje swoje potwierdzenie w literaturze. Gdy wzrasta pH, wiele ligandów zostaje wyeksponowanych (nie są już w formie zasocjowanej z jonem hydroniowym H_3O^+) i stają się one atrakcyjne dla jonów metali z dodatnim ładunkiem. Ściany komórkowe roślin zawierają polisacharydy, które mogą dostarczać takich grup funkcyjnych, jak: aminowa, karboksylowa, fosforanowa czy też siarczanowa. W niższym pH powierzchnia sorbentu jest dodatnio naładowana, wówczas kationy metalu konkurują z jonami H^+ o miejsce wiążące na powierzchni sorbentu.

Wpływ ekstrahowanych związków na wartość q_{max}

W celu sprawdzenia wpływu ekstrahowanych związków liści czarnej herbaty na zdolności sorpcyjne materiału określono równowagę sorpcji jonów miedzi na niezaparzanych i zaparzanych w wodzie o temp. 100°C liściach czarnej herbaty ($T=20^\circ C$, $pH=5.0$, $X=2$ g/l, $C_0=0-200$ mg/l). W przypadku zaparzonych liści herbaty q_{max} wynosiło 26.28 mg/g, z kolei dla nieekstrahowanej herbaty było równe 27.55 mg/g. Uzyskano zatem podobne wartości pojemności sorpcyjnych materiału w obu omawianych przypadkach. (Rys.5.1.6).

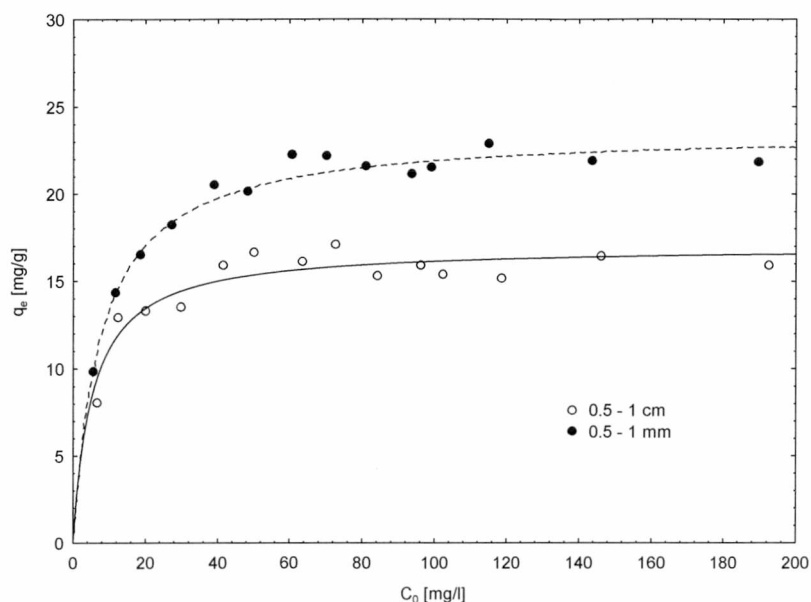


Rys. 5.1.6 Porównanie procesu biosorpcji ekstrahowanej i nieekstrahowanej herbaty czarnej

Przypuszczalnie, związki ekstrahowane obecne w liściach herbaty takie jak: kofeina, taniny (związki fenolowe), katechiny, sole mineralne nie brały, bądź miały znikomy udział w sorpcji jonów miedzi(II).

Wpływ rozdrobnienia materiału na wartość $q_{\max}$

Analizując zdolności sorpcyjne kory sosny wykonano dodatkowo badania równowagi w warunkach procesowych: $T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5.0$, $X=2$ g/l, $C_0=0-200$ $\text{mgCu}^{2+}/\text{l}$ na materiale rozdrobnionym do wielkości ok. 5-10 mm. Wartość $q_{\max}$ sorbentu o tych rozmiarach ziaren wynosiła 16.99 mg/g i była zdecydowanie niższa od pojemności sorpcyjnej bardziej rozdrobnionego materiału (0.5 mm), którego $q_{\max}$ było równe 23.58 mg/g (Rys. 5.1.7). Doświadczalnie sprawdzono, że na pojemność sorpcyjną wpływa wielkość ziaren materiału sorbującego. Im większe rozdrobnienie sorbentu, mniejsze rozmiary ziaren materiału sorbującego (d), tym większa powierzchnia adsorpcyjna (a) materiału ($a \gg 1/d$). Stosunek całkowitej powierzchni zewnętrznej i powierzchni porów do masy sorbentu, to powierzchnia adsorpcyjna właściwa wyrażona zwykle w m^2/g . Z drugiej strony przyrost powierzchni materiału rozdrobnionego nie powodował proporcjonalnego wzrostu pojemności sorpcyjnej, co świadczy o dominującym charakterze aktywnych porów znajdujących się w głębi ziaren, których powierzchnia nie zwiększa się proporcjonalnie do odwrotności ich wymiarów w procesie rozdrabniania.



Rys. 5.1.7 Porównanie procesu biosorpcji rozdrobnionej i nierozdrobnionej kory sosny

KINETYKA PROCESU SORPCJI

Tabela 5.1.3 przedstawia wyznaczone doświadczalnie wartości stałych kinetycznych sorpcji jonów Cu^{2+} na poszczególnych sorbentach. Wszystkie próby określenia kinetyki procesu sorpcji prowadzono w takich samych warunkach procesowych ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.0$, $X = 2 \text{ g/l}$, $C_{\text{Cu}^{2+}} = 125 \text{ mg/l}$).

Tabela 5.1.3 Wyznaczone doświadczalnie parametry kinetyczne
(średni błąd względny 6.5%)

Sorbent	Model pseudo-I-rzędowy			Model pseudo-II-rzędowy		
	k_1 [1/min]	q_e [mg/g]	R	k_2 [$\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$]	q_e [mg/g]	R
Liście herbaty czarnej	0.262	23.85	0.975	0.013	26.33	0.981
Liście herbaty zielonej	0.223	18.90	0.972	0.013	21.11	0.982
Igły sosnowe	0.138	18.78	0.972	0.007	21.86	0.977
Kora sosnowa	0.183	21.34	0.968	0.008	24.38	0.971
Łupiny orzeszków ziemnych	0.263	42.12	0.989	0.007	46.05	0.980
Łupiny pestek słonecznika	0.191	17.22	0.967	0.012	19.52	0.974
KM + 8% EGDMA	0.641	57.25	0.998	0.026	58.94	0.996
Skórka cytryny	0.283	31.99	0.995	0.011	34.72	0.989
Skórka pomarańczy	0.297	27.59	0.983	0.014	30.04	0.996
Skrobia	0.115	8.162	0.988	0.013	9.694	0.985
Szyszki sosnowe	0.359	29.26	0.992	0.018	31.29	0.996
Trociny sosnowe	0.351	25.82	0.996	0.020	27.59	0.997
Węgiel aktywny	0.142	39.58	0.986	0.004	45.65	0.993

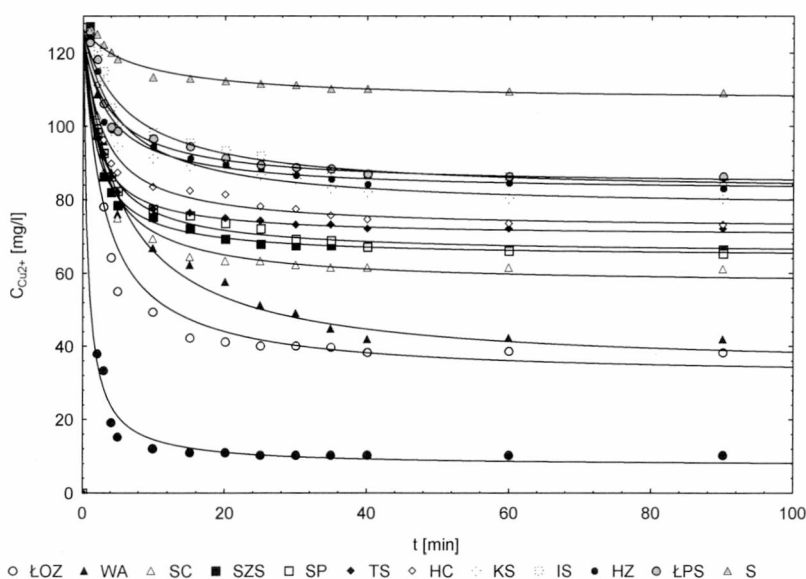
W Tabeli 5.1.3 umieszczono wartości parametru k określającego szybkość wiązania jonów Cu^{2+} z sorbentem. Dla polimeru parametr ten był najwyższy w porównaniu z pozostałymi sorbentami i wynosił $0.026 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Zaobserwowano, że równowaga ustalała się już po upływie ok. 7 minut.

W przypadku węgla aktywnego parametr k miał najniższą wartość w porównaniu do wszystkich omawianych sorbentów, równą $0.004 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Można sądzić, że jony Cu^{2+} były najwolniej wiązane przez zawiesinę węgla aktywnego. Równowaga ustalała się po upływie ok. 40 minut.

Można zauważyć, że w przypadku sorbentów naturalnych równowaga procesu sorpcji ustala się dość szybko, po około 20-30 minutach. Parametr kinetyczny k jest zmienny, mieści się w granicach $0.007\text{-}0.020 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Parametr q_e , określający ilość zaadsorbowanych jonów metalu na powierzchni sorbentu w stanie równowagi, okazał się najwyższy dla polimeru (58.94 mg/g) oraz dla łupin orzeszków ziemnych (46.05 mg/g), a najniższy dla skrobi (9.69 mg/g). Dla pozostałych biosorbentów miał wartość wahającą się w granicach $20\text{-}35 \text{ mg/g}$.

Na podstawie wartości współczynników korelacji zamieszczonych w tabeli (Tabela 5.1.3), dobrano odpowiedni model kinetyczny w celu określenia kinetyki procesu sorpcji. Wysokie współczynniki korelacji potwierdzają stosowność użycia modelu pseudo-II-rzędowego w opisie kinetyki procesu sorpcji. W przypadku większości stosowanych sorbentów wyniki eksperymentalne wyraźnie pokrywały się z modelem pseudo-II-rzędowym (Rys. 5.1.8).



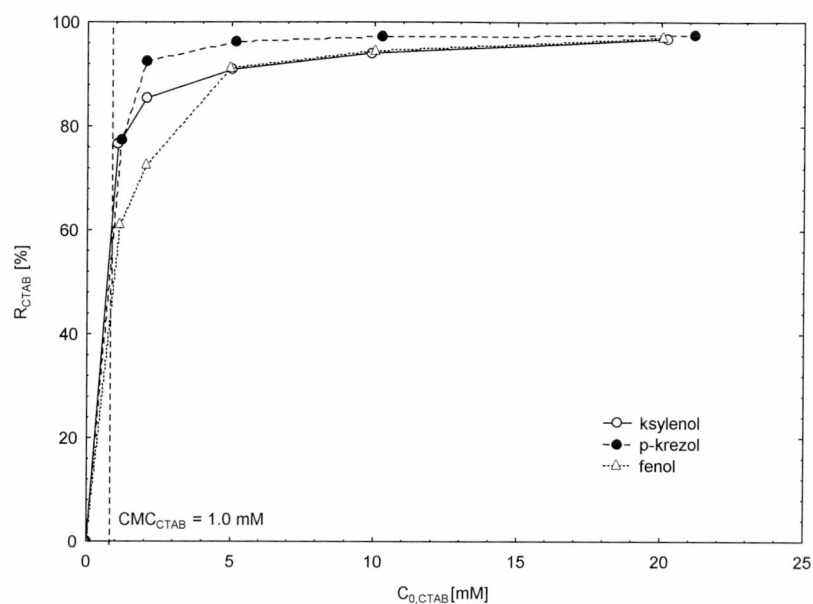
Rys. 5.1.8 Zmiana stężenia jonów miedzi w roztworze w czasie trwania procesu sorpcji na wybranych sorbentach

5.1.2 WYNIKI BADAŃ RÓWNOWAGI I KINETYKI PROCESU SEPARACJI MICELARNEJ

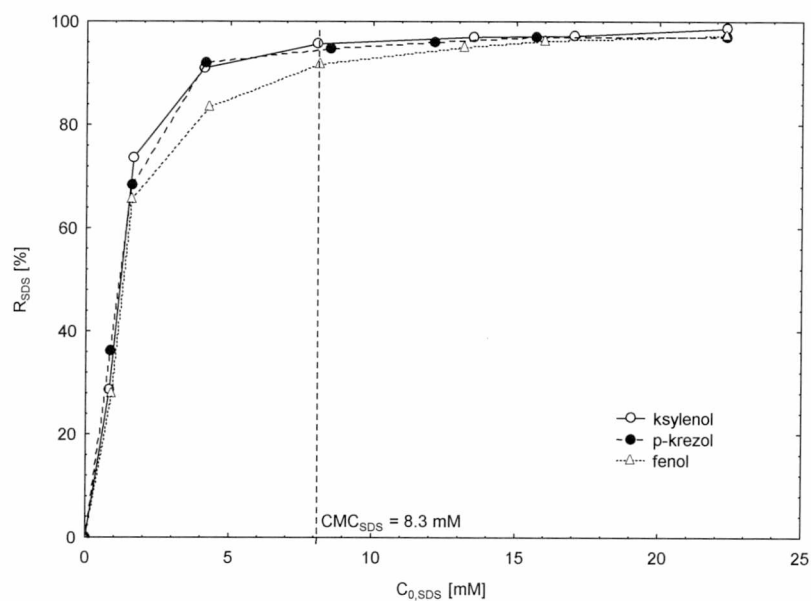
Na tym etapie badań sprawdzono membranę pod względem jej zdolności separacyjnych. W doświadczeniu zastosowano membranę ultrafiltracyjną o cut-off 30000 g/mol, mimo że masy cząsteczkowe p-krezolu ($M=108.13$) oraz zastosowanych surfaktantów są znacznie mniejsze ($M_{CTAB}=346.50$ g/mol, $M_{SDS}=288.38$ g/mol). Powyżej krytycznego stężenia micelarnego zaczynają tworzyć się micelle - agregaty o większych rozmiarach, które są większe niż pory membrany.

Na Rys. 5.1.9 przedstawiono zależność stopnia zatrzymania surfaktantu od jego stężenia początkowego, w obecności różnych związków organicznych (ksylenol, p-krezol, fenol). Zauważono, że rodzaj dodanego związku praktycznie nie wpływa na współczynnik retencji surfaktantu. Współczynniki te rosną wraz ze stężeniem, po przekroczeniu pewnej wartości osiągają wartości zbliżone do 100%. Świadczy to o istnieniu w roztworze zasilającym struktur micelarnych, które są większe niż pory membrany i nie przechodzą do permeatu. W permeacie mogą znajdować się pojedyncze cząsteczki surfaktantu, które nie weszły w skład miceli lub są z nimi w dynamicznej równowadze.

Na wykres naniesiono również wartości krytycznych stężeń micelarnych dla stosowanych surfaktantów, co obrazuje zakres stężenia, powyżej którego tworzą się micelle. Micelle jako agregaty o większych rozmiarach nie przechodzą przez membranę, ale cząsteczki krezolu mogą przez nią swobodnie dyfundować. Zauważono, że w przypadku surfaktantu anionowego SDS współczynniki retencji wzrastały znacznie nawet poniżej krytycznego stężenia micelarnego. Membrana jest materiałem naładowanym ujemnie – zapewne odpychanie elektrostatyczne dwóch ładunków o tych samych znakach (membrana i SDS) jest przyczyną wysokich współczynników retencji nawet poniżej CMC.



a)

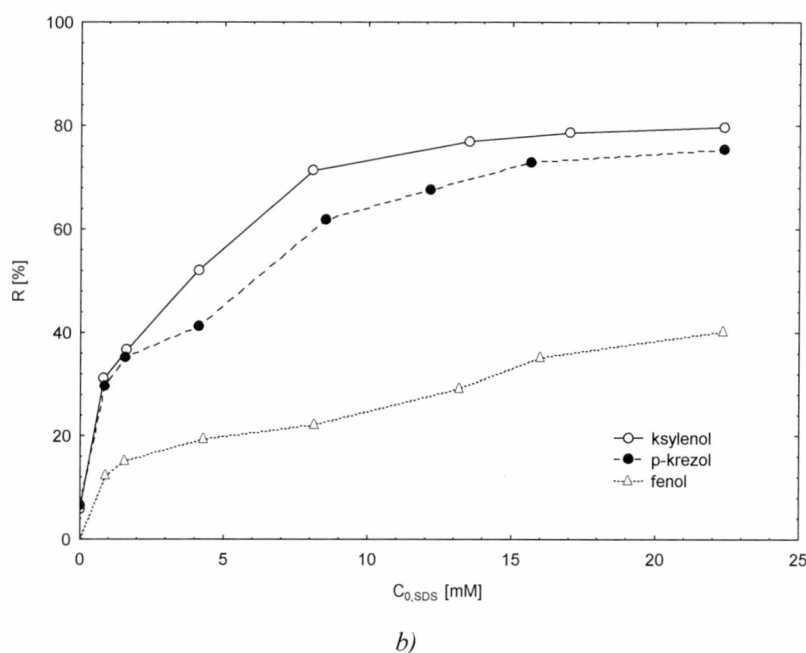
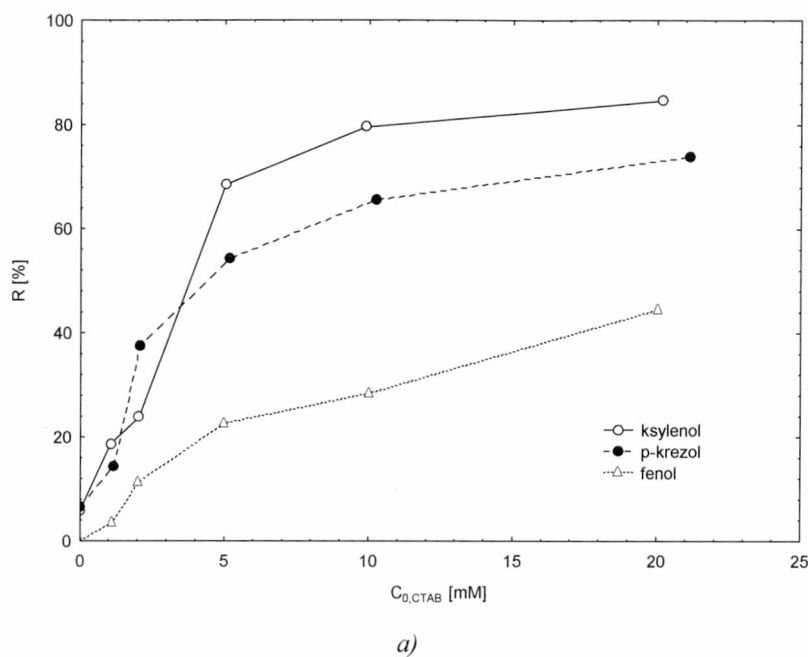


b)

Rys. 5.1.9 Zależność współczynników retencji surfaktantów od ich stężenia (w obecności fenoli): a) CTAB,

b) SDS

Kolejne doświadczenie pozwoliło zbadać wpływ stężenia surfaktantu na stopień zatrzymania fenoli (ksylenolu, p-krezolu oraz fenolu).

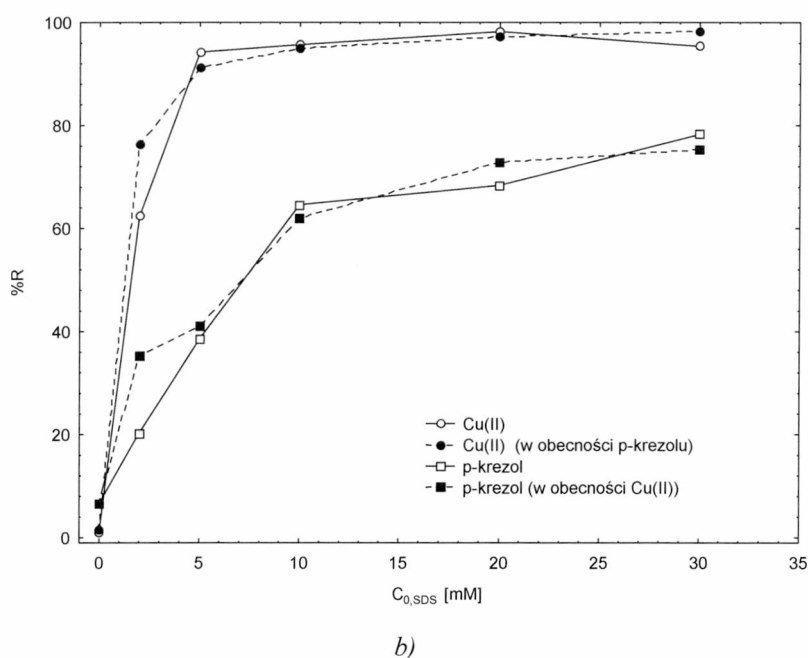
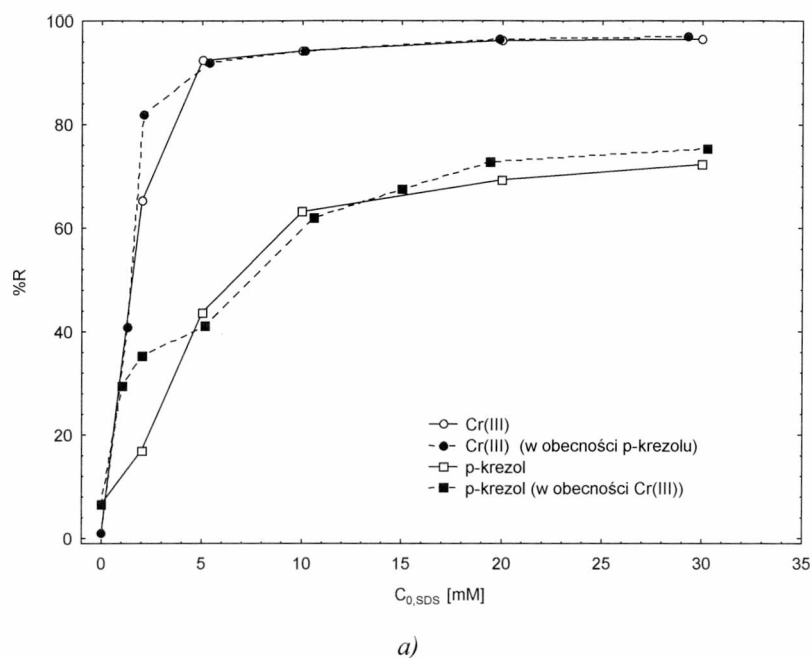


Rys. 5.1.10 Zależność współczynników retencji fenoli od stężenia surfaktantu: a) CTAB, b) SDS

Zauważono, że stopień zatrzymania związków fenolowych rośnie wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu (Rys. 5.1.10). Jest to związane z pojawianiem się coraz większej ilości struktur micelarnych, które są zdolne do solubilizacji fenoli. Najlepiej solubilizowany jest ksylenol, kolejno p-krezol i fenol. Związane jest to z budową związków – te bardziej hydrofobowe są chętniej wylapywane przez micelle.

Przeprowadzono serię doświadczeń pozwalających określić wpływ obecności metali ciężkich na stopień usunięcia fenoli. W tym celu wybrano surfaktant anionowy

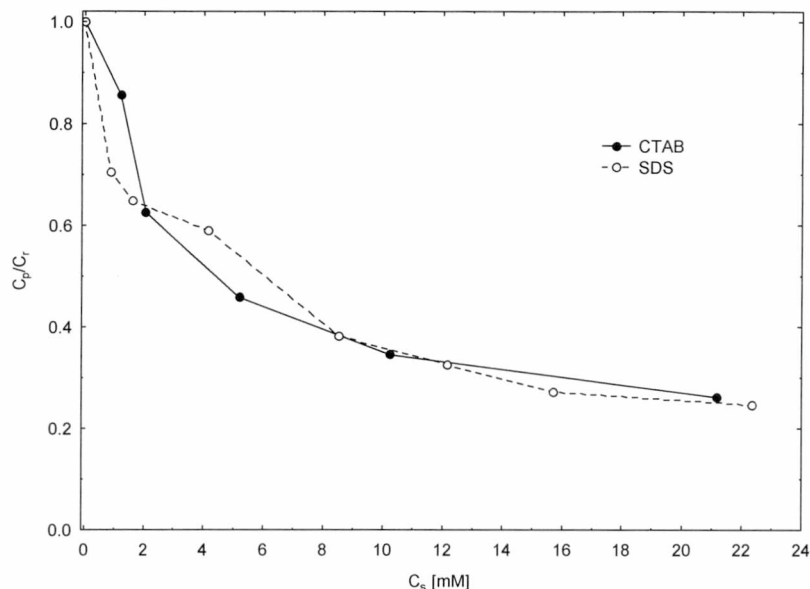
SDS, którego ujemnie naładowane grupy funkcyjne (siarczanowe) mogą reagować z dodatnio naładowanymi jonami Cu^{2+} oraz Cr^{3+} .



Rys. 5.1.11 Stopień zatrzymania *p*-krezolu i metali ciężkich przy równoczesnym ich separowaniu: a) Cu(II) , b) Cr(III)

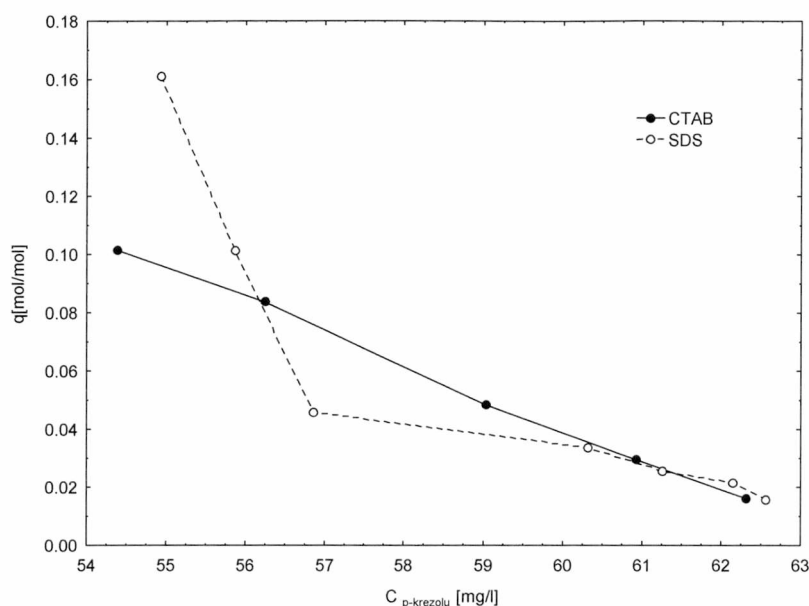
Zauważono, że obecność jonów metali ciężkich nie wpływa znacząco na separację fenoli (Rys. 5.1.11). Związki te usuwane są równocześnie, ze stosunkowo dużymi współczynnikami retencji dla metali ciężkich (ponad 95%). Tak duży stopień zatrzymania jonów jest związany z oddziaływaniem dodatnio naładowanych jonów metali z ujemnymi grupami siarczanowymi surfaktantu, natomiast w hydrofobowym wnętrzu miceli solubilizowane są związki organiczne.

Poprzez analogię do procesu ekstrakcji wyznaczono współczynnik podziału, charakteryzujący stosunek stężeń solubilizowanego związku w permeacie i retencie (Rys. 5.1.12). Współczynnik ten zmienia się wraz ze stężeniem surfaktantu – im większe stężenie tym współczynnik mniejszy.



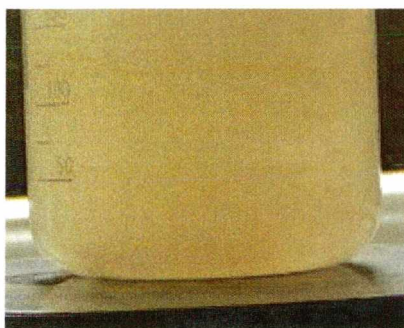
Rys. 5.1.12 Krzywa opisująca równowagę procesu solubilizacji w analogii do ekstrakcji

Poprzez analogię do procesu sorpcji wyznaczono wielkość q , będącą pojemnością solubilizacyjną miceli, charakteryzującą stosunek ilości cząsteczek p-krezolu przypadających na jedną cząsteczkę surfaktantu (Rys. 5.1.13). Obserwowany spadek wielkości q , wraz ze wzrostem stężenia p-krezolu, najprawdopodobniej związany jest ze zjawiskiem obniżania się CMC surfaktantów w obecności związków fenolowych. Może to skutkować powstawaniem coraz mniejszych micel – średnica miceli jest wprostproporcjonalna do jej pojemności solubilizacyjnej.



Rys.5.1.13 Krzywa opisująca równowagę procesu solubilizacji w analogii do sorpcji

W celu określenia szybkości solubilizacji wykonano następujące doświadczenie. Przygotowaną emulsję, zawierającą 2.88 mmola nierozpuszczonego w wodzie p-krezolu, miareczkowano roztworem CTAB-u o stężeniu 2.93×10^{-2} mol/l do momentu sklarowania emulsji. Zużyto 43 ml roztworu. Znając potrzebną do sklarowania emulsji objętość CTAB, powtórzono doświadczenie, wlewając tę objętość do przygotowanej emulsji w celu zaobserwowania szybkości procesu solubilizacji. Zdjęcia poklatkowe (Rys. 5.1.14) pokazują, że solubilizacja jest procesem bardzo szybkim – całkowite sklarowanie nastąpiło w czasie mniejszym niż 0.2 s.



$t = 0$



$t = 0.2 \text{ s}$



$t = 0.4 \text{ s}$



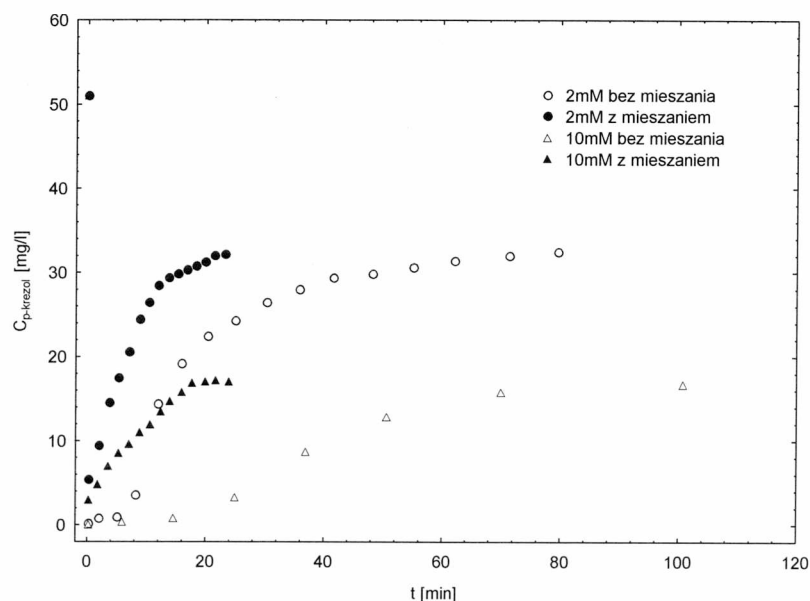
$t = 1 \text{ s}$

Rys. 5.1.14 Doświadczenie określające szybkość solubilizacji

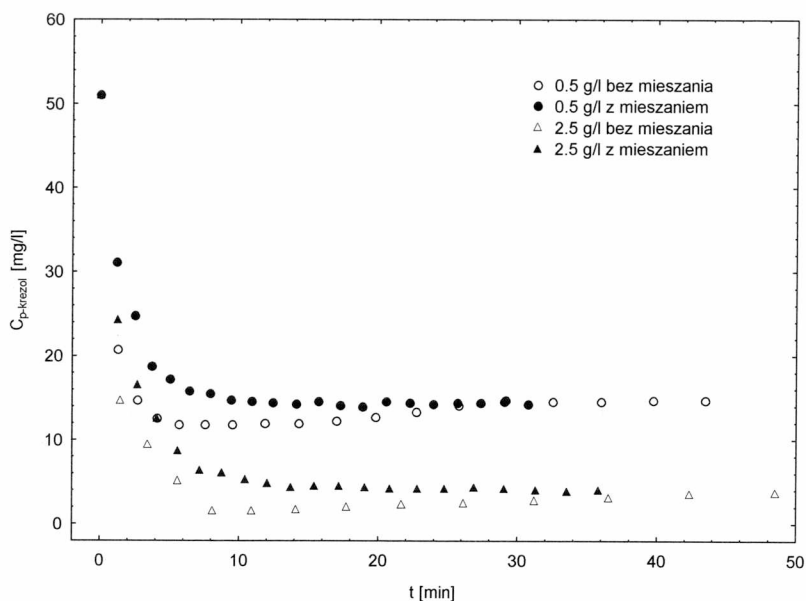
5.2 DOŚWIADCZENIA W UKŁADACH ZINTEGROWANYCH

5.2.1 UKŁAD JEDNOKIERUNKOWY

W tej części pracy przeprowadzono doświadczenia dotyczące separacji zanieczyszczeń (p-krezol, Cr^{3+}), wspomaganej micelarnie i sorpcyjnie, w układzie jednokierunkowym (*dead-end*). Określono wpływ stężenia oraz mieszania na selektywność i wydajność procesu.

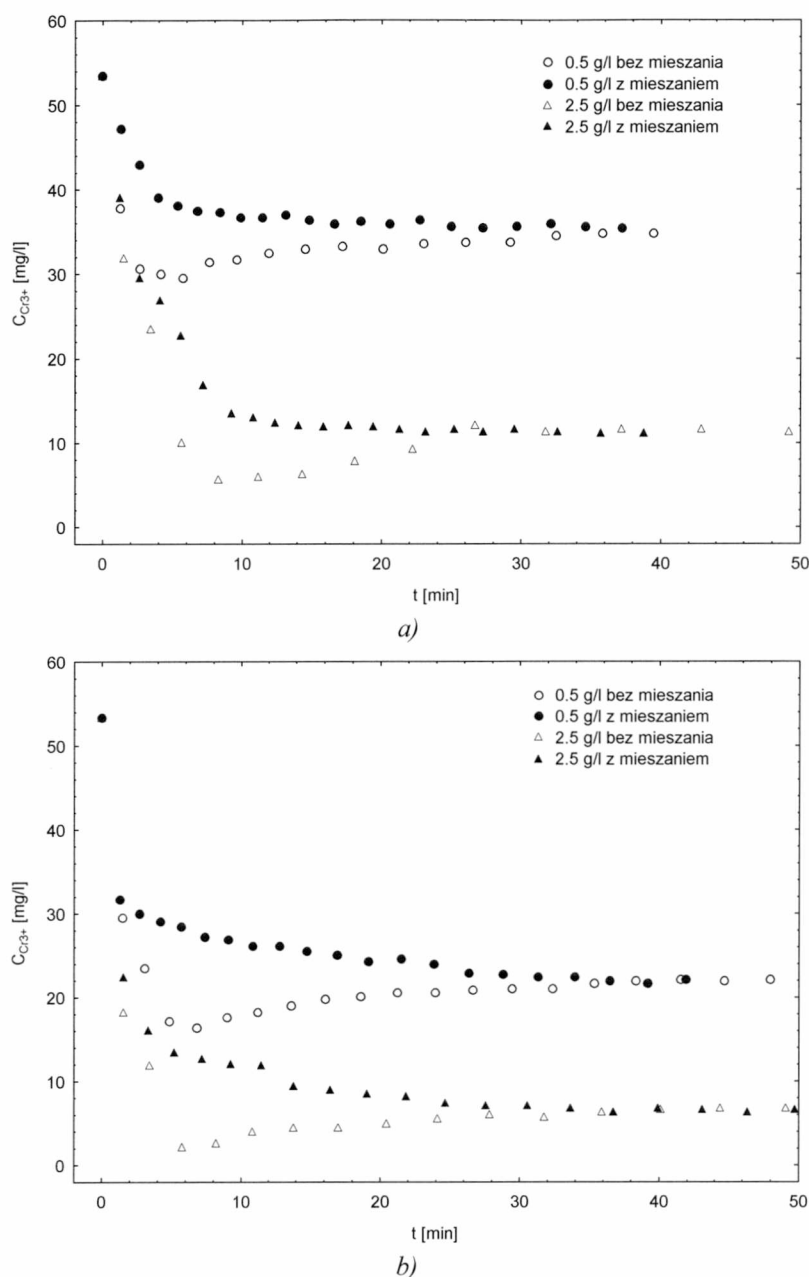


a)



b)

Rys. 5.2.1 Zmiana stężenia p-krezolu w permeacie w czasie ultrafiltracji w układzie jednokierunkowym: a) CTAB, b) węgiel aktywny, $C_0 = 50 \text{ mg/l}$

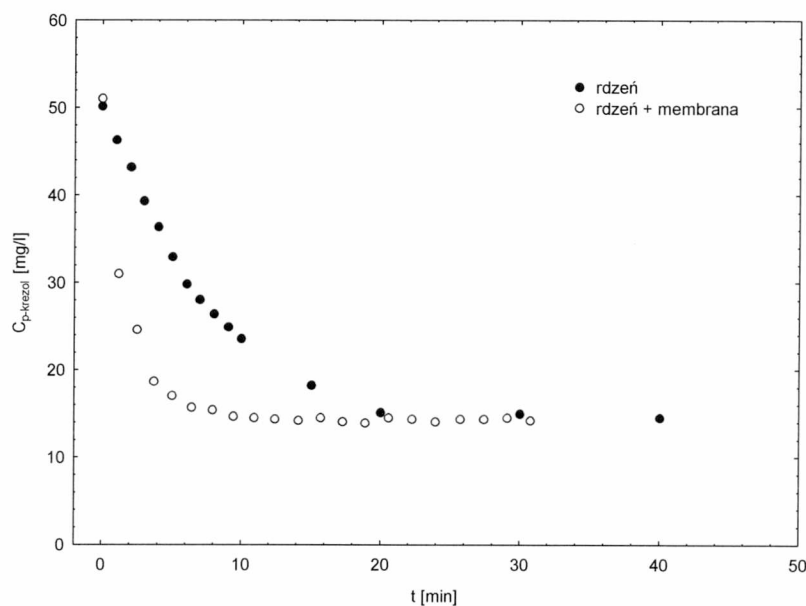


Rys. 5.2.2 Zmiana stężenia Cr^{3+} w permeacie w czasie sorpcji membranowej na a) węglu aktywnym b) łupinach orzeszków ziemnych, $C_o = 50$ mg/l

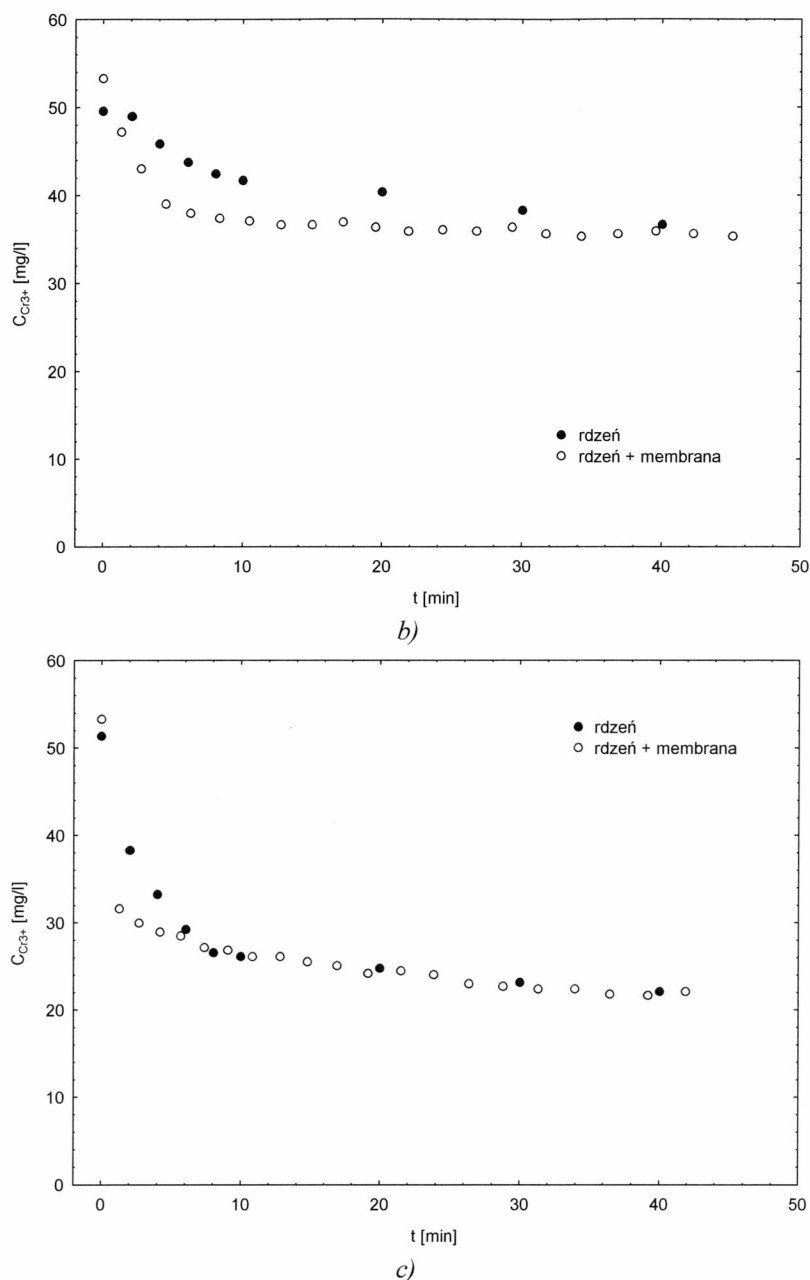
W pierwszym etapie separacji p-krezolu w układzie jednokierunkowym wspomaganym micelarnie (Rys. 5.2.1 a), po znacznym spadku stężenia p-krezolu, zaobserwowano wzrost, zwłaszcza w układzie bez mieszania. Jest to zapewne spowodowane zjawiskiem polaryzacji stężeniowej, lokalnym zwiększeniem stężenia miceli w warstewce przymembranowej. Po około 10 minutach w przypadku stężenia 2mM CTAB oraz po ponad 20 minutach dla 10 mM stężenie p-krezolu zaczynało się stabilizować na poziomie odpowiednio ok. 30 i 20 mg/l. W przypadku sorpcji p-krezolu na węglu aktywnym (Rys. 5.2.1 b) w połączeniu z separacją na membranie,

obserwuje się znacznie większy spadek stężenia p-krezolu niż w przypadku doświadczeń z CTAB. Węgiel aktywny charakteryzuje się dużą pojemnością sorpcyjną w stosunku do p-krezolu.

Rys. 5.2.2 a pokazuje spadek stężenia jonów Cr(III) w trakcie procesu sorpcji membranowej z użyciem węgla aktywnego, jednak nie tak znaczący jak w przypadku separacji p-krezolu. Węgiel aktywny ma znacznie większą pojemność sorpcyjną w stosunku do p-krezolu w porównaniu z jonami Cr^{3+} . Wykres 5.2.2 b pokazuje zmianę stężenia jonów chromu w czasie ultrafiltracji przy dwóch różnych stężeniach łupin orzeszków ziemnych. Ze względu na dużą pojemność sorpcyjną (większą niż w przypadku węgla aktywnego) osiągane są niskie końcowe stężenia metalu w permeacie.



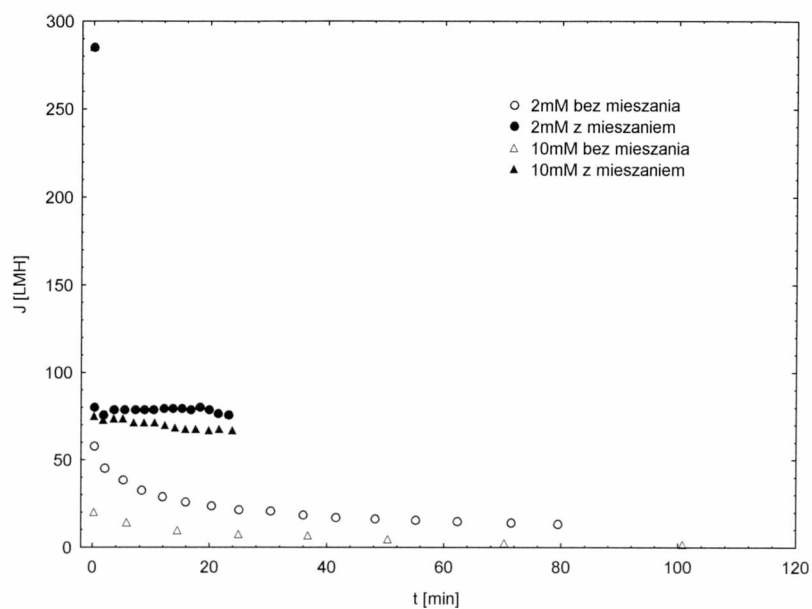
a)



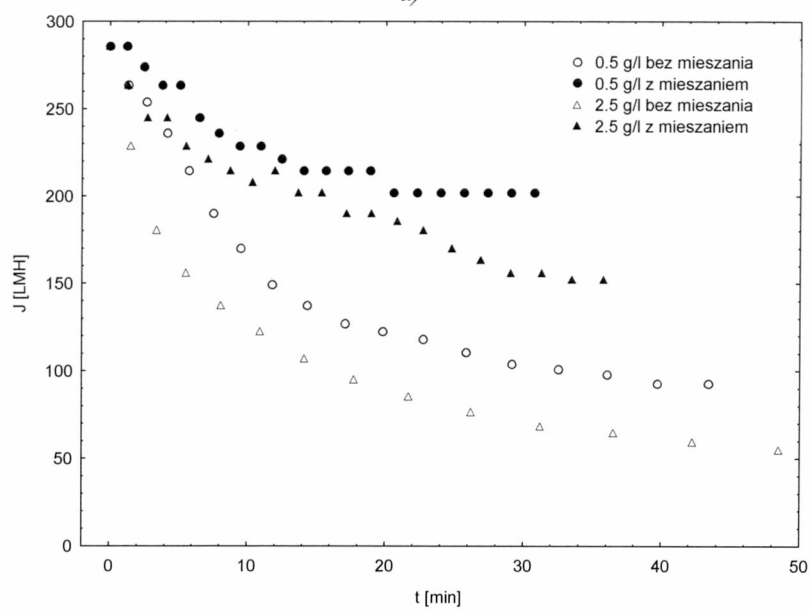
Rys. 5.2.3 Wpływ obecności membrany na separację a) *p*-krezolu, b) Cr^{3+} w czasie sorpcji na węglu aktywnym c) Cr^{3+} w czasie sorpcji na łupinach orzeszków ziemnych ($X = 0.5 \text{ g/l}$, $C_0 = 50 \text{ mg/l}$)

Na powyższych rysunkach (Rys. 5.2.3) zaobserwować można znaczną różnicę w kinetyce sorpcji w dwóch układach – w samym rdzeniu i w obecności warstewki przymembranowej. Obecność membrany ma duży wpływ na szybkość procesu – przez lokalne tworzenie się wyższych stężeń sorbentu w warstewce przymembranowej znacznie przyspiesza proces separacji. Obecność mebmbrany pozwala na znaczne przyspieszenie procesu sorpcji – niskie końcowe stężenia osiągnęte są 15 minut wcześniej w przypadku sorpcji *p*-krezolu na węglu aktywnym, czy nawet 30 minut wcześniej – jak w przypadku sorpcji jonów Cr^{3+} w czasie sorpcji na węglu aktywnym. W takiej sytuacji można

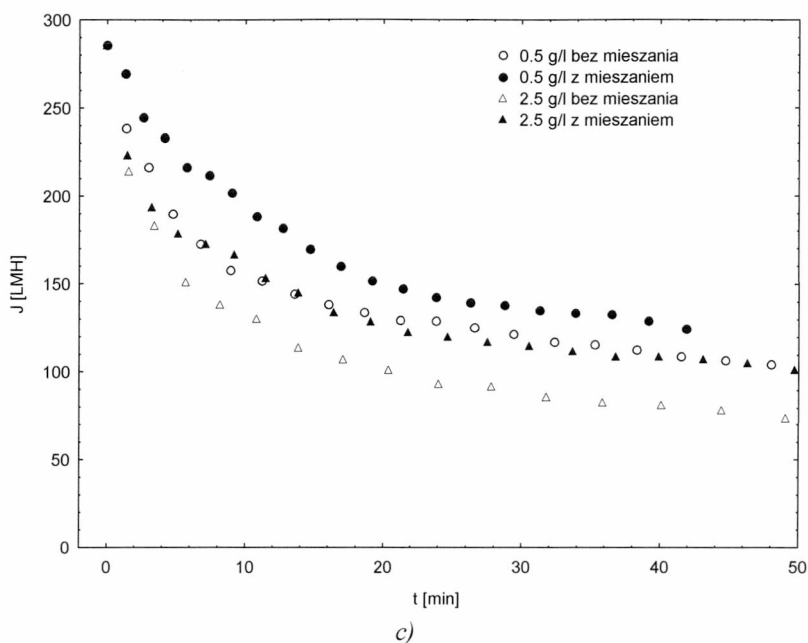
odnawiać warstwę sorbentu (np. stosując przemywanie wsteczne) i tym samym zwiększać efektywność procesu.



a)



b)



Rys. 5.2.4 Zmiana strumienia permeatu w czasie ultrafiltracji a) CTAB, b) węgla aktywnego, c) łupin orzeszków ziemnych

Podczas ultrafiltracji w układzie jednokierunkowym obserwuje się gwałtowny i znaczny spadek strumienia, co przemawia za zjawiskiem foulingu na powierzchni membrany (Rys. 5.2.4). Jest to szczególnie widoczne dla separacji micelarnej. Mieszanie znacznie poprawia wydajność procesu, zwłaszcza w przypadku ultrafiltracji miceli i węgla aktywnego.

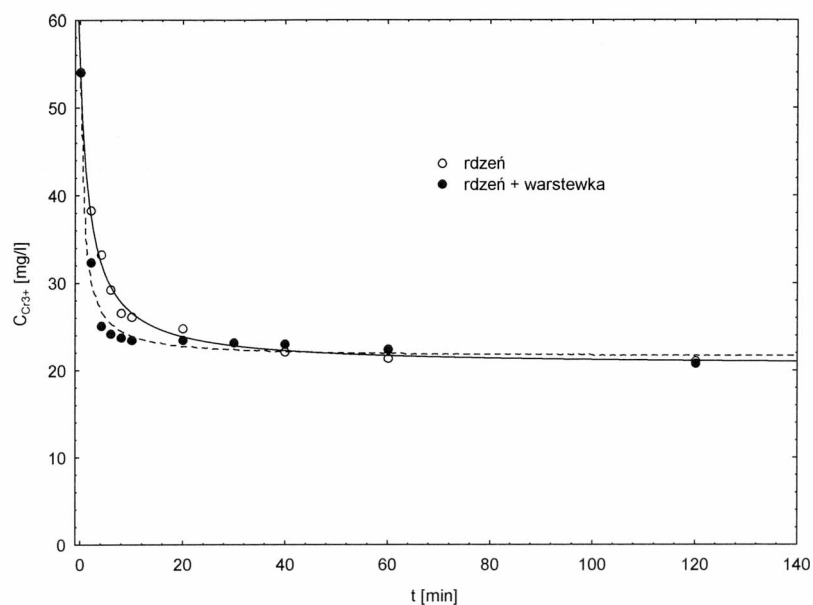
Pomimo wysokiej selektywności zintegrowanego procesu separacji w układzie jednokierunkowym, osiąga się niewielką wydajność. Tworzenie się placka filtracyjnego na powierzchni membrany powoduje lokalne zwiększenie stężenia miceli czy sorbentu – co umożliwia lepszy kontakt ze składnikiem usuwanym ale jednocześnie znacznie obniża strumień permeatu.

5.2.2 UKŁAD KRZYŻOWO-PRĄDOWY

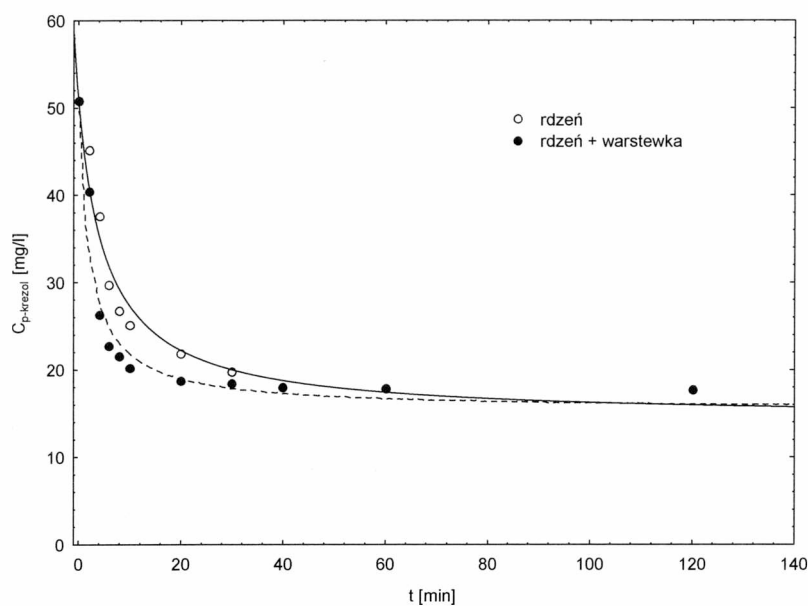
BADANIE KINETYKI SORPCJI W UKŁADZIE KRZYŻOWO-PRĄDOWYM Z RECYRKULACJĄ

Zbadano kinetykę sorpcji membranowej Cr^{3+} na łupinach orzeszków ziemnych oraz p-krezolu na węglu aktywnym w układzie krzyżowo-prądowym. Proces prowadzono w dwóch seriach – badając kinetykę w rdzeniu i w warstewce przymembranowej. Pierwsza seria dotyczyła pomiarów przy zamkniętym zaworze permeatu – sorbent oraz jony metalu cyrkulowały w instalacji, membrana nie spełniała tutaj żadnej funkcji.

Druga seria doświadczeń pozwoliła zaobserwować wpływ membrany na proces sorpcji. Membrana lokalnie zwiększa stężenie sorbentu w warstewce przymembranowej – wpływa to bezpośrednio na kinetykę sorpcji.



a)

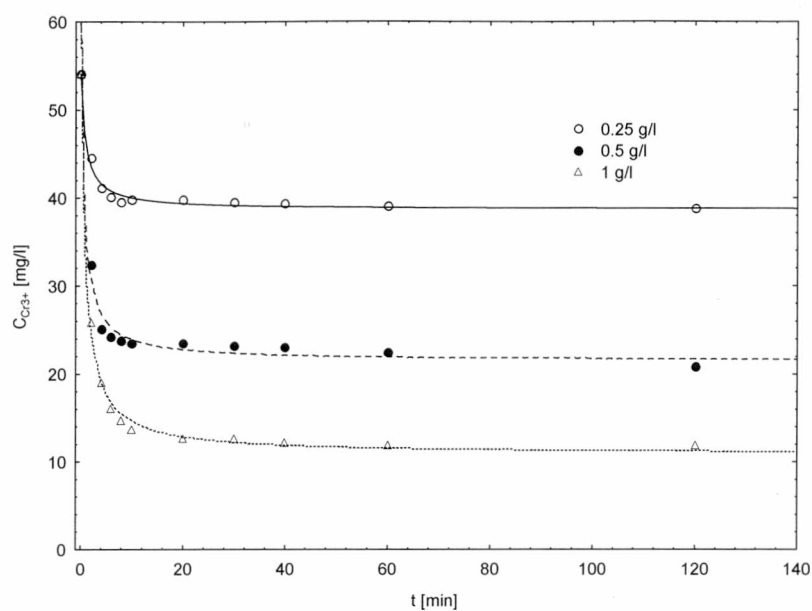


b)

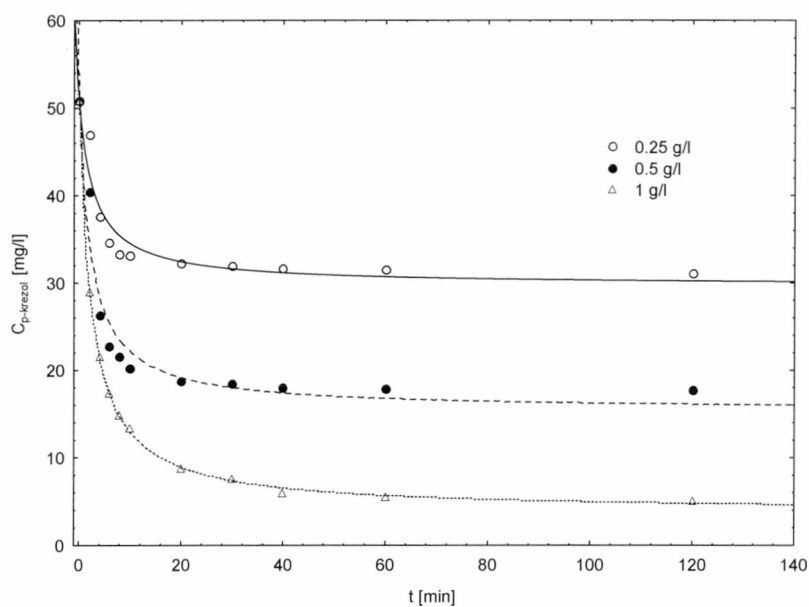
Rys. 5.2.5 Porównanie kinetyki sorpcji w układzie membranowym i w zlewce: a) łupiny orzeszków ziemnych – Cr^{3+} , b) węgiel aktywny – kresol, $C_0 = 50 \text{ mg/l}$

Na podstawie Rys. 5.2.5 zauważono, że obecność membrany poprawia kinetykę procesu, znacznie szybciej osiągany jest stan równowagi. Stężenie 20 mg osiągano o 50 minut wcześniej dzięki obecności warstewki membranowej. Spowodowane jest to lokalnym zwiększeniem stężenia sorbentu w warstewce przymembranowej.

Sprawdzono też wpływ stężenia sorbentu na kinetykę procesu – Rys. 5.2.6, 5.2.7.

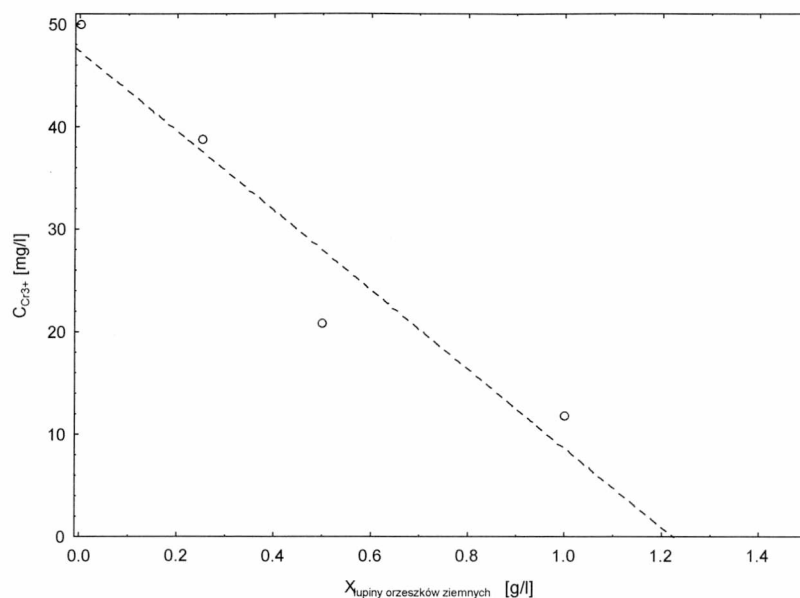


a)

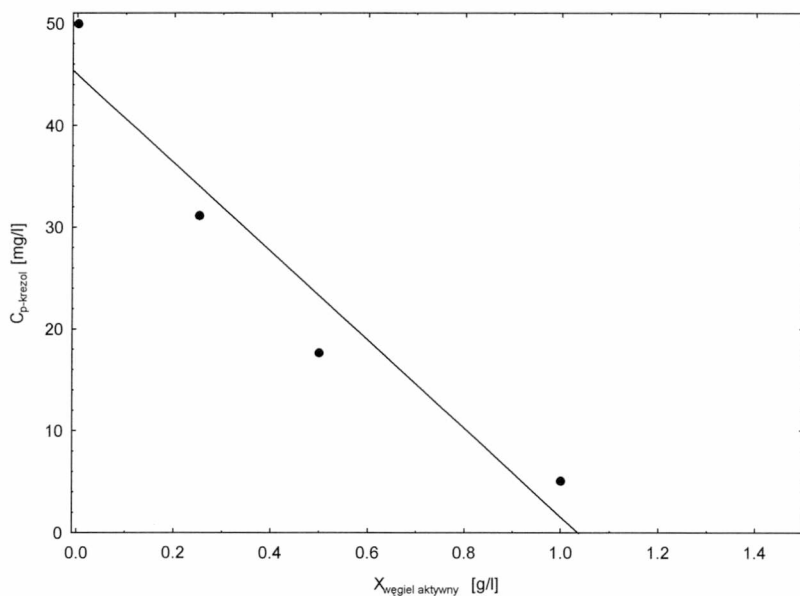


b)

Rys. 5.2.6 Wpływ stężenia sorbentu na kinetykę sorpcji membranowej w układzie krzyżowo-prądowym: a) łupiny orzeszków ziemnych – Cr^{3+} , b) węgiel aktywny – krezol
 $C_o = 50 \text{ mg/l}$, $\text{TMP} = 0.46 \text{ bar}$, $u = 0.5 \text{ m/s}$



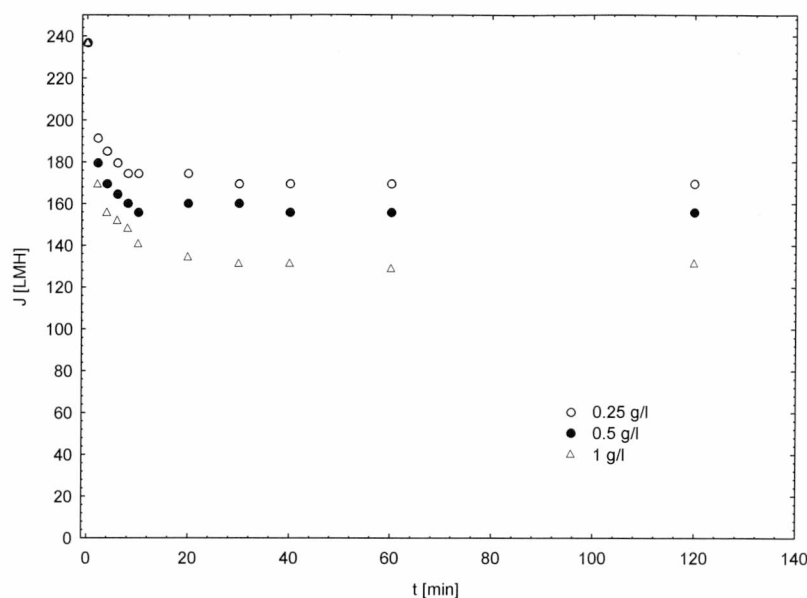
a)



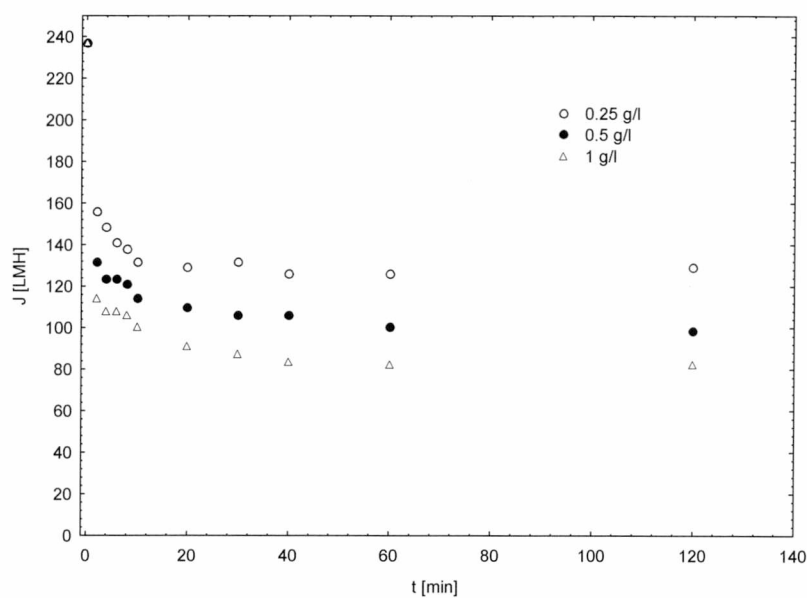
b)

Rys. 5.2.7 Wpływ stężenia sorbentu na stężenie końcowe a) Cr(III), b) p-krezolu w roztworze w procesie ultrafiltracji w układzie krzyżowo-prądowym
 $C_o = 50 \text{ mg/l}$, $TMP = 0.46 \text{ bar}$, $u = 0.5 \text{ m/s}$

Wzrost stężenia sorbentu w układzie przyczynia się do spadku stężenia związku separowanego, ze względu na zagęszczanie się warstewki przymembranowej. Jest to także przyczyną spadku strumienia permeatu, co można zaobserwować na Rys. 5.2.8.



a)



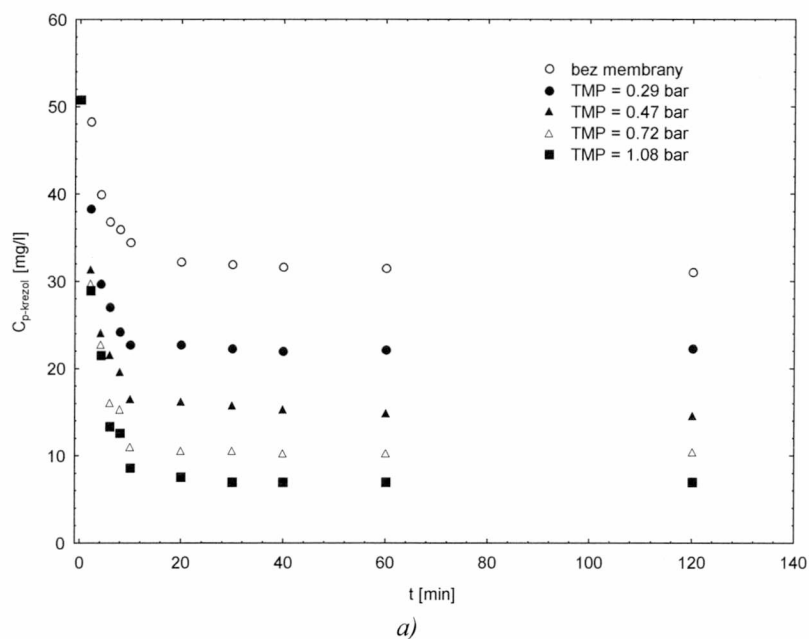
b)

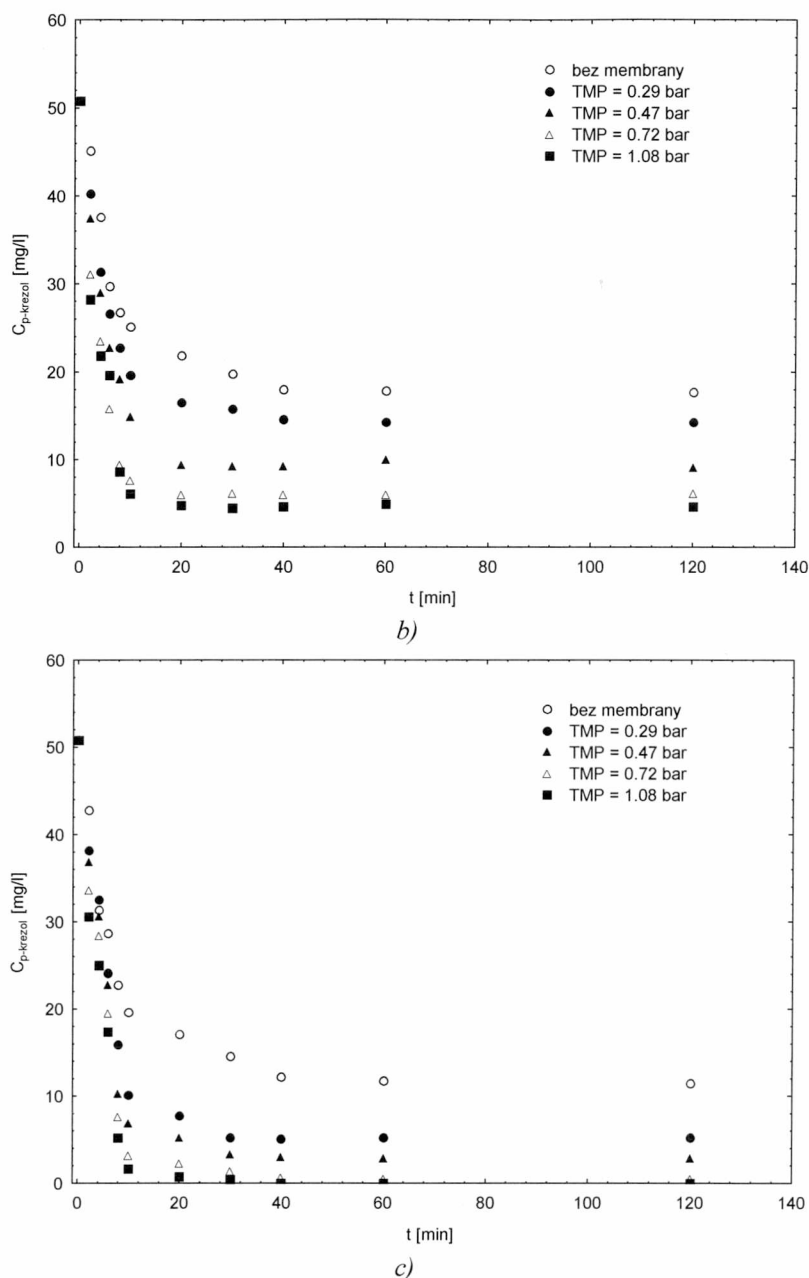
Rys. 5.2.8 Wpływ stężenia sorbentu na strumień permeatu a) łupiny orzeszków ziemnych – Cr^{3+} , b) węgiel aktywny – krezol; $TMP = 0.46$ bar, $u = 0.5$ m/s, $C_o = 50$ mg/l

Większe stężenie sorbentu zapewnia lepsze warunki kontaktu metalu z sorbentem. Jest to związane ze wzrostem liczebności miejsc aktywnych na powierzchni, odpowiedzialnych za wiązanie usuwanego związku. Jednak wraz z zagęszczaniem się warstwy sorbentu maleje wydajność separacji - ze względu na zatykanie się membrany.

BADANIE KINETYKI SORPCJI W UKŁADZIE OTWARTYM

W tej serii eksperymentów określono wpływ obecności membrany i ciśnienia transmembranowego na selektywność sorpcji p-krezolu na węglu aktywnym. Porównywano sorpcję w rdzeniu, przy braku warstewki przymembranowej oraz z jej udziałem (Rys. 5.2.9). Osiągnięto niższe stężenia p-krezolu w roztworze w doświadczeniach z obecnością membrany, w porównaniu z sorpcją zachodzącą tylko w rdzeniu. Przyczyną było podwyższone stężenie sorbentu w warstewce przymembranowej, przez co proces przebiegał znacznie intensywniej. Jest to zgodne z oczekiwaniami, ponieważ wzrost ciśnienia powoduje tworzenie się grubszej warstewki o większym stężeniu sorbentu.

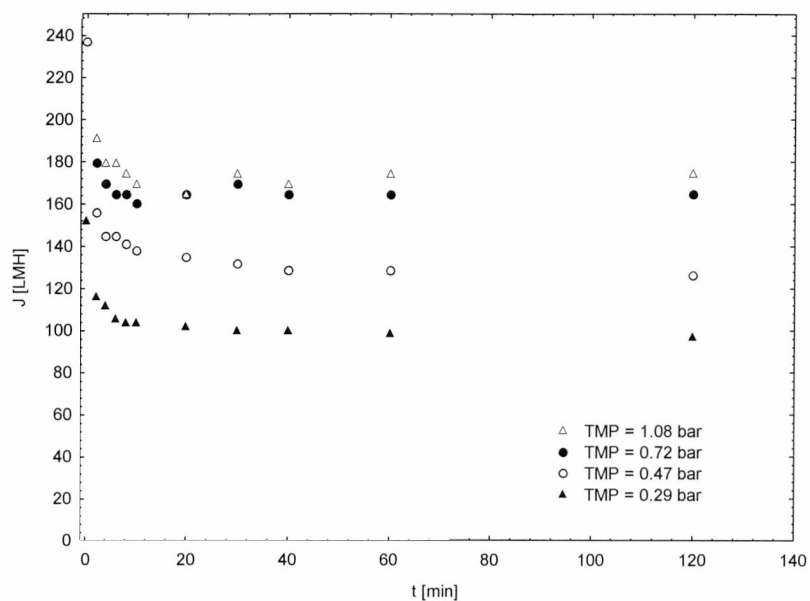




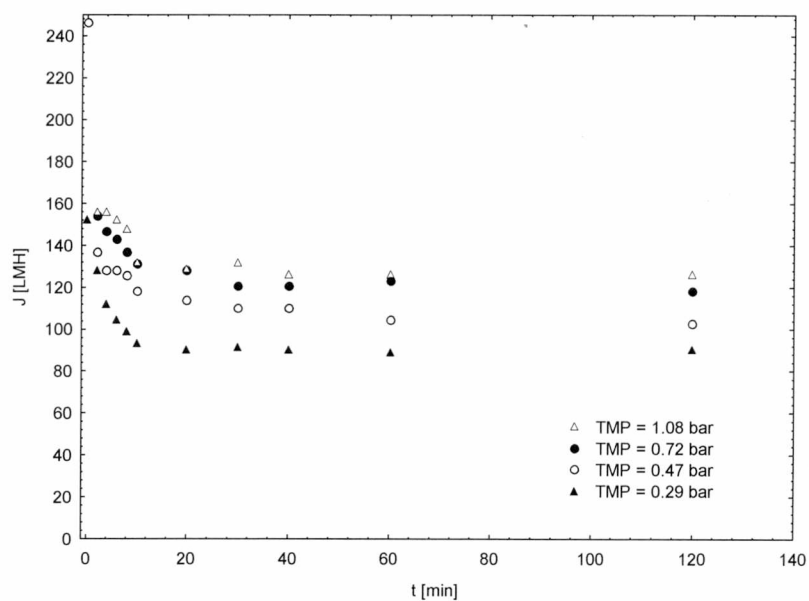
Rys. 5.2.9 Wpływ ciśnienia transmembranowego na stężenie *p*-krezolu w permeacji a) $X = 0.25$ g/l, b) $X = 0.5$ g/l, c) $X = 1.0$ g/l; $u = 0.5$ m/s, $C_o = 50$ mg/l

Strumień permeatu ulega redukcji w miarę koncentrowania się separowanych składników na powierzchni membrany (Rys. 5.2.10). Wzrost ciśnienia transmembranowego jest przyczyną zwiększenia wydajności separacji. Dalszy wzrost ciśnienia transmembranowego ($TMP = 1.08$ bar) nie powodował znacznego zwiększenia strumienia permeatu. Jest to związane z uniezależnianiem się strumienia permeatu od siły napędowej procesu - opory warstewki zaczynają dominować nad oporami membrany. Następuje zrównanie dwóch przeciwstawnych efektów - wzrostu ciśnienia z jednej strony

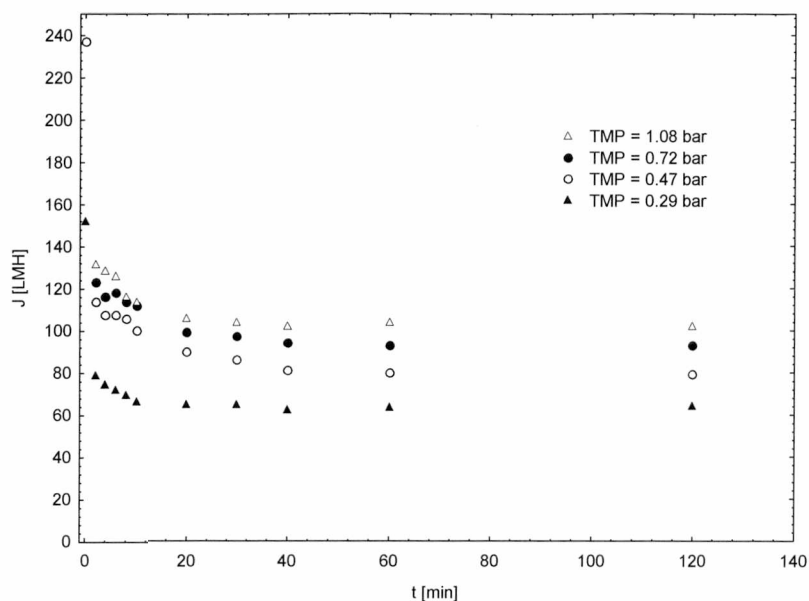
i zwiększania się oporów na skutek zwiększonego stężenia składnika zatrzymanego na powierzchni membrany z drugiej strony.



a)



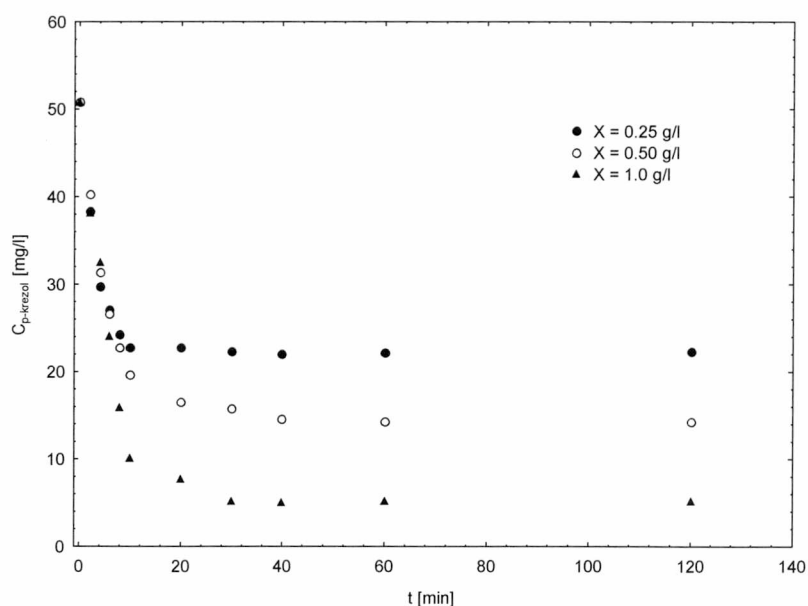
b)



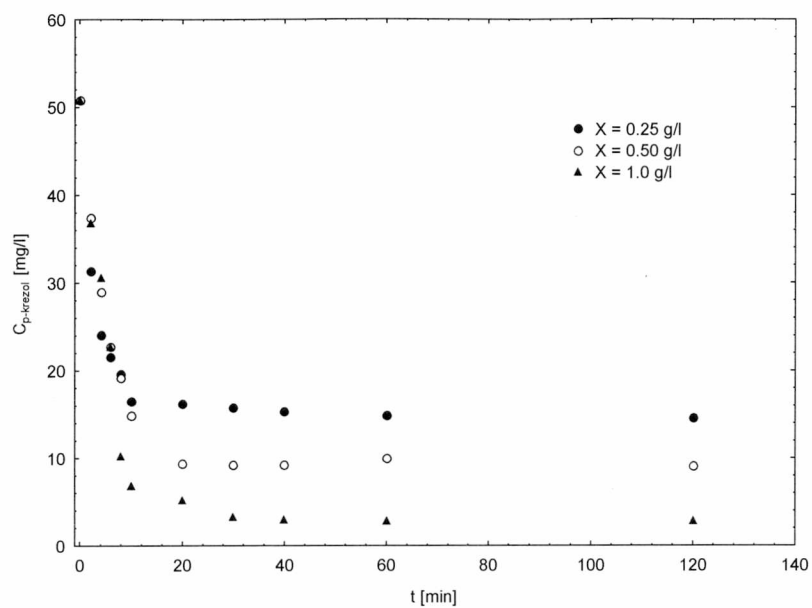
c)

Rys. 5.2.10 Wpływ ciśnienia transmembranowego na strumień permeatu: a) $X = 0.25$ g/l, b) $X = 0.50$ g/l, c) $X = 1.0$ g/l; $u = 0.5$ m/s

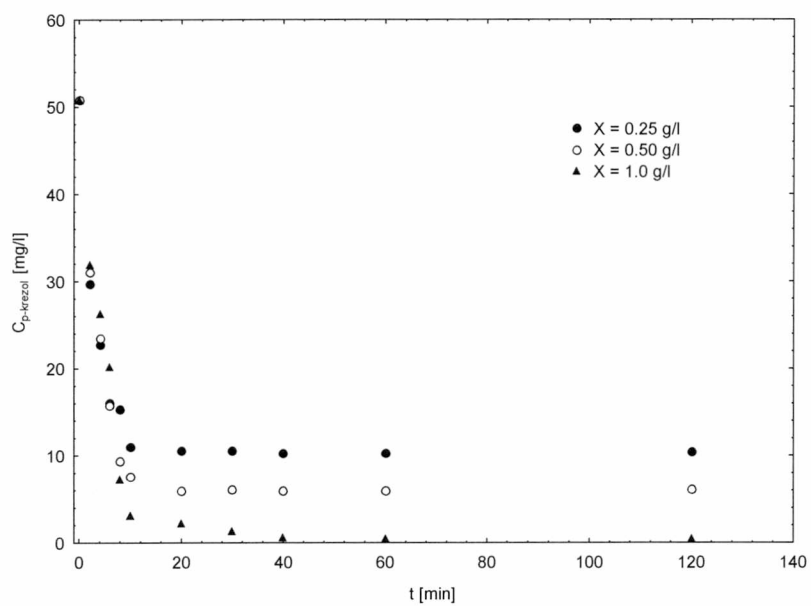
W kolejnych doświadczeniach pokazano zależność efektywności procesu sorpcji od stężenia sorbentu w danych warunkach procesowych (Rys. 5.2.11). Wyraźnie widać, że im wyższe stężenie węgla aktywnego, tym bardziej obniża się końcowe stężenie p-krezolu w permeacie. Jest to związane ze wzrostem grubości warstewki przymembranowej.



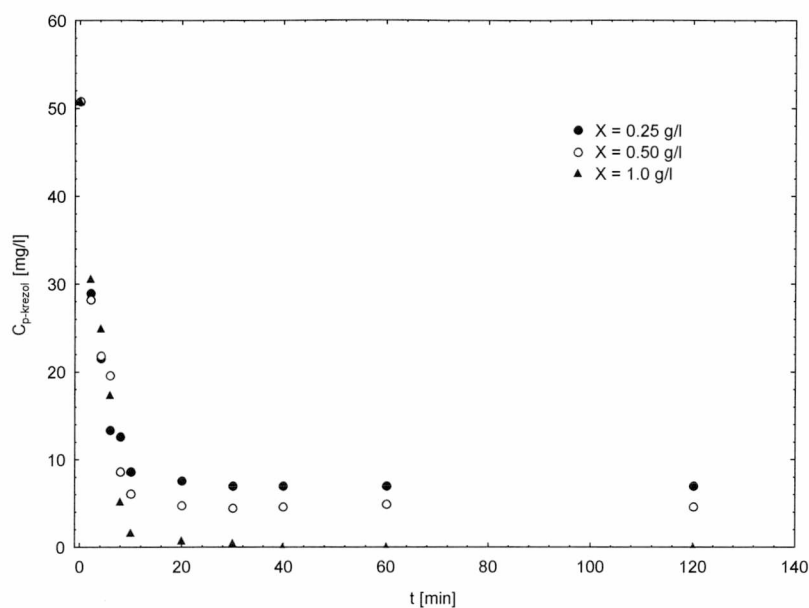
a)



b)



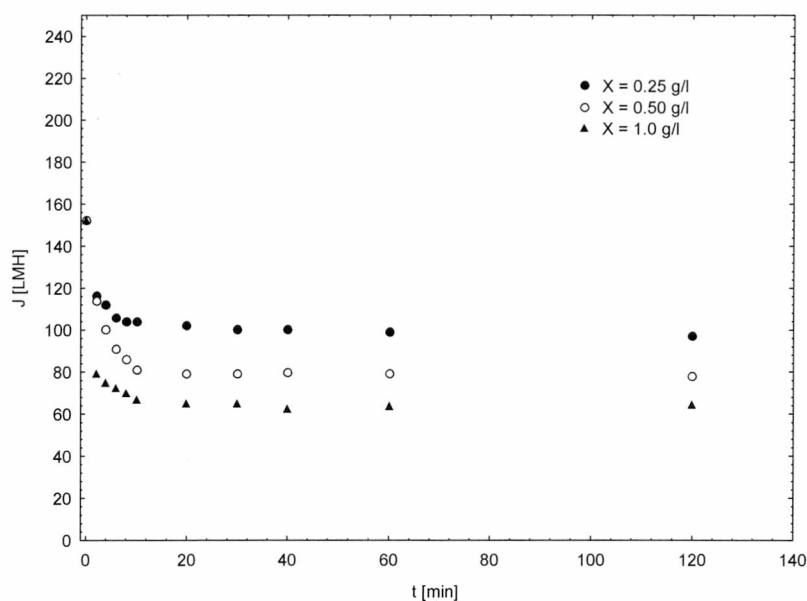
c)



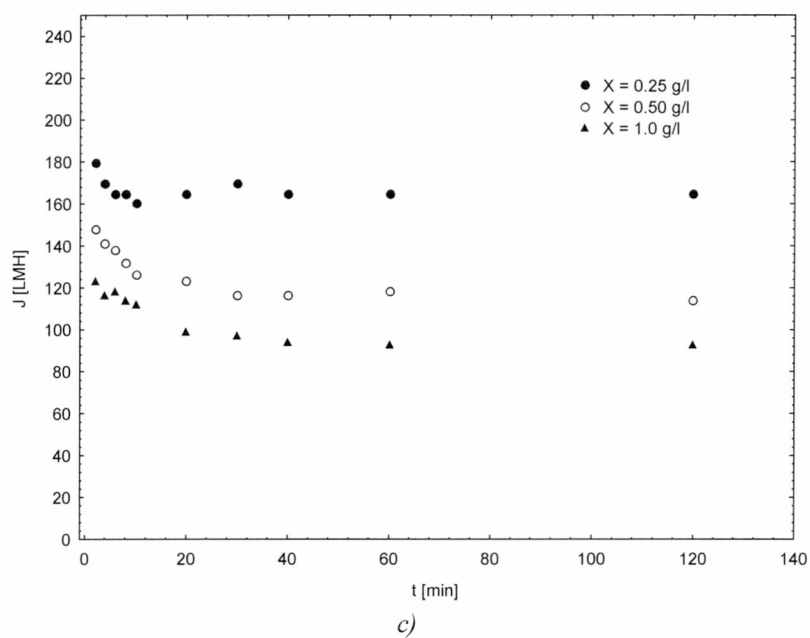
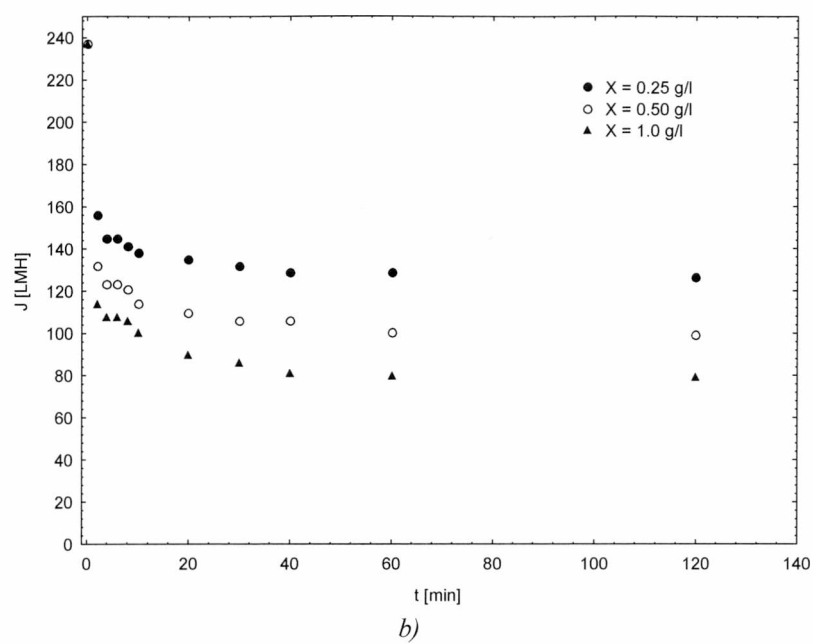
d)

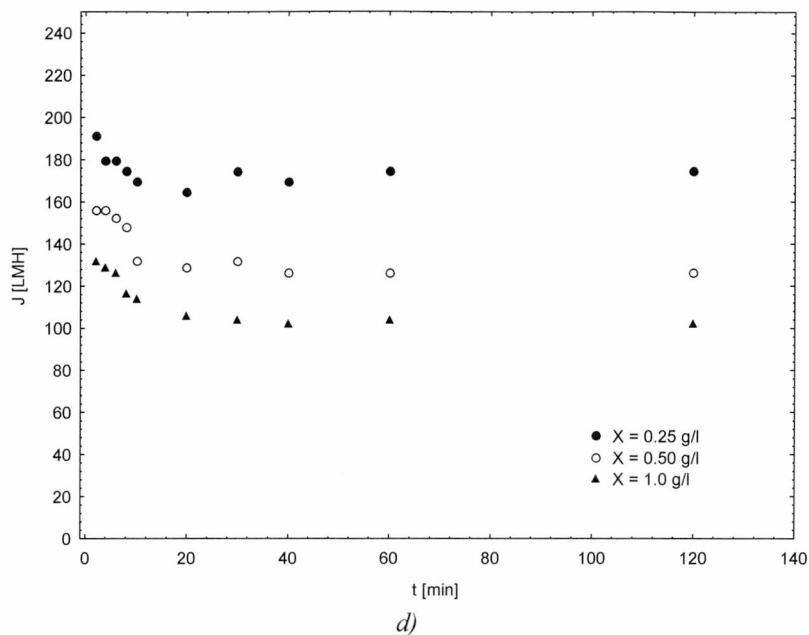
Rys. 5.2.11 Wpływ stężenia sorbentu na stężenie *p*-krezolu w permeacie: a) $TMP = 0.29$ bar, b) $TMP = 0.47$ bar, c) $TMP = 0.72$ bar, d) $TMP = 1.08$ bar; $u = 0.5$ m/s, $C_o = 50$ mg/l

Równocześnie ze wzrostem stężenia sorbentu zaobserwowano szybszy spadek strumienia permeatu (Rys. 5.2.12). W miarę wzrostu stężenia sorbentu w tych samych warunkach procesowych uzyskane strumienie permeatu stabilizują się na niższym poziomie.



a)

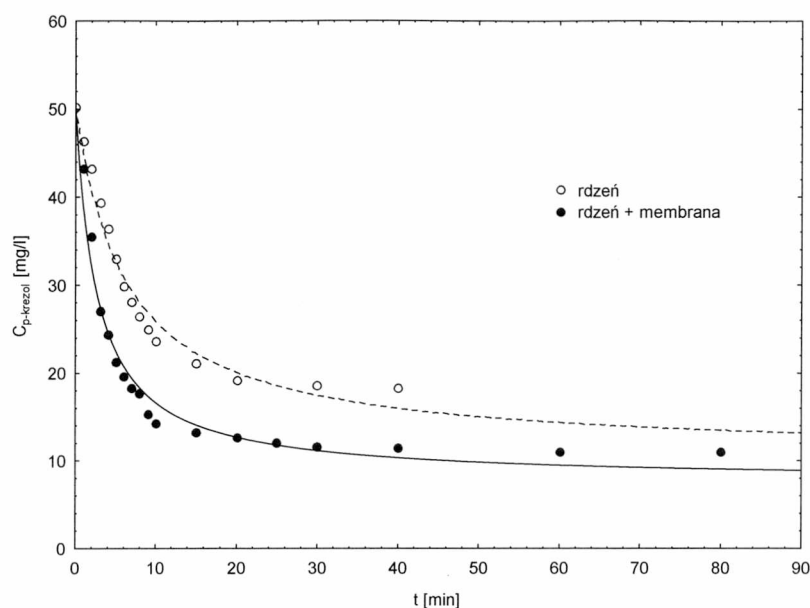




Rys. 5.2.12 Wpływ stężenia sorbentu na strumień permeatu: a) $TMP = 0.29$ bar, b) $TMP = 0.47$ bar, c) $TMP = 0.72$ bar, d) $TMP = 1.08$ bar; $u = 0.5$ m/s

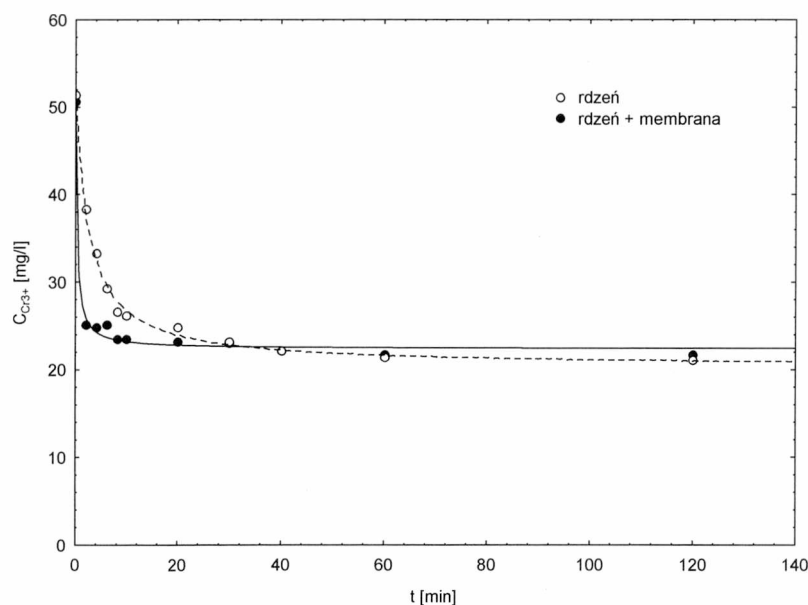
5.2.3 UKŁAD KAPILARNYCH MEMBRAN ZANURZONYCH

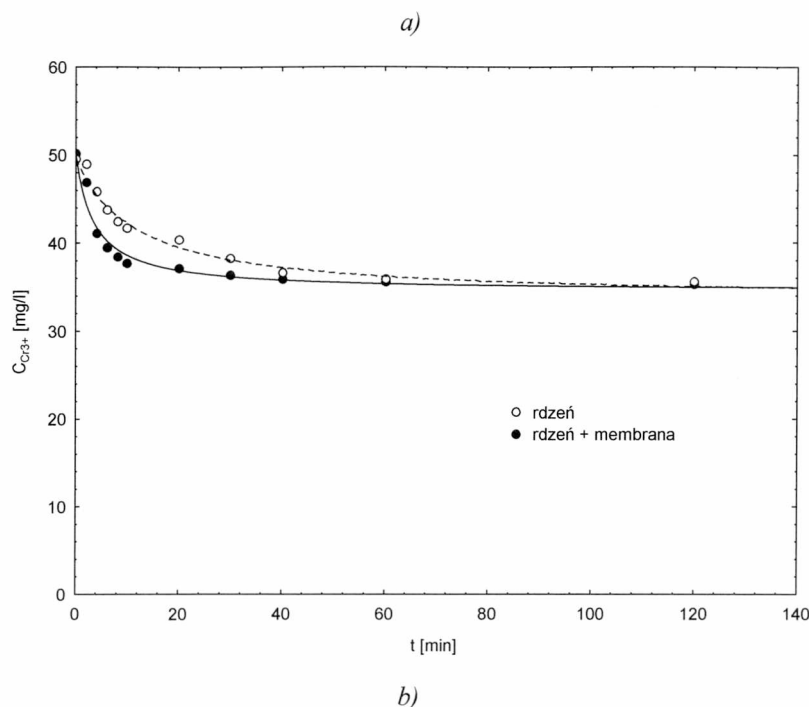
Układ kapilarnych membran zanurzonych (*submerged hollow-fibre*) jest jednym z najbardziej efektywnych układów membranowych. Membrana kapilarna zanurzona jest w przestrzeni reaktora a siłą napędową procesu jest ciśnienie hydrostatyczne, przez co proces jest tani, gdyż nie wymaga dodatkowych nakładów energii na przepompowanie roztworu przez membranę.



Rys. 5.2.13 Porównanie kinetyki procesu sorpcji z kinetyką w układzie submerged hollow fibre, sorpcja p-krezolu na węglu aktywnym, $C_o = 50 \text{ mg/l}$

Widoczna na Rys. 5.2.13 różnica między końcowym stężeniem p-krezolu w rdzeniu oraz w obecności membrany wynika najprawdopodobniej z faktu, że p-krezol jest związkiem bardzo lotnym i wydostaje się poza badany układ. Z jednej strony jest to korzystne – w wodzie znajduje się mniejsza ilość p-krezolu, z drugiej jednak strony nie został on związany przez sorbent, a jedynie z zanieczyszczenia wody stał się zanieczyszczeniem powietrza, co w uniwersalnym spojrzeniu na ochronę środowiska, nie jest zjawiskiem korzystnym i pożądanym.



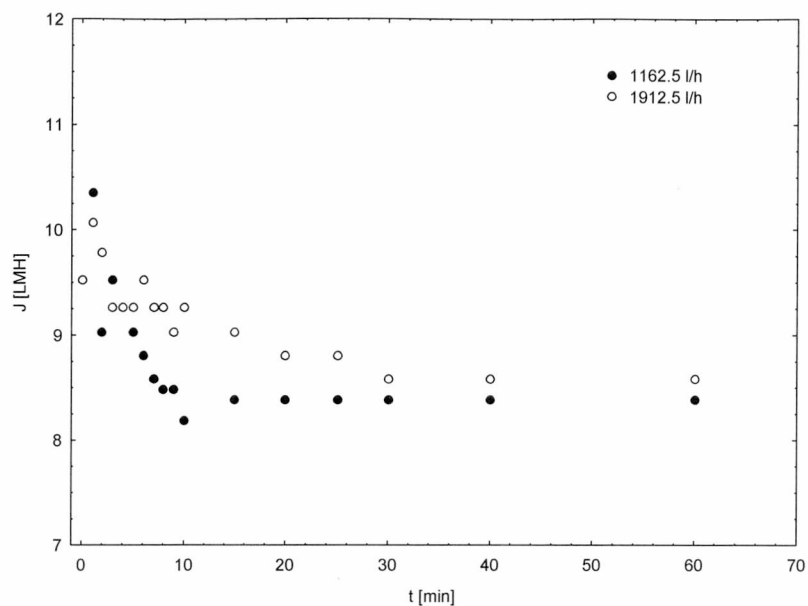


Rys. 5.2.14 Porównanie kinetyki procesu sorpcji z kinetyką w układzie submerged hollow fibre, sorpcja jonów Cr^{3+} na a) łupinach orzeszków ziemnych, b) węgla aktywnym, $C_o = 50 \text{ mg/l}$

Rysunki 5.2.14 pokazują, że obecność membrany znacznie wpływa na szybkość procesu sorpcji. W przypadku sorpcji Cr^{3+} na łupinach orzeszków ziemnych stężenie w roztworze ustabilizowało się ponad 30 minut szybciej w obecności membrany w porównaniu z sorpcją w rdzeniu. Podobnie w przypadku węgla aktywnego – dużo wcześniej osiągnięto stabilizację stężenia jonów chromu w roztworze w obecności membrany. Porównując ten wykres z Rys. 5.2.13, można potwierdzić wcześniejsze wnioski, że różnica w stanie równowagi wynika z parowania p-krezolu.

Kolejnym etapem było sprawdzenie wpływu warunków procesowych (intensywności napowietrzania, ciśnienia transmembranowego, stężenia sorbentu) na wydajność procesu.

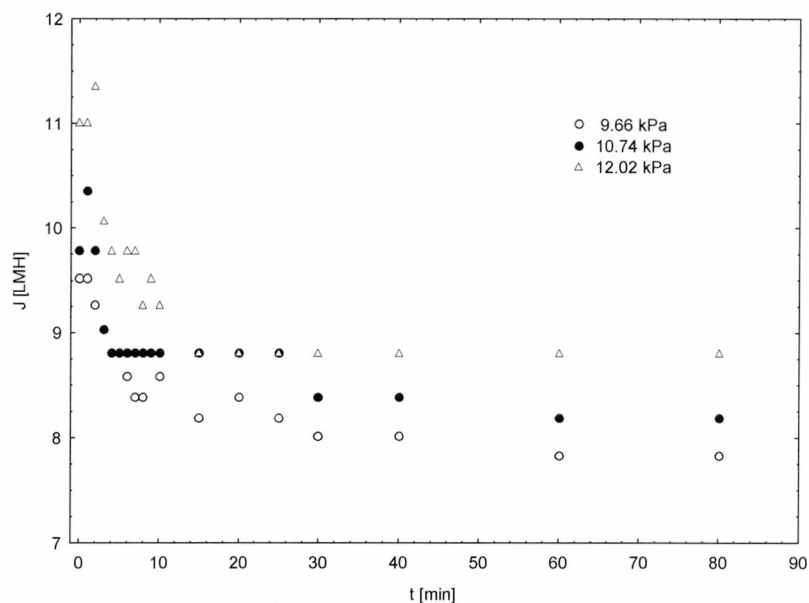
Zastosowanie napowietrzania przyczynia się nie tylko do poprawy wydajności poprzez redukcję warstewki polaryzacji stężeniowej i redukcję powstającego foulingu, ale również poprzez wzbudzanie turbulencji roztworu służy do mieszania. Sporządzono wykres porównawczy dla strumieni przy różnych intensywnościach napowietrzania (Rys. 5.2.15). Różnice, jakie można zauważyć nie są zbyt duże, niemniej świadczą o tym, że napowietrzanie jest czynnikiem sprzyjającym wydajności. Niezbyt duże różnice są efektem zmniejszenia się powierzchni permeacji, na skutek przylegania do membrany pęcherzyków powietrza.



Rys. 5.2.15 Porównanie spadków strumieni permeatu dla różnych intensywności napowietrzania.

$$X = 0.5 \text{ g/l}, \text{TMP} = 10.74 \text{ kPa}$$

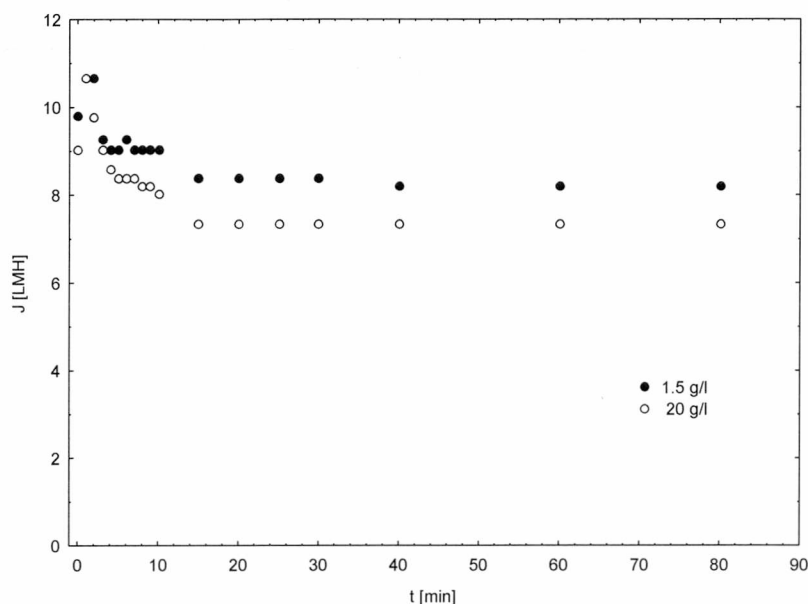
Na Rys. 5.2.16 wyraźnie można zauważyć, że wraz ze zwiększającym się ciśnieniem transmembranowym spadek strumienia permeatu jest coraz mniejszy. Wynika to z faktu, że większa siła napędowa z jednej strony doprowadza do lokalnego wzrostu stężenia węgla aktywnego w pobliżu membrany, z drugiej zaś jest na tyle duża, iż pozwala utrzymać wysoką wydajność separacji.



Rys. 5.2.16 Porównanie zmian strumienia permeatu dla różnych ciśnień transmembranowych.

$$X = 0.5 \text{ g/l}, V_g = 787.5 \text{ l/h}$$

Na Rys. 5.2.17 zauważyć można niewielkie różnice w wielkości spadku strumienia permeatu, Nawet w przypadku bardzo wysokich stężeń sorbentu (20 g/l) możliwe jest uzyskanie wysokiej wydajności procesu separacji, a to z kolei bardzo korzystnie wpływa na koszty procesu.



Rys. 5.2.17 Zmiana strumienia permeatu przy różnych stężeniach węgla aktywnego.

$$V_g = 787.5 \text{ l/h}, \text{ TMP} = 10.74 \text{ kPa}$$

5.2.4 UKŁAD KONTAKTOROWY

SEPARACJA MICELARNA

Istotnym elementem nowości tej pracy było zastosowanie separacji micelarnej cząsteczek p-krezolu w fazie akceptorowej kontaktora membranowego. Pomysł takiego sposobu intensyfikacji procesu jest analogią do ekstrakcji reaktywnej, w której reakcja chemiczna powoduje związanie separowanych cząstek na powierzchni międzyfazowej, co skutkuje obniżeniem ich stężenia i tym samym zwiększeniem siły napędowej procesu.

Surfaktanty, to struktury uformowane z cząsteczek amfifilowych zawierających zarówno grupę hydrofobową, jak i hydrofilową. Powyżej krytycznego stężenia micelnego związki te tworzą kuliste struktury zwane micelami, natomiast poniżej tej wartości, cząsteczki amfifilowe tworzą roztwór rzeczywisty. Wartość krytycznego stężenia micelizacji zależna jest od rodzaju surfaktantu i fazy dyspergującej, a także obecności jonów lub cząsteczek w roztworze. Micele, które powstają wokół

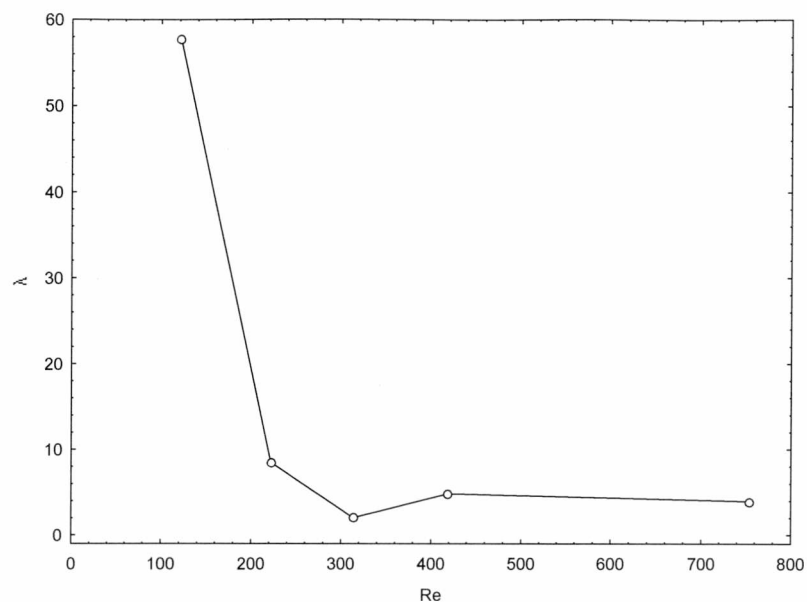
cząsteczek p-krezolu, pozwalają je oddzielać na membranie o większych rozmiarach porów, co pozwala na osiągnięcie większej wydajności. Obecność miceli pozwala również na zmniejszenie stężenia separowanego składnika przy membranie, a zatem zwiększenie gradientu stężenia składnika ekstrahowanego w porach membrany, nawet przy niewielkich stężeniach w roztworze zasilającym (np. ścieku), co znacznie zwiększa skuteczność i sprawność separacji.

Należy podkreślić, że proces solubilizacji nie ma rozstrzygającego znaczenia dla szybkości transportu masy w porównaniu z dyfuzją w porach membrany, a jedynie wspomagające. Opory wnikania masy w fazie micelarnej nie sumują się z oporami solubilizacji, ponieważ solubilizacja i wnikanie cząsteczek do wody po stronie fazy micelarnej przebiegają równolegle i niezależnie.

W celu wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji przeprowadzono serię doświadczeń przy różnych prędkościach poszczególnych faz. W każdym przypadku wyznaczano współczynniki wnikania masy – w układzie niestacjonarnym, z cyrkulacją obu faz w pojedynczym kontaktorze membranowym.

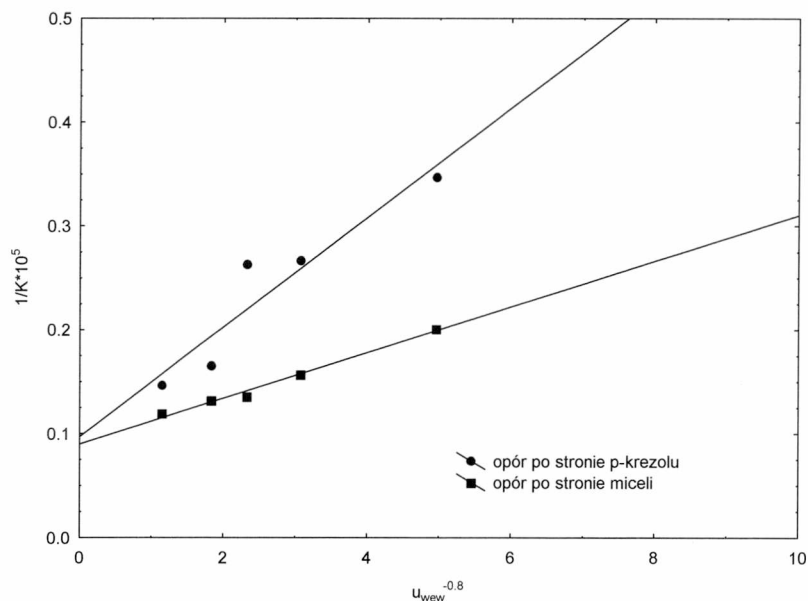
Współczynniki wnikania masy i liczby kryterialne obliczono dla fazy wodnej i micelarnej przepływających po stronie płaszczowej i rurkowej membrany przy pięciu prędkościach. Wartości liczby Reynoldsa, charakteryzujące warunki hydrodynamiczne panujące w układzie, wskazują na przepływ laminarny. Liczba Sherwooda charakteryzuje wnikanie masy w stosunku do dyfuzji, natomiast liczba Schmidta jest zależna tylko od właściwości fizykochemicznych układu.

Wykres 5.2.18, $\lambda = f(\text{Re})$, pokazuje, że dla liczb Reynoldsa większych od 200 współczynnik oporu jest prawie stały. Stała wartość współczynnika oporu charakteryzuje przepływ burzliwy. W kapilarach przepływ burzliwy osiągany jest przy niższych wartościach liczby Reynoldsa, niż jest to przyjęte. W inżynierii chemicznej przyjmuje się, że z przepływem burzliwym mamy do czynienia powyżej wartości Reynoldsa wynoszącej 10000.

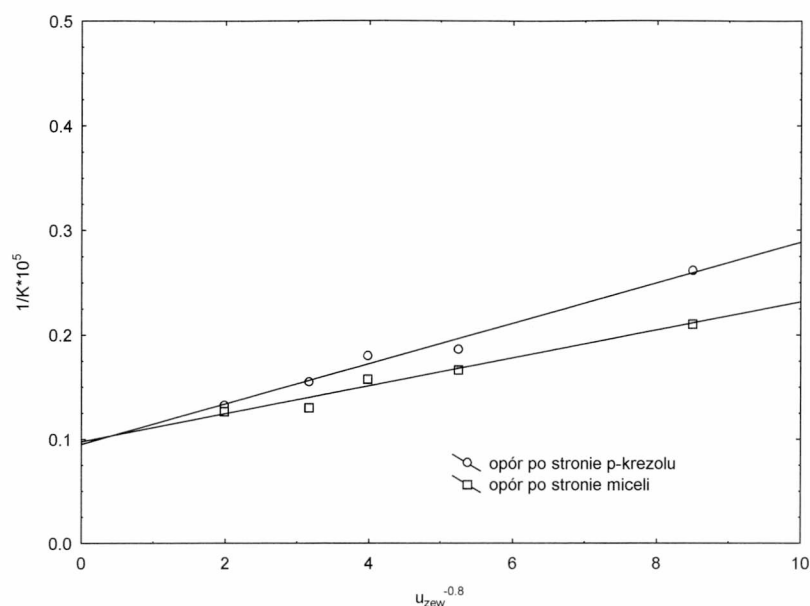


Rys. 5.2.18 Zależność współczynnika oporu od liczby Reynoldsa

Po sprawdzeniu charakteru przepływu w układzie, sporządzono wykresy Wilson'a $K^{-1} = f(u^{-0.8})$, charakteryzujące opory wnikania dla strony rurkowej i płaszczowej membrany (Rys. 5.2.19, 5.2.20). Współczynnik α ma wartość 0.8 co charakteryzuje przepływ burzliwy.



Rys. 5.2.19 Wykres Wilson'a – opory po stronie wewnętrznej kapilar



Rys. 5.2.20 Wykres Wilson'a – opory po stronie zewnętrznej kapilar

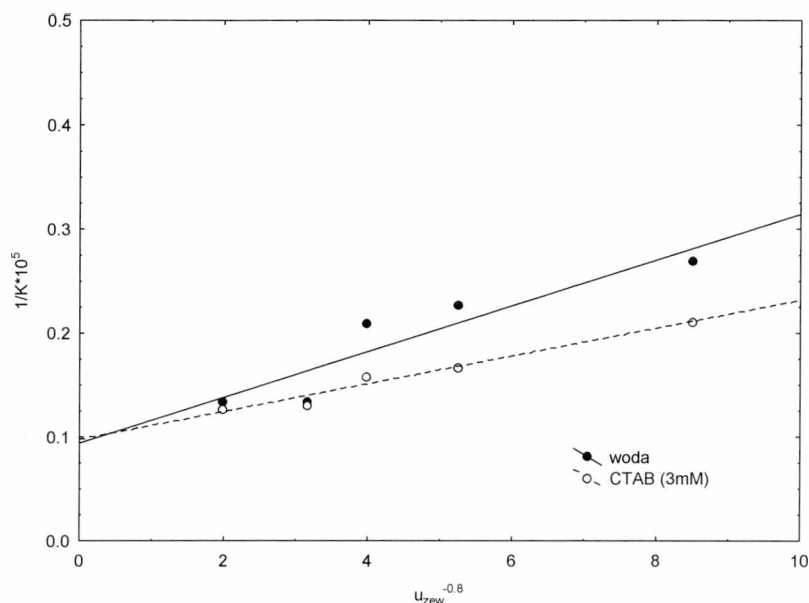
Współczynniki wnikania po stronie fazy micelarnej miały wyższe wartości niż po stronie fazy wodnej – główne opory wnikania znajdowały się więc po stronie fazy wodnej. Przemawia to za celowością umieszczania fazy wodnej po stronie płaszczonej – większa burzliwość w tej części modułu umożliwi osiągnięcie większych współczynników wnikania. Micele powinny przepływać środkiem kapilar – tu znajduje się warstwa aktywna membrany asymetrycznej, umożliwiającą im swobodny przepływ nad jej powierzchnią.

Korzystając z metody graficznej Wilson'a wyznaczono opór dyfuzyjny membrany oraz obliczono współczynnik dyfuzji p-krezolu w fazie wodnej i micelarnej. Liczby kryterialne obliczono na podstawie równań (4.2.13-4.2.15), uwzględniając odpowiednie dla rozpatrywanego układu dane fizykochemiczne i parametry techniczne stosowanej membrany. Wyznaczono współczynniki wnikania dla wszystkich możliwych układów (opór miceli i p-krezolu, na zewnątrz i wewnątrz kapilar). Dane zebrano w Tabeli 5.2.1.

Tabela 5.2.1 Wyznaczone wielkości transportu masy w układzie kontaktorowym

Strona zewnętrzna kapilar – opór po stronie miceli						
u [m/s]	Re	Sh	Sc	k [m/s]	R	Błąd względny
0.069	84.4	1302.4	53.7	8.56E-05	0.984	2.82%
0.126	154.1		68.6	1.38E-04		
0.178	217.1		79.9	1.56E-04		
0.237	289.9		81.9	2.73E-04		
0.428	523.5		91.0	3.08E-04		
Strona zewnętrzna kapilar – opór po stronie p-krezolu						
u [m/s]	Re	Sh	Sc	k [m/s]	R	Błąd względny
0.069	84.4	1268.4	59.3	5.98E-05	0.991	2.78%
0.126	154.1		83.0	1.08E-04		
0.178	217.1		86.0	1.16E-04		
0.237	289.9		99.8	1.64E-04		
0.428	523.5		116.7	2.59E-04		
Strona wewnętrzna kapilar – opór po stronie miceli						
u [m/s]	Re	Sh	Sc	k [m/s]	R	Błąd względny
0.135	121.5	53.7	1198.2	9.38E-05	0.993	1.17%
0.247	222.3	68.6		1.59E-04		
0.349	314.1	79.9		2.46E-04		
0.466	419.4	81.9		2.68E-04		
0.839	755.1	91.0		4.14E-04		
Strona wewnętrzna kapilar – opór po stronie p-krezolu						
u [m/s]	Re	Sh	Sc	k [m/s]	R	Błąd względny
0.135	121.5	33.5	1291.7	3.96E-05	0.941	9.63%
0.247	222.3	43.5		5.78E-05		
0.349	314.1	44.2		5.94E-05		
0.466	419.4	70.1		1.40E-04		
0.839	755.1	79.3		1.91E-04		

Na wykresie porównującym opory transportu masy dla wody i miceli (Rys. 5.2.21) można zauważyć, że w przypadku wody opory te są znacznie wyższe, co potwierdza, że solubilizacja w micelach jest procesem szybkim, poprawiającym znacznie kinetykę separacji p-krezolu.



Rys. 5.2.21 Porównanie wykresów Wilson'a dla wody i CTAB o stężeniu 3mM

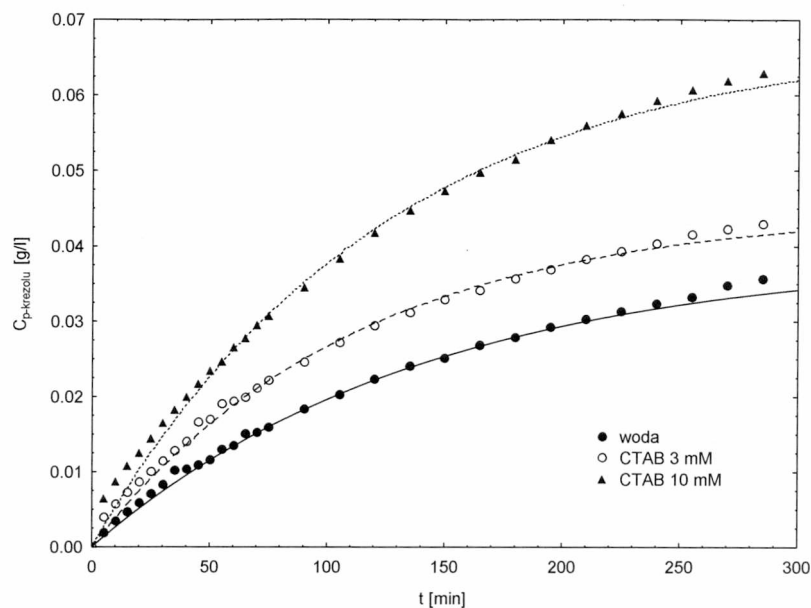
Porównując kąty nachylenia prostych, charakteryzujących opory dla wody i układu z micelami, obliczono współczynniki wnikania związane z obecnością miceli w fazie odbierającej (Tabela 5.2.2).

Tabela 5.2.2 Współczynniki wnikania związane z obecnością miceli w fazie akceptorowej

u [m/s]	k_{agr} [m/s]
0.069	3.45E-05
0.126	5.59E-05
0.178	7.37E-05
0.237	9.27E-05
0.428	1.49E-04

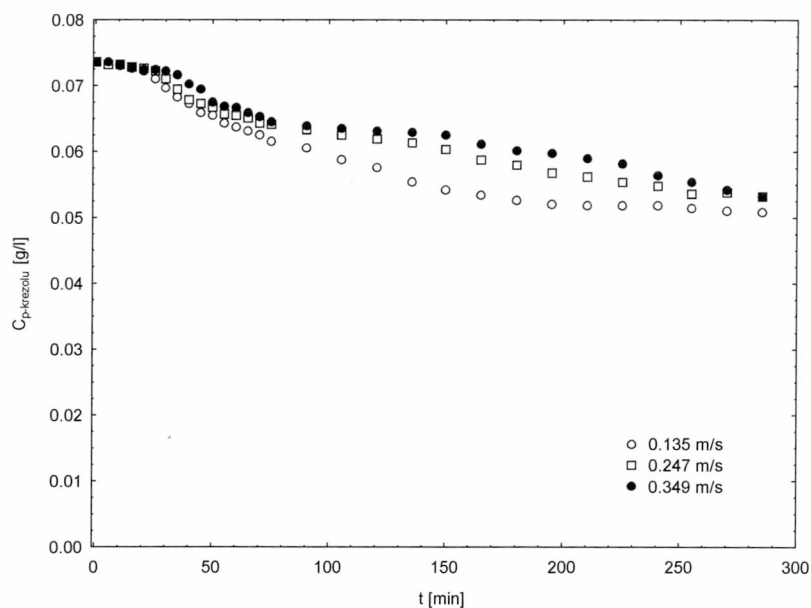
Aby potwierdzić, że obecność agregatów micelarnych po stronie akceptorowej poprawia skuteczność separacji p-krezolu, przeprowadzono doświadczenia przy jednej prędkości po stronie wewnętrznej kapilar - 0.349 m/s i dwóch stężeniach CTAB (3 i 10 mM). Wyniki porównano z układem bez miceli. Zauważono, że obecność miceli w fazie odbierającej znacznie poprawia skuteczność procesu separacji (Rys.5.2.22). Zwiększenie stężenia surfaktantu powoduje tworzenie się większej ilości struktur micelarnych

zdolnych do solubilizowania p-krezolu i tym samym poprawia separację usuwanego związku.



Rys. 5.2.22 Zmiana stężenia p-krezolu w fazie odbierającej przy różnych mediach akceptorowych; $u = 0.349 \text{ m/s}$

Przeprowadzono serię doświadczeń dotyczących sorpcji p-krezolu w układzie kontaktorowym z użyciem węgla aktywnego (Rys. 5.2.23).



Rys. 5.2.23 Zmiana stężenia p-krezolu przy różnych prędkościach przepływu węgla aktywnego

Zaobserwowano, że przy wybranych prędkościach zawiesina węgla ma skłonność do sedimentacji – zarówno w module membranowym jak i w przewodach. Doświadczenie testowe wykazało, że zawiesina ta puszczona po stronie zewnętrznej stopniowo gromadziła się w module i uniemożliwiała swobodny przepływ. Zawiesina

przewodzona wewnątrz kapilar częściowo przepływała przez moduł, jednak stopniowo w czasie procesu ulegała sedymentacji.

Przeprowadzone doświadczenie wykazało, że proces sorpcji w układzie kontaktorowym ma swoje ograniczenia. Jedną z zalet układu kontaktorowego jest możliwość stosowania małych prędkości, co znacznie obniża koszty procesu. W przypadku adsorpcji konieczne jest stosowanie dużych prędkości, gdyż przy małych prędkościach cząstki rozdrobnionego sorbentu opadają i blokują przepływ. Taka sytuacja powoduje znaczny wzrost kosztów, przez co proces staje się nieopłacalny. Proces sorpcji najkorzystniej jest łączyć zarówno z klasycznym układem krzyżowo-prądowym jak i układem z membranami zanurzonymi. W układzie kontaktorowym możliwe jest również używanie sorbentów tworzących stabilne zawiesiny, nieulegających tak szybko sedymentacji.

WYZNACZANIE POROWATOŚCI I KRĘTOŚCI PORÓW MEMBRANY

Wyznaczając masę membrany z kapilarami wypełnionymi wodą (m_m) oraz masę membrany suchej (m_s) można obliczyć krętość porów i porowatość membrany:

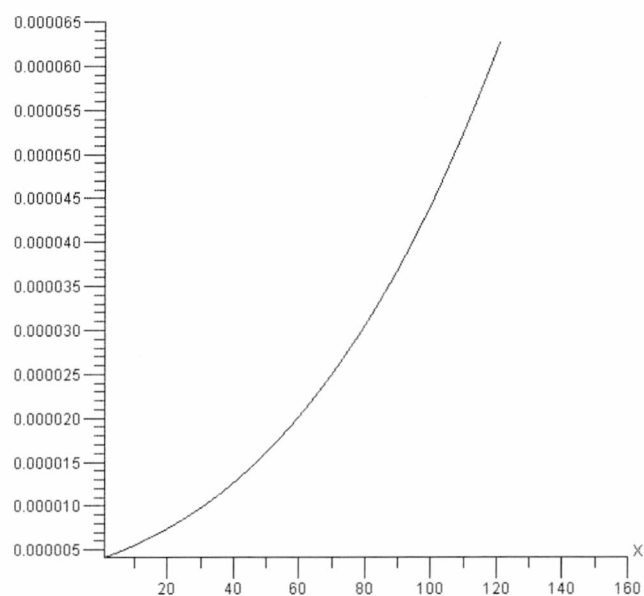
$$\frac{\varepsilon}{\tau} = \frac{D_{ef}}{D} \quad (5.2.1)$$

$$\tau = \frac{m_m - m_s}{\rho_w \cdot g \cdot A_m} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \quad (5.2.2)$$

Tabela 5.2.3. Dane konieczne do wyznaczenia parametrów membrany

Parametr	Jednostka	Wartość 1	Wartość 2
mm	g	0.0105	0.0119
ms	g	0.0075	0.0082
Am	m ²	4.07×10 ⁻⁴	5.20×10 ⁻⁴
ρ _w	kg/m ³	1000	
g	m	7.5×10 ⁻⁶	
Def	m ² /s	7.91×10 ⁻¹⁰	
D	m ² /s	7.43×10 ⁻¹⁰ [395]	

Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds
 Copyright (c) Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Co
 p-cresol
 $D=10^{(-1.5096+1061.0560/T)}$
 Temperature Range 0.850 - 121 °C
 X - Temperature (°C) Y - Diffusion Coefficient (cm²/s)



Rys. 5.2.24 Zależność współczynnika dyfuzji p-krezolu od temperatury

Po podstawieniu danych zebranych w Tabeli 5.2.3, otrzymuje się wartości zebrane w Tabeli 5.2.4.

Tabela 5.2.4 Wyznaczone parametry membrany

Parametr	Wartość	Wartość
ε	1.02	1.00
τ	0.96	0.94

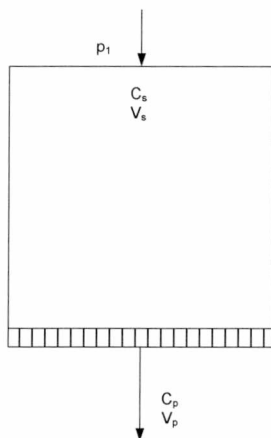
Efektywny współczynnik dyfuzji wyznaczony z wykresów Wilsona jest większy niż współczynnik dyfuzji p-krezolu – prawdopodobnie dodatkowym zjawiskiem w transporcie masy w kontaktorze membranowym jest konwekcja.

5.3 PORÓWNANIE EFEKTYWNOŚCI WYBRANYCH PROCESÓW MEMBRANOWYCH

Celem pracy było zaproponowanie nowej metody separacyjnej, łączącej różne sposoby wiązania zanieczyszczeń z separacją na membranie w różnych układach membranowych. Metoda ta powinna być zarówno selektywna jak i wydajna a przy tym tania – by oczyszczanie wody właśnie tym sposobem było opłacalne.

W tej części pracy przeprowadzono uproszczoną analizę kosztów poszczególnych procesów. Skupiono się na kosztach związanych z ilością energii dostarczanej do układu, niezbędnej do prowadzenia procesu – na przetłaczanie roztworu przez membranę i na przepływ przez moduł membranowy. W pracy stosowano cztery układy membranowe – jednokierunkowy, krzyżowo-prądowy, z membranami zanurzonymi i kontaktorowy.

W przypadku układu jednokierunkowego (Rys. 5.3.1) najwięcej energii wydatkowane jest na przepompowanie roztworu przez membranę.



Rys. 5.3.1 Schemat układu jednokierunkowego

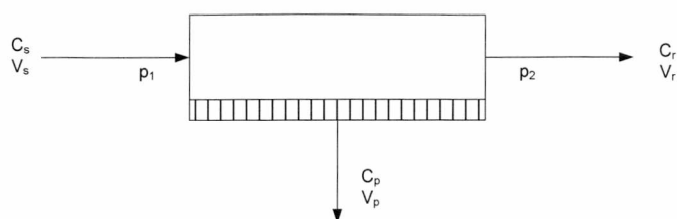
Energia ta zależy od ciśnienia transmembranowego i objętości permeatu uzyskanej w określonym czasie v_p (5.3.1).

$$E = \frac{p_1 + p_2}{2} \cdot v_p = \frac{p_1}{2} \cdot v_p = \frac{p_1}{2} \cdot J \cdot A_m \cdot t \quad (5.3.1)$$

Ilość substancji usuniętej w procesie:

$$m_x = (C_s - C_p) \cdot v_p \quad (5.3.2)$$

W układzie krzyżowo-prądowym, oprócz energii potrzebnej na przepompowanie roztworu przez membranę, konieczne jest użytkowanie energii pozwalającej na przepływ wzdłuż modułu membranowego (Rys. 5.3.2).



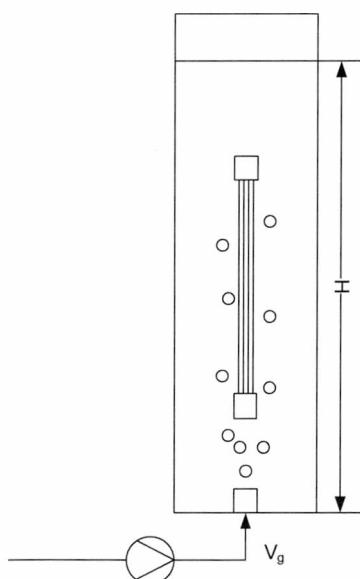
Rys.5.3.2 Schemat układu krzyżowo-prądowego

Energia konieczna do przepompowania roztworu związana jest z ciśnieniem transmembranowym i objętością permeatu (v_p), energia niezbędna do przepływu przez moduł związana jest ze spadkiem ciśnienia na długości modułu oraz objętością retentatu v_r (5.3.3). Masę uzuniętego składnika oblicza się porównując jego zawartość w surowcu i permeacie (5.3.4).

$$E = (p_1 - p_2) \cdot v_r + \frac{p_1 + p_2}{2} \cdot v_p \quad (5.3.3)$$

$$m_x = C_s \cdot v_s - C_p \cdot v_p \quad (5.3.4)$$

W układzie z membranami zanurzonymi ciśnienie niezbędne do przetłoczenia roztworu przez membranę uzyskiwane jest dzięki ciśnieniu hydrostatycznemu słupa cieczy – nie wymaga żadnych nakładów energii. Aby zwiększyć wydajność procesu stosuje się napowietrzanie i właśnie tu skupione są wszystkie koszty procesu (Rys. 5.3.3).



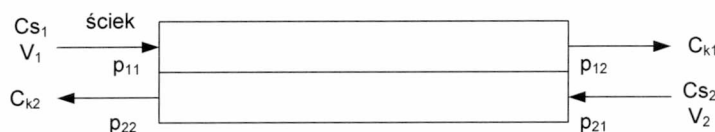
Rys.5.3.3 Schemat układu z membranami zanurzonymi

Energia użytkowana przy napowietrzaniu musi być co najmniej równa energii potrzebnej na przetłoczenie gazu przez słup cieczy wytwarzającej ciśnienie hydrostatyczne.

$$E = \Delta p \cdot v_g = \rho \cdot g \cdot H \cdot v_g \quad (5.3.5)$$

Biorąc pod uwagę niewielką sprawność sprężarki (wynoszącą $\eta = 0.1 \div 0.2$), energia potrzebna do napowietrzania okazuje się być elementem znacznie zwiększającym koszty procesu. Masa usuniętego składnika jest iloczynem objętości zbiornika i różnicy stężeń na początku i końcu eksperymentu.

W kontaktorze membranowym energia zużytkowana jest jedynie na przepływ cieczy wzdłuż modułu po obu stronach membrany (Rys. 5.3.4). Nie ma tu przepływu cieczy przez membranę – transport masy pomiędzy dwoma fazami odbywa się na zasadzie dyfuzji.



Rys. 5.3.4 Schemat kontaktora membranowego

Energia potrzebna do przepływu mediów przez moduł membranowy zależy od spadków ciśnień na długości modułu oraz objętości pompowanej cieczy (5.3.6). Masa usuniętego składnika zanieczyszczeń zależy od jego stężenia początkowego i końcowego w fazie donorowej oraz od jego objętości (5.3.7).

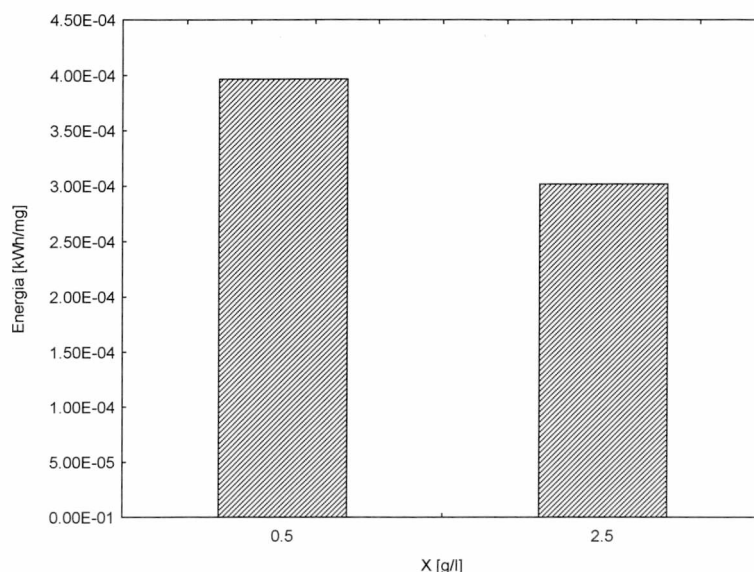
$$E = (p_{11} - p_{12}) \cdot v_1 + (p_{21} - p_{22}) \cdot v_2 \quad (5.3.6)$$

$$m_x = (C_{s1} - C_{k1}) \cdot v_1 \quad (5.3.7)$$

Porównano zużycie energii we wszystkich czterech układach przy oczyszczaniu modelowego ścieku zawierającego p-krezol o stężeniu 50 mg/l.

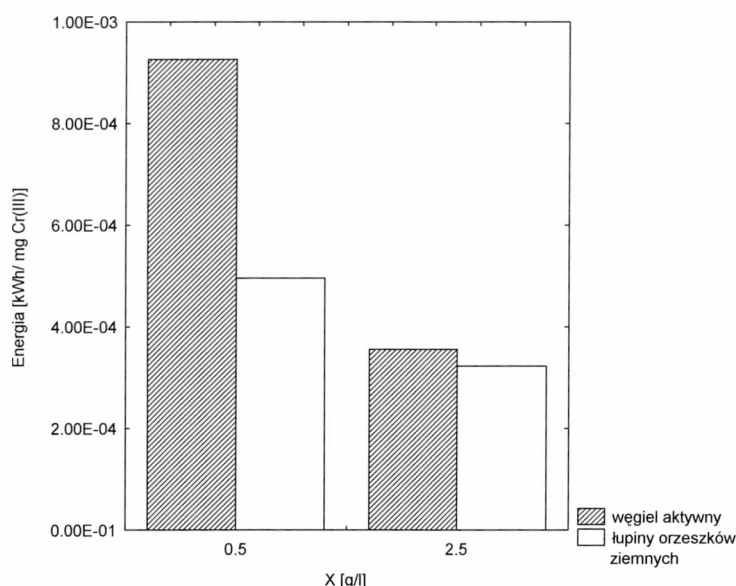
Układ jednokierunkowy charakteryzuje się dość dużym zużyciem energii (Rys. 5.3.5). Związane jest to z dużymi oporami tworzącego się na powierzchni membrany placka filtracyjnego – strumień permeatu jest mały i przez to wydajność procesu

niewielka, mimo dużej selektywności. Mieszanie, które może poprawić wydajność procesu powoduje dodatkowe zużycie energii.



Rys. 5.3.5 Energia niezbędna do usunięcia 1 mg p-krezolu przy pomocy węgla aktywnego w układzie jednokierunkowym ($C_0 = 50$ mg/l, $TMP = 0.5$ bara)

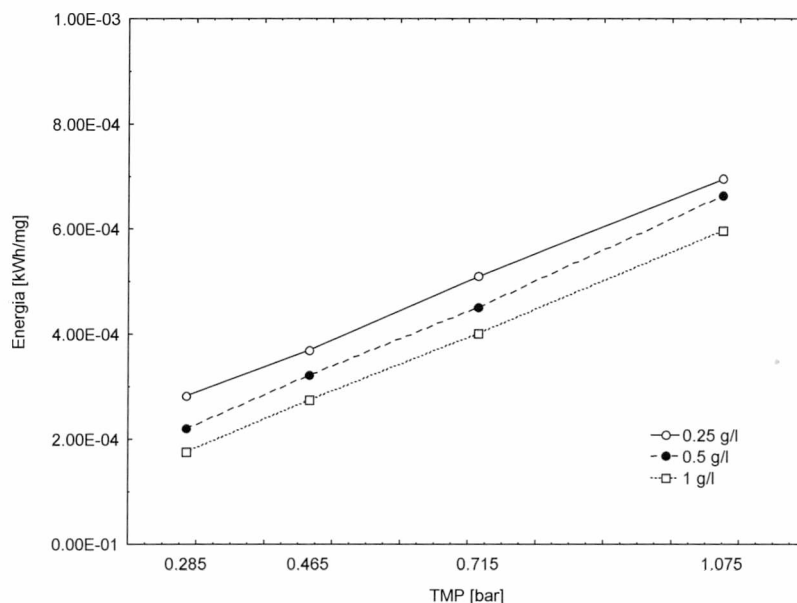
Do usuwania jonów Cr^{3+} w układzie dead-end bardziej korzystne jest stosowanie łupin orzeszków ziemnych – zużycie energii jest niemal połowę mniejsze w porównaniu z węglem aktywnym, przy niskich stężeniach sorbentu (0.5 g/l).



Rys. 5.3.6 Energia niezbędna do usunięcia 1 mg Cr(III) przy pomocy węgla aktywnego i łupin orzeszków ziemnych w układzie jednokierunkowym ($C_0 = 50$ mg/l, $TMP = 0.5$ bara)

Łupiny orzeszków ziemnych posiadają większą pojemność sorpcyjną i są tańsze, gdyż są materiałem odpadowym. Zwiększenie stężenia sorbentu obniża koszty o ponad 50% w przypadku węgla aktywnego, oraz prawie o 30% w przypadku łupin orzeszków ziemnych (Rys. 5.3.6).

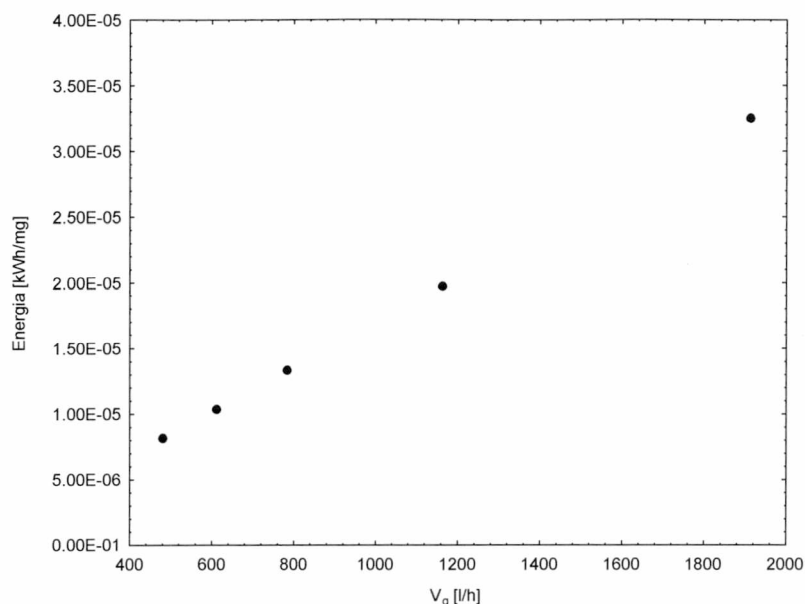
Układ krzyżowo-prądowy wymaga podobnych nakładów energii jak układ jednokierunkowy. Układ ten charakteryzuje się większą wydajnością ze względu na działanie sił ścinających pozwalających na zdzieranie warstwy placka filtracyjnego z powierzchni membrany, co powoduje transport cząstek od powierzchni membrany do rdzenia strumienia retentatu. Dodatkowe koszty niezbędne są w przypadku recyrkulacji retentatu.



Rys. 5.3.7 Energia potrzebna do usunięcia 1 mg p-krezolu z wody o stężeniu początkowym $C_0 = 50$ mg/l, w układzie krzyżowo-prądowym, przy różnych stężeniach węgla aktywnego i różnych ciśnieniach transmembranowych

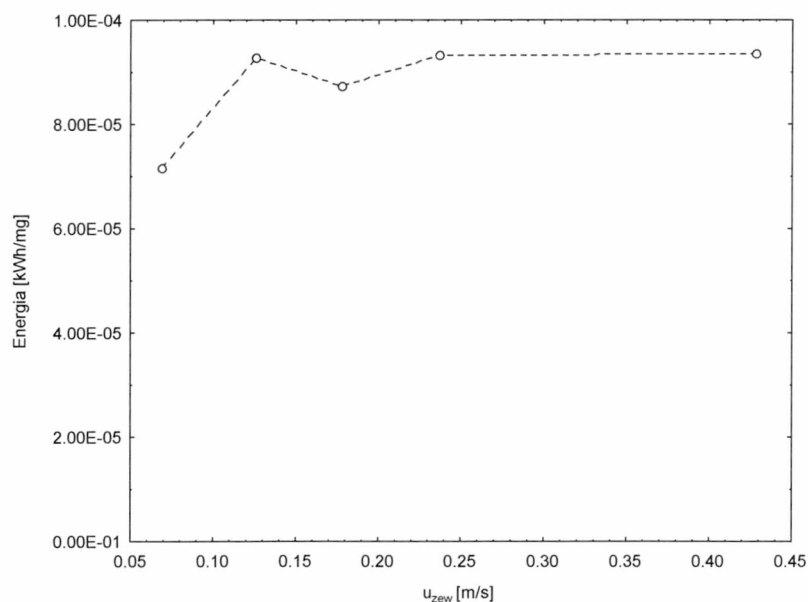
Zaobserwowano, że zwiększanie stężenia węgla aktywnego nieznacznie obniża koszty usuwania p-krezolu z wody w tym układzie (Rys. 5.3.7). Wraz ze wzrostem ciśnienia obserwuje się wzrost wydajności procesu, ale jednocześnie wzrost kosztów.

Układ z membranami zanurzonymi (*submerged hollow-fiber*) nie wymaga żadnych nakładów energii w związku z przetłaczaniem roztworu przez membranę. Siłą napędową procesu jest ciśnienie hydrostatyczne słupa cieczy. Jednak w tym układzie niezbędne jest stosowanie napowietrzania w celu wywoływania turbulencji, umożliwiających mieszanie zawartości zbiornika i zdzieranie warstwy placka filtracyjnego z powierzchni membrany, przez co proces staje się bardziej wydajny. Energia potrzebna do napowietrzania jest stosunkowo duża (Rys. 5.3.8), jednak w porównaniu z poprzednimi układami o rząd mniejsza, przez co proces staje się tańszy.



Rys. 5.3.8 Energia potrzebna pracy instalacji z membranami zanurzonymi przy różnych intensywnościach napowietrzania ($\Delta P = 19.6$ kPa)

Zastosowanie kontaktora membranowego również obniża koszty separacji. Energia zużywana jest tylko na przepompowanie mediów wzdłuż modułu membranowego – wewnątrz i na zewnątrz kapilar (Rys. 5.3.9). Dla stosunkowo dużych prędkości pojawiać się będzie przepływ prostopadły (przez membranę), ze względu na pojawienie się dużych spadków ciśnień na długości modułu i spowoduje to wzrost energii a tym samym zwiększenie kosztów procesu. Koszty separacji w układzie kontaktorowym są niższe niż w układzie krzyżowo-prądowym czy jednokierunkowym.



Rys. 5.3.9 Energia potrzebna do usunięcia 1 mg p-krezolu z wody w układzie kontaktorowym przy różnych natężeniach przepływu surowca ($C_o = 70$ mg/l) na zewnątrz kapilar

6. Podsumowanie

W pracy zaproponowano skuteczną i wydajną metodę usuwania wybranych składników zanieczyszczeń z wód. Metoda ta polegała na zintegrowaniu procesów membranowych z procesami umożliwiającymi wiązanie cząsteczek zanieczyszczeń – takimi, jak sorpcja czy separacja membranowa.

Istotnym elementem badań było określenie parametrów równowagowych i kinetycznych procesów sorpcji i separacji micelarnej, a następnie kinetyki odpowiedniego procesu zintegrowanego z membraną.

Określono parametry równowagowe i kinetyczne procesu sorpcji. W doświadczeniach wykorzystano zarówno sorbenty tanie, odpadowe jak i selektywne tj. węgiel aktywny czy polimer z grupami funkcyjnymi (EGDMA). Korzystano z modelu izotermy Langmuira, ponieważ wyniki eksperymentalne wyraźnie pokrywały się z danymi modelowymi. W ramach eksperymentów, dotyczących równowagi i kinetyki sorpcji metali ciężkich (Cu^{2+} oraz Cr^{3+}), wyznaczono parametry modelu takie, jak: maksymalne pojemności sorpcyjne sorbentów, oraz stałe szybkości sorpcji. Największą zdolnością sorpcyjną wykazał się sorbent polimerowy ze specjalnie preparowanymi grupami karboksylowymi. Pojemności sorpcyjne materiałów pochodzenia naturalnego przedstawiają się podobnie, mieszczą się w granicach 20-40 mg/g, co świadczy o ich skuteczności w usuwaniu zarówno jonów chromu jak i miedzi z roztworu. Wyjątek stanowią łupiny orzeszków ziemnych, charakteryzujące się stosunkowo dużą wartością q_{max} , większą od węgla aktywnego (odpowiednio 57.01 dla Cu^{2+} oraz 48.78 mg/g dla Cr^{3+}). Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury rośnie pojemność sorpcyjna. Pojemność ta rośnie też ze wzrostem pH, co spowodowane jest konkurencją jonów metali ciężkich z jonami wodorowymi obecnymi w roztworze.

Określono zależności równowagowe procesu separacji micelarnej, udowodniono, że solubilizacja jest procesem szybkim. Współczynniki retencji surfaktantów (w układzie krzyżowo-prądowym przy zastosowaniu membran ultrafiltracyjnych) rosną wraz z ich stężeniem, po przekroczeniu pewnej wartości osiągają wartości zbliżone do 100%. Świadczy to o istnieniu w roztworze miceli, które są większe niż pory membrany i nie przedostają się do permeatu. W permeacie mogą znajdować się pojedyncze cząsteczki surfaktantu, które nie weszły w skład miceli lub są z nimi w dynamicznej równowadze. Zauważono, że stopień zatrzymania związków fenolowych

rośnie wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu. Jest to związane z pojawianiem się coraz większej ilości struktur micelarnych, które są zdolne do solubilizacji fenoli. Te bardziej hydrofobowe są chętniej „wyłapywane” przez micale (najlepiej solubilizowany jest ksylenol, kolejno p-krezol i fenol). Obecność jonów metali ciężkich (Cu^{2+} , Cr^{3+}) nie wpływa znacząco na separację fenoli. Tak duży stopień zatrzymania jonów (ponad 95%) związany jest z oddziaływaniem dodatnio naładowanych jonów metali z ujemnymi grupami siarczanowymi surfaktantu anionowego.

Układ jednokierunkowy charakteryzował się wysoką skutecznością separacji, której towarzyszyła niewielka wydajność. Obecność membrany miała duży wpływ na szybkość procesu – przez lokalne tworzenie się wyższych stężeń sorbentu w warstewce przymembranowej, co znacznie przyspiesza proces separacji w porównaniu z kinetyką sorpcji w samym rdzeniu. Lokalne zwiększenie stężenia miceli czy sorbentu w warstewce przymembranowej było jednak przyczyną małych strumieni permeatu.

Przeprowadzono serię doświadczeń dotyczących kinetyki sorpcji membranowej w układzie krzyżowo-prądowym. Zaobserwowano, że obecność membrany poprawia kinetykę procesu, znacznie szybciej osiągany jest stan równowagi. Spowodowane jest to lokalnym zwiększeniem stężenia sorbentu w warstewce przymembranowej. Wraz ze wzrostem stężenia sorbentu rośnie selektywność procesu, większe stężenie sorbentu zapewnia lepsze warunki kontaktu z separowanym związkiem. Jednak zwiększająca się warstwa sorbentu na powierzchni membrany powoduje spadek wydajności procesu. Podobne zjawisko zaobserwowano w przypadku zwiększania ciśnienia transmembranowego - spadek stężenia separowanego związku w permeacie oraz wzrost strumienia.

W przypadku instalacji z kapilarnymi membranami zanurzonymi zaobserwowano, że zastosowane napowietrzanie jest czynnikiem poprawiającym wydajność poprzez przeciwdziałanie powstawania placka filtracyjnego. Napowietrzanie wzbudza cyrkulację cieczy, a dzięki temu wyrównywane jest stężenie zarówno sorbowanego związku, jak również sorbentu. W module można używać sorbentu o rozmiarach koloidalnych, co zwiększa powierzchnię właściwą i zmniejsza jego zużycie w procesie adsorpcji. Proces można prowadzić przy niewielkich nakładach energii (na napowietrzanie), co jest znacznie korzystniejsze od stosowania takiego samego sorbentu w złożu kolumny jako alternatywnego rozwiązania.

Głównym elementem nowości tej pracy było zaproponowanie kontaktora membranowego zintegrowanego z solubilizacją micelną. Dla układu z solubilizacją

micelarną wyznaczono współczynniki wnikania po obu stronach membrany, udowodniono również, że opór membrany jest stały niezależnie od warunków prowadzenia procesu, obliczono efektywny współczynnik dyfuzji.

Porównując ilość energii zużytej w poszczególnych procesach zauważyć można, że układ kontaktorowy, charakteryzuje się nakładami energii mniejszymi w porównaniu z układem krzyżowo-prądowym czy jednokierunkowym. Prowadzenie procesu separacji w układzie z membranami zanurzonymi cechuje się najniższym zużyciem energii, związanym z koniecznością napowietrzania układu.

7. *WNIOSKI*

1. Układ kontaktorowy zintegrowany z solubilizacją micelarną jest najbardziej efektywnym z badanych układów.
2. Sorbenty odpadowe, tanie i rozdrobnione, mogą być w zintegrowanych układach membranowych alternatywą dla konwencjonalnych sorbentów.
3. Zintegrowanie procesów wiązania składników zanieczyszczeń z membraną umożliwia jednocześnie zwiększenie wydajności i skuteczności separacji co pozwala na znaczne zredukowanie kosztów procesu.

8. Nomenklatura

Symbol	Znaczenie	Jednostka
A	pole powierzchni	m ²
b	stała, stosunek stałych szybkości sorpcji do desorpcji	l/mg
C	stężenie	mg/l
D	współczynnik dyfuzji	m ² /s
d	średnica	m
G	energia swobodna układu	J/mol
g	grubość membrany	m
J	strumień	l/m ² h
k	współczynnik wnikania masy	m/s
K	współczynnik przenikania masy	m/s
k ₁	stała szybkości pseudo-I-rzędowej sorpcji	l/min
K ₁	równowagowy współczynnik podziału między fazę micelarną i wodną	-
k ₂	stała szybkości pseudo-II-rzędowej sorpcji	g/mg·min
K ₂	stała równowagi	-
k _{r1} ⁺	stała szybkości charakteryzująca transport pojedynczej miceli w roztworze wodnym	s ⁻¹
k _{r2} ⁺	stałą szybkości substancji rozpuszczonej w miceli	s ⁻¹
L	długość modułu membranowego	g
m	masa	-
m _m	masa mokrej membrany	g
m _s	masa suchej membrany	g
n	ilość kapilar	-
p	pojemność miceli	-
R	współczynnik retencji	%
r	promień porów membrany	m
R _m	opór membrany	1/m
T	temperatura	°C
t	czas	s
u	prędkość	m/s

V	objętościowe natężenie przepływu	m^3/s
v	objętość	m^3
X	stężenie sorbentu	g/l
m'	współczynnik podziału	-

Litere greckie

Symbol	Znaczenie	Jednostka
α, β	stałe we równaniu kryterialnym	-
μ	potencjał chemiczny	J/mol
γ	napięcie powierzchniowe	N/m
Δ	różnica	-
ε	porowatość	-
η	dynamiczny współczynnik lepkości	$\text{kg/m}\cdot\text{s}$
θ	kąt zwilżania na granicy faz ciecz– ciało stałe	°
λ	współczynnik oporu	-
ρ	gęstość	kg/m^3
τ	krętość	-
Φ	udział objętościowy miceli w roztworze	-

Indeksy górne i dolne	
Symbol	Znaczenie
0	początkowe
cz	cząstka
des	desorpcja
ef	efektywny
f	końcowe, finalne
i	składnik
j	faza
k	kapilara
lm	logarytmiczny
m	membrana
mic	faza micelarna
o	faza organiczna
p	permeat
r	retentat
rr	roztwór
s	surfaktant
sorp	sorpcja
sr	wartość średnia
st	ciało stałe
w	faza wodna
wewn	strona wewnętrzna
wlot	wlot
wylot	wylot
zewn	strona zewewnętrzna
h	hydrauliczna
g	gaz

9. Literatura

- [1] Abd El-Rehim H.A., Hegazy E.A., El-Hag Ali A.: "Selective removal of some heavy metal ions from aqueous solution using treated polyethylene-g-styrene /maleic anhydride membranes" *Reactive & Functional Polymers* 43 (2000) 105–116
- [2] Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E.: "Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances" *Water Research* 37 (2003) 1619–1627
- [3] Abou-Mesalam M.M.: "Sorption kinetics of copper, zinc, cadmium and nickel ions on synthesized silico-antimonate ion exchanger" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 225 (2003) 85 - 94
- [4] Adhikari Y., Singh M.V.: "Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India" *Geoderma* 114 (2003) 81– 92
- [5] Ahmed S., Chughtai S., Keane M.: "The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite" *Separation and Purification Technology* 13 (1998) 57-64
- [6] Ajmal M., Rao R.A.K., Ahmad R., Ahmad J.: "Adsorption studies on Citrus reticulata fruit peel of orange : removal and recovery of Ni II from electroplating wastewater" *Journal of Hazardous Materials B79* (2000) 117–131
- [7] Akretche D.-E., Kerdjoudj H.: "Donnan dialysis of copper, gold and silver cyanides with various anion exchange membranes" *Talanta* 51 (2000) 281 – 289
- [8] Aksu Z., Sag Y., Kutsal, T.: "The biosorption of copper (II) by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*." *Environ. Technol.* 13 (1992) 579-586
- [9] Aksu Z.: "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*" *Process Biochemistry* 38 (2002) 89 - 99
- [10] Aksu Z.: "Investigation of biosorption of Cu (II), Ni (II) and Cr (VI) ions to activated sludge bacteria" *Environ. Technol.* 12 (1991) 915-921
- [11] Al-Asheh S., Banat F., Al-Omari R., Duvnjak Z.: "Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data" *Chemosphere* 41 (2000) 659-665
- [12] Al-Asheh S., Duvnjak Z.: "Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark" *Journal of Hazardous Materials* 56 (1997) 35-51
- [13] Al-Asheh, Sameer; Banat, Fawzi; Mohai, Fidel: "Sorption of copper and nickel by spent animal bones" *Chemosphere* 39 (1999) 2087-2096
- [14] Aldrich C., Feng D.: "Removal of heavy metals from wastewater effluents by biosorptive flotation" *Minerals Engineering* 13 (2000) 1129-1138
- [15] Alemzadeh I., Vossoughi F., Houshmandi M., Phenol biodegradation by rotating biological contactor, *Biochemical Engineering Journal* 11 (2002) 19–23
- [16] Aliane A., Bounatiro N., Cherif A.T., Akretche D.E.: "Removal of chromium from aqueous solution by complexation – ultrafiltration using a water-soluble macroligand" *Water Research* 35 (2001) 2320–2326
- [17] Alkan M., Dogan M.: "Adsorption of copper (II) onto perlite" *Journal of Colloid and Interface Science* 243 (2001) 280-291
- [18] Altmann J., Ripperger S.: "Particle deposition and layer formation at the cross-flow microfiltration" *Journal of Membrane Science* 124 (1997) 119-128
- [19] Amara M., Kerdjoudj H.: "Modified membranes applied to metallic ion separation and mineral acid concentration by electrodialysis" *Separation and Purification Technology* 29 (2002) 79–87

- [20] An H.K., Park B.Y., Kim D.S.: "Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution" *Water Research* 5 (2001) 3551-3556
- [21] Andrus M.E.: "A review of metal precipitation chemicals for metal-finishing applications" *Metal Finishing* 98 (2000) 20-23
- [22] Angove M.J., Johnson B.B., Wells J.D.: "Adsorption of cadmium(II) on kaolinite" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 126 (1997) 137-147
- [23] Apak R., Güçlü K., Turgut M.H.: "Modelling of copper(II), cadmium (II) and lead (II) adsorption on red mud" *Journal of Colloid and Interface Science* 203 (1998) 122-130
- [24] Apak R., Tütem E., Hügül m., Hizal J.: "Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ash)" *Water Research* 32 (1998) 430-440
- [25] Arican B., Yetis U.: "Nickel sorption by acclimatized activated sludge culture" *Water Research* 37 (2003) 3508-3516
- [26] Arrascue M.L., Garcia H.M., Horna O., Guibal E.: "Gold sorption on chitosan derivatives" *Hydrometallurgy* 71 (2003) 191-200
- [27] Artola A., Martin M., Balaguer M., Rigola M.: "Isotherm model analysis for the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on anaerobically digested sludge" *Journal of Colloid and Interface Science* 232 (2000) 64-70
- [28] Artola A., Rigola M.: "Selection of optimum biological sludge for zinc removal from wastewater by a biosorption process" *Biotechnology Letters* 12 (1992) 1199-1204
- [29] Atamanenko I., Kryvoruchko A.P., Yurlova L.Y., Kornilovich B.: "Concentration of heavy metal by pressure-driven membrane methods" *Desalination* 158 (2003) 151-156
- [30] Atia, Asem A.; Donia, Ahmed M.; Abou-El-Enein, Saeda A.; Yousif, Ahmed M.: "Studies on uptake behaviour of copper(II) and lead(II) by amine chelating resins with different textural properties" *Separation and Purification Technology* 33 (2003) 295-301
- [31] Ayala J., Blanco F., Garcia P., Rodriguez P., Rancho J.: "Asturian fly ash as heavy metals removal material" *Fuel* 77 (1998) 1147-1154
- [32] Babel S., Kurniawan T.A.: "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review" *Journal of Hazardous Materials* B97 (2003) 219-243
- [33] Babić B., Milonjić S., Polovina M., Čupić S., Kaludjerović B.: "Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth" *Carbon* 40 (2002) 1109-1115
- [34] Bacchin P., Si-Hassen D., Starov V., Clifton M.J., Aimar P.: "A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions" *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 77-91
- [35] Bäckström M., Dario M., Karlsson S., Allard B.: "Effects of a fulvic acid on the adsorption of mercury and cadmium on goethite" *The Science of the Total Environment* 304 (2003) 257-268
- [36] Bae E., Chah S., Yi J.: "Preparation and characterization of ceramic hollow microspheres for heavy metal ion removal in wastewater" *Journal of Colloid and Interface Science* 230 (2000) 367-376
- [37] Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D.: "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals" *Water Research* 33 (1999) 2469-2479
- [38] Baker R.W., *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester 2004

- [39] Balcerzak M. "Metale i metaloidy w biologii i medycynie" *Wiadomości Chemiczne* 49 (1995), 137-149
- [40] Baldrian P.: "Interactions of heavy metals with white-rot fungi" *Enzyme and Microbial Technology* 32 (2003) 78-91
- [41] Banat F., Al-Asheh S., Mohair F.: „Batch zinc removal from aqueous solution using dried animal bones" *Separation and Purification Technology* 21 (2000) 155–164
- [42] Barba D., Beolchini F., Veligo F.: "A simulation study on biosorption of heavy metals by confined biomass in UF/MF membrane reactors" *Hydrometallurgy* 59 (2001) 89–99
- [43] Barron-Zambrano J., Laborie S., Viers Ph., Rakib M., Durand G.: "Mercury removal from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration" *Desalination* 144 (2002) 201-206
- [44] Bartkiewicz B., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002
- [45] Battaglia A., Calace C., Nardi E., Petronio B. M., Pietroletti M.: "Paper mill sludge–soil mixture: kinetic and thermodynamic tests of cadmium and lead sorption capability" *Microchemical Journal* 75 (2003) 97-102
- [46] Bayhan Y.K., Keskinler ., Cakici A., Levent M., Akay G.: "Removal of divalent heavy metal mixtures from water by *Saccharomyces cerevisiae* using crossflow microfiltration" *Water Research* 35 (2001) 2191-2200
- [47] Belfort G., Davis R.H., Zydney A.L.: "The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration" *Journal of Membrane Science* 96 (1994) 1-58
- [48] Benguella B., Benaissa H.: "Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies" *Water Research* 36 (2002) 2463-2474
- [49] Benguella B., Benaissa H.: „Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 201 (2002) 143 - 150
- [50] Berger F., Dekany I.: "Multilayer adsorption on solid surfaces: calculation of layer thickness on the basis of the athermal parallel layer model" *Journal of Colloid and Interface Science* 243 (2001) 37-45
- [51] Bhattacharjee S., Chakrabarty S., Maity S., Kar S., Thakur P., Battacharyya G.: "Removal of lead from contaminated water bodies using sea nodule as an adsorbent" *Water Research* 37 (2003) 3954-3966
- [52] Bhattacharyya D., Hestekin J.A., Brushaber P., Cullen L., Bachas L.G., Sikdar S.K.: "Novel poly-glutamic acid functionalized microfiltration membranes for sorption of heavy metals at high capacity" *Journal of Membrane Science* 141 (1998) 121-135
- [53] Blanpain P., Gupta M., Lalnde M. A model for predict the cake layer rebuild-up after periodic backflushes, *Proceedings of Euromembrane 1995*, pp. I 11-15
- [54] Blöcher C., Dorda J., Marvov V., Chmiel H., Lazaridis N.K., Matis K.A.: "Hybrid flotation—membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater" *Water Research* 37 (2003) 4018–4026
- [55] Bodak E., Dobrzański Z.: "Ekotoksykologiczne problemy chowu zwierząt w rejonach skażeń metalami ciężkimi" *ELMA Wrocław*, 1997, 21-52
- [56] Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., *Techniki membranowe w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997
- [57] Bodzek M., Korus I., Loska K.: „Application of the hybrid complexation-ultrafiltration process for removal of metal ions from galvanic wastewater" *Desalination* 121 (1999) 117-121

- [58] Bohdziewicz J.: "Removal of chromium ions (VI) from underground water in the hybrid complexation-ultrafiltration process" *Desalination* 129 (2000) 227-235
- [59] Bois L., Bonhomme A., Ribes A., Pais B., Raffin G., Tessier F.: "Funcionalized silica for heavy metal ions adsorption" *Colloids and Surfaces A* 221 (2003) 221-230
- [60] Boonamnuyvitaya V., Chaiya C., Tanthapanichakoon W., Jarudilokkul S.: "Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay" *Separation and Purification Technology* 35 (2004) 11-22
- [61] Bosso, S.T.; Enzweiler, J.: "Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite" *Water Research* Volume: 36, Issue: 19, November, 2002, pp. 4795-4800
- [62] Boucher M., Turcotte N., Guillemette V., Lantagne G., Chapotot A.: "Recovery of spent acid by electrodialysis in the zinc hydrometallurgy industry: performance study of different cation-exchange membranes" *Hydrometallurgy* 45 (1997) 137-160
- [63] Bougen A., Rabiller-Baudry M., Chaufer B., Michel F.: „Retention of heavy metal ions with nanofiltration inorganic membranes by grafting chelating groups" *Separation and Purification Technology* 25 (2001) 219-227
- [64] Brandy J.: „Toksykologia" Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1999
- [65] Brich L., Bachofen R.: "Complexing agents from microorganisms" *Experientia* 46 (1990) 827-834
- [66] Brown P., Jefcoat I.A., Parrish D., Gill S., Graham E.: "Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution" *Advances in Environmental Research* 4 (2000) 19-29
- [67] Brown P.A., Gill S.A., Allen S.J.: "Metal removal from wastewater using peat" *Water Research* 34 (2000) 3907-3916
- [68] Brzóska M., Moniuszko-Jakoniuk J.: "The influence of calcium content in diet on cumulation and toxicity of cadmium in the organism" *Arch. Toxicol.* 72 (1998) 63-73
- [69] Burns C.A., Cass P., Harding I., Crawford R.: "Adsorption of aqueous heavy metals onto carbonaceous substrates" *Colloids and Surfaces A* 155 (1999) 63-68
- [70] Cabassud C., Laborie S., Laine J.M.: "How slug flow can improve ultrafiltration flux in organic hollow fibers, J. Membr. Sci" 128 (1997) 93-102
- [71] Cabral J.P.S.: "Selective binding of metal ions to *Pseudomonas syringae* cells" *Microbios.* 71 (1992) 47-53
- [72] Calace N., Nardi E., Petronio B.M., Pietroletti M., Tosti G.: "Metal ion removal from water by sorption on paper mill sludge" *Chemosphere* 51 (2003) 797-803
- [73] Cañizares P., Perez A., Camarillo R.: "Recovery of heavy metals by means of ultrafiltration with water-soluble polymers: calculation of design parameters" *Desalination* 144 (2002) 279-285
- [74] Castro Dantas T.N., Dantas Neto A.A., Moura M.C.P.A., Barros Neto E.R., Forte K.R., Leite R.H.L.: "Heavy metals extraction by microemulsions" *Water Research* 37 (2003) 2709-2717
- [75] Cezikova J., Kozler J., Madronova L., Nova Nova., Janos P.: "Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field .II. Metal-binding capacity under static conditions" *Reactive & Functional Polymers* 47 (2001) 111-118
- [76] Chandra Sekhar K., Kamala C.T., Chary N.S., Anjaneyulu Y.: "Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control" *International Journal of Mineral Processing* 68 (2003) 37- 45
- [77] Chang S., Fane A.G.: "The effect of fibre diameter on filtration and flux distribution- relevance to submerged hollow fibre modules" *Journal of Membrane Science* 184 (2001) 221-231

- [78] Charemtanyarak L.: "Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation" *Water Science and Technology* 39 (1999) 135-138
- [79] Chaychian M., Al-Sheikhly M., Silverman J., McLaughlin M.: "The mechanisms of removal of heavy metals from water by ionizing radiation" *Radiation and Physic Chemistry* 53 (1998) 145-150
- [80] Chen B., Hui C.W., McKay G.: "Film-pore diffusion modeling for the sorption of metal ions from aqueous effluents onto peat" *Water Research* 35 (2001) 3345-3356
- [81] Chen J., Lin M.: "Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: experimental and modeling studies" *Water Research* 35 (2001) 2385-2394
- [82] Chen J., Lin M.: "Surface charge and metal ion adsorption on an H-type activated carbon: experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach" *Carbon* 39 (2001) 1491-1504
- [83] Chen J., Yacoumi S., Blaydes T.: "Equilibrium and kinetic studies of copper adsorption by activated carbon" *Separations Technology* 6 (1996) 133-146
- [84] Chen J.P., Wang X.: "Removing copper, zinc, and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns" *Separation and Purification Technology* 19 (2000) 157-167
- [85] Chen X., Jeyaseelan S., Graham N.: "Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge" *Waste Management* 22 (2002) 755-760
- [86] Chiang Y.-Ch., Chiang P.-Ch., Huang Ch.-P.: "Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon" *Carbon* 39 (2001) 523-534
- [87] Chiron N., Guliet R., Deydier E.: "Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models" *Water Research* 37 (2003) 3079-3086
- [88] Cho B.D., Fane A.G.: "Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor" *Journal of Membrane Science* 209 (2002) 391-403
- [89] Choksuechart P., Heran M., Grasmick A.: "Ultrafiltration enhanced by coagulation in an immersed membrane system" *Desalination* 145 (2002) 265-272
- [90] Chu K.H.: "Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics" *Journal of Hazardous Materials B90* (2002) 77-95
- [91] Chubar N., Carvalho J.R., Correia, M.J.N.: "Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II)" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 230 (2003) 57-65
- [92] Cincotti A., Lai N., Orrù R., Cao G.: "Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling" *Chemical Engineering Journal* 84 (2001) 275-282
- [93] Cruz C.C.V., da Costa A.C.A., Henriques C.A.: "Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. Biomass" *Bioresource Technology* 91 (2004) 249-257
- [94] Cui Z.F., Chang S., Fane A.G.: "The use of gas bubbling to enhance membrane processes" *Journal of Membrane Science* 221 (2003) 1-35
- [95] Ćurković R., Cerjan-Stefanović Š., Filipan T.: "Metal ion exchange by natural and modified zeolites" *Water Research* 31 (1997) 1379-1382
- [96] Da Silva E.A., Cossich F.A., Tavares C.R.G., Filho L.C. et. al.: "Modeling of copper(II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed-bed column" *Process Biochemistry* 38 (2002) 791 - 799
- [97] Dally D., McGarvey F.X., Moldofsky M.: "Treatment of metal wastes by ion exchange" *Metal Finishing* 94 (1996) 46-50

- [98] Dastgheib S., Rockstraw D.: "A model for the adsorption of single metal ion solutes in aqueous solution onto activated carbon produced from pecan shells" *Carbon* 40 (2002) 1843-1851
- [99] Dastgheib S., Rockstraw D.: "Pecan shell activated carbon: synthesis, characterization, and application for the removal of copper from aqueous solution" *Carbon* 39 (2001) 1849-1855
- [100] Dávila-Jiménez M.M., Elizalde-González María P., Geyer W., et. al.: "Adsorption of metal cations from aqueous solution onto a natural and a model biocomposite" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 219 (2003) 243 - 252
- [101] Davis A.P., Bhatnagar V.: „Adsorption of cadmium and humic acid onto hematite" *Chemosphere* 30 (1995) 243-256
- [102] Davis T.A., Volesky B., Mucci A.: "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae" *Water Research* 37 (2003) 4311–4330
- [103] de Carvalho R.P., Guedes K.J., Pinheiro M.V.B., Krambrock K.: "Biosorption of copper by dried plant leaves studied by electron paramagnetic resonance and infrared spectroscopy" *Hydrometallurgy* 59 (2001) 407-412
- [104] DeMarco M.J., SenGupta A.K., Greenleaf J.E.: "Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent" *Water Research* 37 (2003) 164–176
- [105] Deng S., Bai R., Chen J.P.: "Behaviors and mechanisms of copper adsorption on hydrolyzed polyacrylonitrile fibers" *Journal of Colloid and Interface Science* 260 (2003) 265–272
- [106] Denizli A., Garipcan B., Karabakan A., Say R., Emir S.: "Metal-complexing ligand methacryloylamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal" *Separation and Purification Technology* 30 (2003) 3 – 10
- [107] Denizli A., Salih B., Pişkin E.: „New sorbents for removal of heavy metal ions: diamine-glow-discharge treated polyhydroxyethylmethacrylate microspheres" *Journal of Chromatography A* 773 (1997) 169-178
- [108] Denizli A., Say R., Arica Y.: "Removal of heavy metal ions from aquatic solutions by membrane chromatography" *Separation and Purification Technology* 21 (2000) 181–190
- [109] Diels L., Spaans P.H., Van Roy S., Hooyberghs S., Ryngaert A., Wouters H., Walter E., Winters J., Macaskie L., Finlay J., Perfnuss B., Woebking H., Pümpel T., Tsezos M.: "Heavy metals removal by sand filters inoculated with metal sorbing and precipitating bacteria" *Hydrometallurgy* 71 (2003) 235–241
- [110] Dojlido J., Fizycznno-chemiczne badanie wody i ścieków, Arkady, Warszawa 1999
- [111] Doula M., Ioannou A., Dimirkou A.: "Copper adsorption and Si, Al, Ca, Mg and Na release from clinoptilolite" *Journal of Colloid and Interface Science* 245 (2002) 237-250
- [112] Du Q., Sun Z., Forsling W., Tang H.: „Adsorption of copper at aqueous illite surfaces" *Journal of Colloid and Interface Science* 187 (1997) 232-242
- [113] Duffus J.H.: "Heavy metals – a meaningless term?" *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 793-807
- [114] Dungan S. R., Tai B. H., Gerhardt N. I., Transport mechanisms in the micellar solubilization of alkanes in oil – in – water emulsion, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 216, 2003, 149 – 166
- [115] Dzombak D.A., Ali M.A.: „Effects of simple organic acids on sorption of Cu^{2+} and Ca^{2+} on goethite" *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (1996) 291-304

- [116]Elhazly A.H., Konsova A.H.: "Removal of nickel ions from wastewater using a cation-exchange resin in a batch-stirred tank reactor" *Desalination* 158 (2003) 189-193
- [117]Ellis D., Bouchard C., Lantagne G.: "Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration" *Desalination* 130 (2000) 255-264
- [118]Ernst E., Thompson Coon J.: "Heavy metals in traditional chinese medicines: a systematic review" *Clinical Pharmacology and Therapeutics* 70 (2001) 497-504
- [119]Esposito A., Pagnanelli F., Lodi A., Solisio C., Veligo F.: "Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations" *Hydrometallurgy* 60 (2001) 129-141
- [120]Faur-Brasquet C., Kadirvelu K., Le Cloirec P.: "Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter" *Carbon* 40 (2002) 2387-2392
- [121]Faur-Brasquet C., Reddad Z., Kadirvelu K., Le Cloirec P.: "Modeling the adsorption of metal ions (Cu, Ni, Pb) onto ACCs using surface complexation models" *Applied Surface Science* 196 (2002) 356-365
- [122]Feng D., Aldrich C., Tan H.: "Removal of heavy metal ions by carrier magnetic separation of adsorptive particulates" *Hydrometallurgy* 56 (2000) 359-368
- [123]Field R.W., Wu D., Howell J.A., Gupta B.B.: "Critical flux concept for microfiltration fouling" *Journal of Membrane Science* 100 (1995) 259-272
- [124]Filipi B.R., Scamehorn J.F., Christian F.D., Taylor R.W.: "A comparative economic analysis of copper removal from water by ligand- modified micellar-enhanced ultrafiltration and by conventional solvent extraction" *Journal of Membrane Science* 145 (1998) 27-44
- [125]Flores V., Cabassud C.: "A hybrid membrane process for Cu(II) removal from industrial wastewater" *Desalination* 126 (1999) 101-108
- [126]Fourest E., Roux J.C.: "Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanism and influence of pH." *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 37 (1992) 399-403.
- [127]Friis N., Myers-Keith P.: "Biosorption of uranium and lead by *Streptomyces longwoodensis*." *Biotechnol. Bioeng.* 28 (1986) 21-28
- [128]Frisk P., Seatre A., Couce B.: „Effects on Pb, Ni, Hg, Se in cultured cells. Analysis of uptake toxicity and influence on radiosensitivity" *BioMetals* 10 (1997) 263-270.
- [129]Gabaldon C., Marzal P., Ferrer J., Seco A.: "Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto a granular activated carbon" *Water Research* 30 (1996) 3050-3060
- [130]Gabelman A., Hwang S – T., Hollow fiber membrane contactors, *J. Membrane Sci.*, 159 (1999) 61 – 106
- [131]Gadd G.M., De Rome L.: "Biosorption of copper by fungal melanine. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 29 (1988) 610-617
- [132]Galun M.: "Removal of metal ions from aqueous solutions by *Penicillium* biomass: kinetic and uptake parameters" *Water Air Soil Pollution* 33 (1987) 359-371
- [133]Gao Y-M., Sengupta A.K., Simpson D.: "A new hybrid inorganic sorbent for heavy metals removal" *Water Research* 29 (1995) 2195-2205
- [134]Garcia-Sanchez A., Alastuey A., Querol X.: „Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils" *The Science of the Total Environment* 242 (1999) 179-188
- [135]Garcia-Sanchez A., Alvarez-Ayuso E.: „ Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters" *Minerals Engineering* 15 (2002) 539-547
- [136]Gawroński R., *Procesy oczyszczania cieczy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999

- [137]Gega J., Walkowiak W., Gajda B.: „Separation of Co(II) and Ni(II) ions by supported and hybrid liquid membranes” *Separation and Purification Technology* 22-23 (2001) 551–558
- [138]Gharaibeh S.H., Abu-El-Sha’r W.Y., Al-Kofahi M.M.: “Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products” *Water Research* 32 (1998) 498-502
- [139]Ghoul, M.; Bacquet, M.; Morcellet, M.: “Uptake of heavy metals from synthetic aqueous solutions using modified PEI—silica gels” *Water Research* 37 (2003) 729-734
- [140]Gonzalez G., Herrera G., Garcia Ma.T., Pena M., Biodegradation of phenolic industrial wastewater in a fluidized bed bioreaktor with immobilized cells of *Pseudomonas putida*, *Bioresource Technology* 80 (2001) 137-142
- [141]Gourdon R., Bhende S., Rus E., Sofer, S.S. “Comparison of cadmium biosorption by gram-positive and gram-negative bacteria from activated sludge” *Biotechnol. Lett.*, 12 (1990) 839-842
- [142]Goyal M., Rattan V., Aggarwal D., Bansal R.: “Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons” *Colloids and Surfaces A* 190 (2001) 229-238
- [143]Güçlü K., Apak R.: “Modelling of copper(II), cadmium(II) and lead(II) adsorption on red mud from metal-EDTA mixture solutions” *Journal of Colloid and Interface Science* 228 (2000) 238-252
- [144]Guibaud G., Tixier N., Bouju A., Baudu M.: “Relation between extracellular polymers: composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb” *Chemosphere* 52 (2003) 1701-1710
- [145]Gupta V.K., Jain C.K., Ali I., Sharma M., Saini V.K.: “Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash- a sugar industry waste” *Water Research* 37 (2003) 4038–4044
- [146]Gupta V.K., Srivastava S.K., Mohan D., Sharma S.: “Design parameters for fixed-bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions” *Waste Management* 17 (1997) 517-522
- [147]Gzara L., Dhahbi M.: “Removal of chromate anions by micellar-enhanced ultrafiltration using cationic surfactants” *Desalination* 137 (2001) 241-250
- [148]Hammami A., González F., Ballester A., Blázquez M.L., Muñoz J.A.: “Simultaneous uptake of metals by activated sludge” *Minerals Engineering* 16 (2003) 723-729
- [149]Hartwig A.: “Current aspects in metal genotoxicity” *BioMetals* 8 (1995) 3-11.
- [150]Hashim M.A., Tan H.N., Chu K.H.: “Immobilized marine algal biomass for multiple cycles of copper adsorption and desorption” *Separation and Purification Technology* 19 (2000) 39–42
- [151]Hepel M., Xingmin Z., Stephenson R., Perkins S.: „Use of electrochemical quartz crystal microbalance technique to track electrochemically assisted removal of heavy metals from aqueous solutions by cation-exchange composite polypyrrole-modified electrodes” *Microchemical Journal* 56 (1997) 79-92
- [152]Ho W.S.W., Sirkar K.K., *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York 1992
- [153]Ho Y. S., John Wase D. A., Forster C. F.:” Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat” *Water Research* 29 (1995) 1327-1332
- [154]Ho Y.S, McKay G.: Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry* 34 (1999) 451–465

- [155]Ho Y.S., McKay G.: "Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents" *Process Biochemistry* 38 (2003) 1047 – 1061
- [156]Ho Y.S., McKay G.: "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat" *Water Research* 34 (2000) 735-742
- [157]Ho Y.S., McKay G.: "The sorption of lead(II) ions on peat" *Water Research* 33 (1999) 578-584
- [158]Ho Y.S., Wase D.A., Forster C.F.: "Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat" *Water Research* 29 (1995) 1327-1332
- [159]Ho Y.S.: "Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern" *Water Research* 37 (2003) 2323–2330
- [160]Hobler T., *Dyfuzyjny ruch masy i absorberia*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1976
- [161]Holan Z.R., Volesky B., Prasetyo I. "Biosorption of cadmium by biomass of marine algae" *Biotechnol. Bioeng.*, 41 (1993) 819-825
- [162]Holan Z.R., Volesky B.: "Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae" *Biotechnol. Bioeng.* 43 (1994) 1001-1009
- [163]Howell J.A.: "Sub-critical flux operation of microfiltration" *Journal of membrane science* 107 (1995) 165-171
- [164]Huang C.P., Huang C.P., Morehart A.L.: "The removal of Cu (II) from dilute aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*" *Water Research* 24 (1990) 433-439
- [165]Huang Ch., Huang C.P.: "Applications of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae* for Cu(II) removal" *Water Research* 30 (1996) 1985-1990
- [166]Hulanicki A.: "Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej" PWN, Warszawa 1992
- [167]Hyun S.P., Cho Y.H., Hahn P.S.: "An electron paramagnetic resonance study of Cu(II) sorbed on quartz" *Journal of Colloid and Interface Science* 257 (2003) 179-187
- [168]Inglezakis V., Grigoropoulou H.: "Modeling of ion exchange of Pb^{2+} in fixed beds of clinoptilolite" *Microporous and Mesoporous Materials* 61 (2003) 273-282
- [169]Inglezakis V., Loizidou M., Grigoropoulou H.: "Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake" *Journal of Colloid and Interface Science* 261 (2003) 49-54
- [170]Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P.: "Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite" *Water Research* 36 (2002) 2784–2792
- [171]Iqbal M., Edyvean R.G.J.: "Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*" *Minerals Engineering* 17 (2004) 217–223
- [172]Jarvis N.V., Wagener J.M.: "Mechanistic studies of metal ion binding to water-soluble polymers using potentiometry" *Talanta* 42 (1995) 219-226
- [173]Jeon B., Dempsey B., Burgos W., Royer R.: "Sorption kinetics of Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) and Fe(II)/Mn(II) onto hematite" *Water Research* 37 (2003) 4135-4142
- [174]Jeon Ch., Höll W.H.: "Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal" *Water Research* 37 (2003) 4770–4780
- [175]Jianlong W., Xinmin Z., Decai D., Ding Z.: "Bioadsorption of lead(II) from aqueous solution by fungal biomass of *Aspergillus niger*" *Journal of Biotechnology* 87 (2001) 273 - 277
- [176]Johnson P.D., Watson M.A., Brown J., Jefcoat I.A. : "Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater" *Waste Management* 22 (2002) 471–480

- [177] Joshi V., Kulkarni M., Mashelkar R.: „Enhancing adsorptive separations by molecularly imprinted polymers: Role of imprinting techniques and system parameters” *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 1509-1522
- [178] Juang R.-S., Chiou Ch.-H.: “Ultrafiltration rejection of dissolved ions using various weakly basic water-soluble polymers” *Journal of Membrane Science* 177 (2000) 207–214
- [179] Juang R.-S., Shao H.-J.: “A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan” *Water Research* 36 (2002) 2999-3008
- [180] Juang R.-S., Wang Y.-Ch.: “Use of complexing agents for effective ion-exchange separation of Co(II)/Ni(II) from aqueous solutions” *Water Research* 37 (2003) 845–852
- [181] Juang R.-S., Wu F.-Ch., Tseng R.-L.: “Adsorption removal of copper (II) using chitosan from simulated rinse solutions containing chelating agents” *Water Research* 33 (1999) 2403-2409
- [182] Juang R.-S., Wu W.-L.: „Adsorption of sulfate and copper (II) on goethite in relation to the changes of zeta potentials” *Journal of Colloid and Interface Science* 249 (2002) 22-29
- [183] Kaçar Y., Arpa Ç., Tan S., Denizli A., Genç Ö., et. al.: “Biosorption of Hg(II) and Cd(II) from aqueous solutions: comparison of biosorptive capacity of alginate and immobilized live and heat inactivated *Phanerochaete chrysosporium*” *Process Biochemistry* 37 (2002) 601 - 610
- [184] Kaewsarn P., Yu Q.: “Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp” *Environmental Pollution* 112 (2001) 209-213
- [185] Kapoor A., Viraraghavan T.: “Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode” *Water Research* 32 (1998) 1968-1977
- [186] Kara M., Yuzer H., Sabah E., Celik M.S.: „Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite” *Water Research* 37 (2003) 224–232
- [187] Kaşgöz H., Özgümüş A., Orbay M.: “Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions” *Polymer* 44 (2003) 1785-1793
- [188] Katsumata H., Kaneco S., Inomata K., Itoh K., Funasaka K., Masuyama K., Suzuki T., Ohta K.: „Removal of heavy metals in rinsing wastewater from plating factory by adsorption with economical viable materials” *Journal of Environmental Management* 69 (2003) 187–191
- [189] Kennes C., Mendez R., Lema M.J., Methanogenic degradation of p-cresol in batch and in continuous UASB reactors, PII: S0043-1354(96)00156-X
- [190] Kentish S.E., Stevens G.W.: “Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams” *Chemical Engineering Journal* 84 (2001) 149-159
- [191] Kesenci K., Say R., Denzili A.: “Removal of heavy metal ions from water by using poly(ethyleneglycol dimethacrylate-co-acrylamide) beads” *European Polymer Journal* 38 (2002) 1443–1448
- [192] Keskinan O., Goksu M.Z.L., Yuceer A., Basibuyuk M., Forster C.F.: “Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*)” *Process Biochemistry* 39 (2003) 179 - 183
- [193] Khalil M., Abdel-Halim M.: “Preparation of some starch-based neutral chelating agents” *Carbohydrate Research* 324 (2000) 189-199
- [194] Khan S.A., Khan M.A.: “Adsorption of chromium(III), chromium(VI) and silver(I) on bentonite” *Waste Management* 15 (1995) 271-282

- [195]Khoo K.-M., Ting Y.-P.: "Biosorption of gold by immobilized fungal biomass" *Biochemical Engineering Journal* 8 (2001) 51-59
- [196]Kim B.S., Lim S.-T.: "Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch" *Carbohydrate Polymers* 39 (1999) 217-223
- [197]Kim D.W., Cha D.K., Wang J., Huang C.P.: „Heavy metal removal by activated sludge: influence of *Nocardia amarae*" *Chemosphere* 46 (2002) 137-142
- [198]Kim M.-S., Hong K.-M., Hung J.G.: „Removal of Cu(II) from aqueous solutions by adsorption process with anatase-type titanium dioxide" *Water Research* 37 (2003) 3524–3529
- [199]Klischenko R., Kornilovich B., Chebotaryova R., Linkov V.: „ Purification of galvanic sewage from metals by electrodialysis" *Desalination* 126 (1999) 159-162
- [200]Ko D.C.K., Cheung Ch.W. , Choy K.K.Ch. , Porter J.F., McKay G.: "Sorption equilibria of metal ions on bone char" *Chemosphere* 54 (2004) 273–281
- [201]Kołtuniewicz A., Witek A., Radziejowska M., Zastosowanie kontaktorów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* , 2006
- [202]Kołtuniewicz A., Wydajność ciśnieniowych procesów membranowych w świetle teorii odnawiania powierzchni, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław 1996
- [203]Kołtuniewicz A.B., Witek A., Bezak K., „Efficiency of membrane-sorption integrated process" *J. Membr. Sci.*, 239 (2004) 129-141
- [204]Kołwzan B., Czarny A.: „Występowanie i toksyczne działanie kadmu" w: „Człowiek, środowisko, zagrożenie" pod red. J. Zwoździaka, *Oficyna Wydawnicza PWR*, Wrocław 2002
- [205]Konishi S., Saito K., Furusaki S., Sugo T.: „Binary metal-ion sorption during permeation through chelating porous membranes" *Journal of Membrane Science* 111 (1996) 1-6
- [206]Korngold E., Belfer S., Urtizberea C.: „Removal of heavy metals from tap water by a cation exchanger" *Desalination* 104 (1996) 197-201
- [207]Kowal A.L., Świdarska-Bróż M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003
- [208]Kozai N., Ohnuki T., Komarneni S., Kamiya T., Sakai T., Oikawa M. et. al.: "Uptake of cadmium by synthetic mica and apatite: Observation by micro-PIXE" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 210 (2003) 513-518
- [209]Kraepiel A.M.L., Keller K., Morel F.M.M.: „A model of metal adsorption on montmorillonite" *Journal of Colloid and Interface Science* 210 (1999) 43-54
- [210]Kratochvil D., Volesky B.: "Multicomponent biosorption in fixed beds" *Water Research* 34 (2000) 3186-3196
- [211]Kryvoruchko A., Yurlova L., Kornilovich B.: " Purification of water containing heavy metals by chelating-enhanced ultrafiltration" *Desalination* 144 (2002) 243-248
- [212]Kulkarni P.S., Mukhopadhyay S., Bellary M.P., Ghosh S.K.: "Studies on membrane stability and recovery of uranium (VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process" *Hydrometallurgy* 64 (2002) 49-58
- [213]Kweon D.-K., Choi J.-K., Kim E.-K., Lim S.-T.: „Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches" *Carbohydrate Polymers* 46 (2001) 171-177
- [214]Kwon D.Y., Vigneswaran S., Fane A.G., Ben Aim R.: "Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration" *Separation and Purification Technology* 19 (2000) 169-181

- [215]Lacour S., Bollinger J-C., Serpaud B., Chantron P., Arcos R.: "Removal of heavy metals in industrial wastewaters by ion-exchanger grafted textiles" *Analytica Chimica Acta* 428 (2001) 121–132
- [216]Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (1898) 1–39
- [217]Lazaridis N.K., Asouhidou D.D.: "Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrocalcite" *Water Research* 37 (2003) 2875–2882
- [218]Lazaro N., Lopez Sevilla A., Morales S., Marquez A.M.: "Heavy metal biosorption by gellan gum gel beads" *Water Research* 37 (2003) 2118–2126
- [219]Łebkowska M., Karwowska E.: "Usuwanie metali ciężkich ze ścieków przemysłowych I z osadów ściekowych" *Seria: Wodociągi i kanalizacja, Polskie Zrzeszenie Inżynierów Inżynierów Techników*, Warszawa 2003
- [220]Lee S., Ryu S., Jung C., Won H., Oh W.: „The effects of picolinic acid and pH on the adsorption of Cu(II) by activated carbon fibers“ *Carbon* 40 (2002) 329-334
- [221]Lee S.H., Jung Ch.H., Chung H., Lee M.Y., Yang J-W.: "Removal of heavy metal from aqueous solution by apple residues" *Process Biochemistry* 33 (1998) 205-211
- [222]Lehmann M., Zouboulis A.I., Matis K.A.: „Modelling the sorption of metals from aqueous solutions on goethite fixed-beds“ *Environmental Pollution* 113 (2001) 121-128
- [223]Li H., Fane A.G., Coster H.G.L., Vigneswaran S.: "An assessment of depolarization models of crossflow microfiltration by direct observation through the membrane" *Journal of Membrane Science* 172 (2000) 135-147
- [224]Li H., Fane A.G., Coster H.G.L., Vigneswaran S.: "Direct observation of particle deposition on the membrane surface during crossflow microfiltration" *Journal of Membrane Science* 149 (1988) 83-97
- [225]Li Y-H., Wang S., Wei J., Zhang X., Xu C., Luan Z., Wu D., Wie B.: „Lead adsorption on carbon nanotubes“ *Chemical Physics Letters* 357 (2002) 263-266
- [226]Lin H.-S., Juang R.-S.: „Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite“ *Journal of Hazardous Materials* B92 (2002) 315–326
- [227]Lin S.-H., Juang R.-S.: „Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite“ *Journal of Hazardous Materials* 92 (2002) 315-326
- [228]Liu H.-L., Chenb B.-Y., Lana Y.-W., Chenga Y.-Ch.: „Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*“ *Chemical Engineering Journal* 97 (2004) 195–201
- [229]Liu Y., Xu H., Yang S.-F., Tay J.-H.: "A general model for biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by aerobic granules" *Journal of Biotechnology* 102 (2003) 233 - 239
- [230]Liu Y., Yang S.-F., Xu H., Woon K.-H., Lin Y.-M., Tay J.-H.: "Biosorption kinetics of cadmium(II) on aerobic granular sludge" *Process Biochemistry* 38 (2003) 997 - 1001
- [231]Lo W., Chua H., Lam K.-H., Bi S.-P.: "A Comparative Investigation on the Biosorption of Lead by Filamentous Fungal Biomass" *Chemosphere* 39 (1999) 2723-2736
- [232]López E., Soto B., Arias M., Núñez A., Rubinos D., Barral T.: "Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment" *Water Research* 32 (1998) 1314-1322

- [233] Lopez F.A., Martin M.I., Perez C., Lopez-Delgado A., Alguacil F.J.: "Removal of copper ions from aqueous solutions by a steel-making by-product" *Water Research* 37 (2003) 3883-3890
- [234] Loukidou M.X., Matis K.A., Zouboulis A.I., Liakopoulou-Kyriakidou R.: "Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass" *Water Research* 37 (2003) 4544-4552
- [235] Lusvardi G., Malavasi G., Menabue L., Saladini M.: "Removal of cadmium ion by means of synthetic hydroxyapatite" *Waste Management* 22 (2002) 853-857
- [236] Ma W., Tobin J.M.: "Development of multimetal binding model and application to binary metal biosorption onto peat biomass" *Water Research* 37 (2003) 3967-3977
- [237] Marques P., M. Rosa, H. Pinheiro: "pH effect on the removal of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ from aqueous solution by waste brewery biomass" *Bioprocess Engineering* 23 (2000) 135-141.
- [238] Martyniuk H., Wieckowska J.: "Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals" *Fuel Processing Technology* 84 (2003) 23-36
- [239] Mastalerz P., *Chemia organiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1986
- [240] Matheickal J.T.; Yu Q., Woodburn G.M.: "Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*" *Water Research* 33 (1999) 335-342
- [241] Matis K.A., Zouboulis A. I., Malamas F. B., Afonso M.D., Hudson M. J.: "Flotation removal of As(V) onto goethite" *Environmental Pollution* 97 (1997) 239-245
- [242] Matis K.A., Zouboulis A.I., Lazaridis N.K., Hancock I.C.: "Sorptive flotation for metal ions recovery" *International Journal of Mineral Processing* 70 (2003) 99-108
- [243] Matsui J., Nicholls I., Takeuchi t., Mosbach K., Karube I.: "Metal ion mediated recognition in molecularly imprinted polymers" *Analytica Chimica Acta* 335 (1996) 71-77
- [244] Mattuschka B., Straube G.: "Biosorption of metals by waste biomass" *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 58 (1993) 56-63
- [245] Mavrov V., Erwe T., Blöcher C., Chmiel H.: "Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater" *Desalination* 157 (2003) 97-104
- [246] McEntee J.D., Minney S.F., Quirk A.V.: "Adsorption of cadmium by a cadmium-resistant organism isolated from sewage sludge" w: "Progress in Biohydrometallurgy" Cagliari (1983).
- [247] Mehta S.K., Gaur J.P.: "Characterization and optimization of Ni and Cu sorption from aqueous solution by *Chlorella vulgaris*" *Ecological Engineering* 18 (2001) 1 - 13
- [248] Mellah A., Chegrouche S.: "The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite" *Water Research* 31 (1997) 621-629
- [249] Mier M.V., Callejas R., Gehr R., Cisneros B.E., Alvarez P.J.: "Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange" *Water Research* 35 (2001) 373-378
- [250] Minami A., Takeda A., Nishibaba D., Takefuta S., Oku N.: "Cadmium toxicity in synaptic neurotransmission in the brain" *Brain Research* 894 (2001) 336-339
- [251] Misaelides P., Godelitsas A., Kossionidis S., Manos G.: "Investigation of chemical processes at mineral surfaces using accelerator-based and surface analytical techniques: Heavy metal sorption on zeolite crystals" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 113 (1996) 296-299

- [252]Mittal K. L., *Micellization, solubilization, and microemulsion*, Plenum Press New York and London, 1977, vol. 1., 153, 154
- [253]Mohan D., Singh K.: "Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse- an agricultural waste" *Water Research* 36 (2002) 2304-2318
- [254]Molinari R., Gallo S., Argurio P.: "Metal ions removal from wastewater or washing water from contaminated soil by ultrafiltration-complexation" *Water Research* 38 (2004) 593-600
- [255]Molski A.: "Wprowadzenie do kinetyki chemicznej" WNT, Warszawa 2001
- [256]Mondale, K.D.; Carland, R.M.; Aplan, F.F.: "The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites" *Minerals Engineering* Volume: 8, Issue: 4-5, April 5, 1995, pp. 535-548
- [257]Mondor M., Moresoli C.: "Shear-induced hydrodynamic diffusion model for cross-flow microfiltration: role of the particle volume fraction" *Desalination* 145 (2002) 123-128
- [258]Morlay C., Cromer M., Mougnot Y., Vittori O.: "Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids)" *Talanta* 45 (1998) 1177-1188
- [259]Morris G.E., Vincent B., Snowden M.J.: "Adsorption of lead ions onto N-isopropylacrylamide and acrylic acid copolymer microgels" *Journal of Colloid and Interface Science* 190 (1997) 198-205
- [260]Morrison R.T., Boyd R.N., *Chemia organiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1985
- [261]Mota M., Teixeira J.A., Yelshin A.: "Influence of cell shape on the cake resistance in dead-end and cross-flow filtrations" *Separation and Purification Technology* 27 (2002) 137-144
- [262]Mukai T., Takimoto K., Kohno T., Okada M.: "Ultrafiltration behaviour of extracellular and metabolite products in activated sludge system with UF separation process" *Water Research* 34 (2000) 902-908
- [263]Müslehiddinoglu J., Uludag Y., Özbelge H., Yılmaz L.: "Determination of heavy metal concentration in feed and permeate streams of polymer enhanced ultrafiltration process" *Talanta* 46 (1998) 1557-1565
- [264]Müslehiddinoglu J., Uludag Y., Özbelge H., Yılmaz L.: "Effect of operating parameters on selective separation of heavy metals from binary mixtures via polymer enhanced ultrafiltration" *Journal of Membrane Science* 140 (1998) 251-266
- [265]Mynin V.N., Terpugov G.V.: "Purification of waste water from heavy metals by using ceramic membranes and natural polyelectrolytes" *Desalination* 119 (1998) 361-362
- [266]Namasivayam C., Kadirvelu K.: "Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith" *Carbon* 37 (1999) 79-84
- [267]Namasivayam C., Kadirvelu K.: "Agricultural solid wastes for the removal of heavy metals: adsorption of Cu(II) by coirpith carbon" *Chemosphere* 34 (1997) 377-399
- [268]Ng J.C.Y., Cheung W.H., McKay G.: "Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan" *Chemosphere* 52 (2003) 1021-1030
- [269]Nikoronow M., Urbanek-Karłowska B.: "Toksykologia żywności" PZWL, Warszawa 1987
- [270]Niu H., Xu X.S., Wang J.H., Volesky B.: "Removal of lead from aqueous solutions by *Penicillium* biomass" *Biotechnol. Bioeng.*, 42 (1993) 785-787

- [271]Norberg A.B., Persson, H.: "Accumulation of heavy-metal tons by *Zoogloea ramigera*" *Biotechnol. Bioeng.* 26 (1984) 239-246
- [272]Nourbakhsh M."A comparative study of various biosorbents for removal of chromium (VI) ions from industrial waste waters" *Process Biochem.* 29 (1994) 1-5
- [273]Nuhoglu Y., Oguz E.: "Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*" *Process Biochemistry* 38 (2003) 1627 - 1631
- [274]Ohnuki T., Sakamoto F., Kozai N., Sakai T., Kamiya T., Satoh T., et. al.: "Micro-pixe study on sorption behaviors of cobalt by lichen biomass" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 210 (2003) 407-411
- [275]Olendrzyński K., Fudała J., Hławiczka S., Cenowski M., Kachniarz.M, Kargulewicz I., Dębisk B., Skośkiewicz J.: „Inwentaryzacja emisji zanieczyszczeń powietrza za rok 2001 na potrzeby statystyki krajowej i zobowiązań międzynarodowych w ramach Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości, z uwzględnieniem rozkładu przestrzennego emisji w siatce EMEP” Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, 2003
- [276]Othman M.R., Amin A.M.: "Comparative analysis on equilibrium sorption of metal ions by biosorbent *Tempe*" *Biochemical Engineering Journal* 16 (2003) 361-364
- [277]Ouki, Sabeha Kesraoui; Kavannagh, Mark: "Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents" *Waste Management & Research* Volume: 15, Issue: 4, August, 1997, pp. 383-394
- [278]Ozaki H., Sharma K., Saktaywin W.: „Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters" *Desalination* 144 (2002) 287-294
- [279]Özer A., Özer D.: „Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats" *Journal of Hazardous Materials B100* (2003) 219–229
- [280]Paderewski M.L.: „Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej" WNT, Warszawa, 1999
- [281]Padmavathy V., Vasudevan P., Dhingra S.C.: "Biosorption of nickel(II) ions on Baker's yeast" *Process Biochemistry* 38 (2003) 1389 - 1395
- [282]Pagnanelli F., Beolchini F., Di Biase A., Veligo F.: „Effect of equilibrium models in the simulation of heavy metal biosorption in single and two-stage UF/MF membrane reactor systems" *Biochemical Engineering Journal* 15 (2003) 27–35
- [283]Pagnanelli F., Beolchini F., Esposito A., Toro L., Veligo F.: „Mechanistic modeling of heavy metal biosorption in batch and membrane reactor systems" *Hydrometallurgy* 71 (2003) 201–208
- [284]Pagnanelli F., Esposito A., Lodi A., Solisio L., Veligo F.: "Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentration" *Hydrometallurgy* 60 (2001) 129-141
- [285]Pagnanelli F., Esposito A., Toro L., Veligo F.: "Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model" *Water Research* 37 (2003) 627-633
- [286]Pagnanelli F., Esposito A., Veligo F.: "Multi-metallic modeling for biosorption of binary systems" *Water Research* 36 (2002) 4095-4105
- [287]Pagnanelli F., Mainelli S., Veligo F., Toro L.: "Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling" *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 4709 – 4717

- [288]Pagnanelli F., Toro L., Veligo F.: „Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study” *Waste Management* 22 (2002) 901–907
- [289]Panayotova M.I.” Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite” *Waste Management* 21 (2001) 671-676
- [290]Park J.K., Lee J.W., Jung J.Y.: “Cadmium uptake capacity of two strains of *Saccharomyces cerevisiae* cells” *Enzyme and Microbial Technology* 33 (2003) 371-378
- [291]Perez-Candela M., Martin-Martinez J., Torregrosa-Macia R.: “Chromium (VI) removal with activated carbons” *Water Research* 29 (1995) 2174-2180
- [292]Periasamy K., Namasivayam C.: “Removal of copper (II) by adsorption onto peanut hull carbon from water and copper plating industry wastewater” *Chemosphere* 32 (1996) 769-789
- [293]Pribazari M., Ravindran V., Badriyha B., Kim S.-H.: “Hybrid membrane filtration process for leachate treatment” *Water Research* 30 (1996) 2691-2706
- [294]Puziy A., Poddubnaya O., Martinez-Alonso A., Suarez-Garcia F., Tascon J.: “Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties” *Carbon* 40 (2002) 1493-1505
- [295]Quiñones I., Guichon G.: “Derivation and application of a Jovanovic-Freundlich isotherm model for single-component adsorption on heterogeneous surfaces” *Journal of Colloid and Interface Science* 183 (1996) 57-67
- [296]Rai U.N., Sinha S., Tripathi R.D., Chandra P.: “Wastewater treatability potential for some aquatic macrophytes: removal of heavy metals” *Ecological Engineering* 5 (1995) 5-12
- [297]Rangel-Mendez J., Streat M.: “Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH” *Water Research* 36 (2002) 1244-1252
- [298]Rangsayatorn N., Pokethitiyook P., Upatham E.S., Lanza G.R.: “Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel” *Environment International* 30 (2004) 57-63
- [299]Rautenbach R. „Procesy membranowe” Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996
- [300]Ravi K., Majeti N.V.: “Review of chitin and chitosan applications” *Reactive and Functional Polymers* 46 (2000) 1-27
- [301]Ravindran V., Stevens M.R., Badriyha B.N., Pirbazari M.: “Modeling the sorption of toxic metals on chelant-impregnated adsorbent” *AIChE Journal* 45 (1999) 1135-1146
- [302]Reddad Z., Gerente C., Andres Y., Thibault J-F., Le Cloirec P.: “Cadmium and lead adsorption by a natural polysaccharide in MF membrane reactor: experimental analysis and modelling” *Water Research* 37 (2003) 3983–3991
- [303]Ricordel S., Taha S., Cisse I., Dorange G.: “Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling” *Separation and Purification Technology* 24 (2001) 389–401
- [304]Ringqvist L., Holmgren A., Öborn I.: „Poorly humified peat as an adsorbent for metals in wastewater” *Water Research* 36 (2002) 2394-2404
- [305]Ringqvist L., Öborn I.: “Copper and zinc adsorption onto poorly humified *Sphagnum* and *Carex* peat” *Water Research* 36 (2002) 2233-2242
- [306]Rivas B.L., Moreno-Villoslada I.: “Prediction of the retention values associated to the ultrafiltration of mixtures of metal ions and high molecular weight water-soluble polymers as a function of the initial ionic strength” *Journal of Membrane Science* 178 (2000) 165–170

- [307]Rivas, B.L., Pereira E.D., Moreno-Villoslada I.: "Water-soluble polymer-metal ion interactions" *Progress in Polymer Science* 28 (2003) 173–208
- [308]Rodda D.P., Wells J.D., Johnson B.B.: "Anomalous adsorption of copper (II) on goethite" *Journal of Colloid and Interface Science* 184 (1996) 564-569
- [309]Rojas E., Herrera L.A., Poirier L.A., Ostrosky-Wegman P.: "Are metals dietary carcinogens?" *Mutation Research* 443 (1999) 157-181
- [310]Roy P.K., Rawat A.S., Rai P.K.: "Synthesis, characterisation and evaluation of polydithiocarbamate resin supported on macroreticular styrene-divinylbenzene copolymer for the removal of trace and heavy metal ions" *Talanta* 59 (2003) 239-246
- [311]Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2000 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej
- [312]Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Dz. U. z dnia 9 grudnia 2002 r. Nr 204, poz. 1728)
- [313]Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 października 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinna odpowiadać woda w kąpieliskach (Dz. U. Nr 183, poz. 1530)
- [314]Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. (Dz. U. z dnia 5 grudnia 2002 r. Nr 203, poz. 1718)
- [315]Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych (Dz. U. Nr 120, poz. 1256)
- [316]Rubio J., Tessele F.: "Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation" *Minerals Engineering* 10 (1997) 671-679
- [317]Saatçılar Ö., Satiroğlu N., Bektaş S., Genç Ö., Denzili A.: "Packed-bed columns with dye-affinity microbeads for removal of heavy metal ions from aquatic systems" *Reactive & Functional Polymers* 50 (2001) 41–48
- [318]Saeed A., Iqbal M.: "Bioremoval of cadmium from aqueous solution by black gram husk (*Cicer arietinum*)" *Water Research* 37 (2003) 3472-3480
- [319]Sağ Y., Aktay Y.: "Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*" *Biochemical Engineering Journal* 12 (2002) 143-153
- [320]Sağ Y., Aktay Y.: "Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin" *Process Biochemistry* 36 (2000) 157 - 173
- [321]Sağ Y., Aktay, Y.: "Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr(VI) ions by chitin in packed column reactor" *Process Biochemistry* 36 (2001) 1187 - 1197
- [322]Sağ Y., Akçael B., Kutsal T.: "Evaluation, interpretation, and representation of three-metal biosorption equilibria using a fungal biosorbent " *Process Biochemistry* 37 (2001) 35 - 50
- [323]Sağ Y., Kaya A., Kutsal T.: "The simultaneous biosorption of Cu(II) and Zn(II) on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models" *Hydrometallurgy* 50 (1998) 297-314
- [324]Sağ Y., Kutsal T.: "Biosorption of heavy metals by *Zooglea ramigera*: use of adsorption isotherms and a comparison of biosorption characteristics" *The Chemical Engineering Journal* 60 (1995) 181-188

- [325] Sağ Y., Kutsal T.: "Determination of the biosorption activation energies of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*" *Process Biochemistry* 35 (2000) 801 - 807
- [326] Sağlam A., Yalcinkaya Y., Denizli A., Arica M.Y., Genc O., Bektas S.: "Biosorption of mercury by carboxymethylcellulose and immobilized *Phanerochaete chrysosporium*" *Microchemical Journal* 71 (2002) 73–81
- [327] Salehizadeh H., Shojaosadati S.A.: "Removal of metal ions from aqueous solution by polysaccharide produced from *Bacillus firmus*" *Water Research* 37 (2003) 4231-4235
- [328] Sapari N., Idris A., Hamid N.A.: "Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater" *Desalination* 106 (1996) 4 19-422
- [329] Sarbak Z.: "Adsorpcja i adsorbenty" Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000.
- [330] Schäfer A.I., Fane A.G., Waite T.D.: "Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters" *Desalination* 131 (2000) 215-224
- [331] Scheloske S., Maetz M., Schüßler A.: „Heavy metal uptake of *Geosiphon pyriforme*" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 181 (2001) 659-663
- [332] Schneider I.A.H., Rubio J., Smith R.W.: "Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation?" *International Journal of Mineral Processing* 62 (2001) 111-120
- [333] Schwinge J., Wiley D.E., Fane A.G., Guenther R.: "Characterization of a zigzag spacer for ultrafiltration" *Journal of Membrane Science* 172 (2000) 19-31
- [334] Scott J.A., Palmer S.J.: "Cadmium biosorption by bacterial exopolysaccharide" *Biotechnol. Lett.* 10 (1988) 21-24
- [335] Seiki H., Suzuki A., Iburi Y.: „Biosorption of heavy metal ions to a marine microalga, *Heterosigma akashiwo*(Hada) Hada" *Journal of Colloid and Interface Science* 229 (2000) 196–198
- [336] Seiki H., Suzuki A.: "Adsorption of heavy metal ions onto insolubilized humic acid" *Journal of Colloid and Interface Science* 171 (1995) 490-494
- [337] Seki H., Suzuki A.: "Kinetic study of lead adsorption to composite biopolymer adsorbent" *Journal of Colloid and Interface Science* 211 (1999) 375-379
- [338] Seki H., Suzuki A.: "Kinetic Study of metal biosorption to a brown alga, *Kjellmaniella crassifolia*" *Journal of Colloid and Interface Science* 246 (2002) 259-262
- [339] Shashkova I.L., Rat'ko A.I., Kitikova N.V.: "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by alkaline-earth metal phosphates" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 160 (1999) 207–215
- [340] Shawabkeh R.A., Rockstraw D.A., Bhada R.K.: "Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells" *Carbon* 40 (2002) 781–786
- [341] Sheta A.S., Falatah A.M., Al-Sewailem M.S., Khaled E.M., Sallam A.S.H.: "Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite" *Microporous and Mesoporous Materials* 61 (2003) 127-136
- [342] Sieńczuk W.: "Toksykologia" PZWL, Warszawa 2002
- [343] Sing C., Yu J.: "Copper adsorption and removal from water by living mycelium of white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*" *Water Research* 32 (1998) 2746-2752
- [344] Solisio C., Lodi a., Converti A., del Borghi M.: "The effect of acid pre-treatment the biosorption of chromium(III) by *Sphaerotilus natans* from industrial wastewater" *Water Research* 34 (2000) 3171-3178

- [345]Soner Altundogan H., Altundogan S., Tümen F., Bildik M.: „Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud” *Waste Management* 22 (2002) 357-363
- [346]Soner Altundogan H., Altundogan S., Tümen F., Bildik M.: „Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud” *Waste Management* 20 (2000) 761-767
- [347]Sonntag H., Koloidy, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1982
- [348]Spoor P.B., Grabovska L., Koene L., Janssen L.J.J., ter Veen W.R.: “Pilot scale deionisation of a galvanic nickel solution using a hybrid ion-exchange/electrodialysis system” *Chemical Engineering Journal* 89 (2002) 193-202
- [349]Stöhr C., Horst J., Höll W.H.: “Application of the surface complex formation model to ion exchange equilibria Part V. Adsorption of heavy metal salts onto weakly basic anion exchanger” *Reactive & Functional Polymers* 49 (2001) 117-132
- [350]Strnadová ., Schejbal P.: “The removal of metals by improved chemical precipitation” *European Water Pollution Control* 7 (1997) 29-32N
- [351]Suraj G., Iyer C.S.P., Lalithambika M.: “Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites” *Applied Clay Science* 13 (1998) 293-306
- [352]Svenson J., Nicholls I.: “On the thermal and chemical stability if molecularly imprinted polymers” *Analytica Chemica Acta* 435 (2001) 19-24
- [353]Taddei P., Monti P., Freddi G., Arai T., Tsukada M.: „Binding of Co(II) and Cu(II) cations to chemically modified wool fibres: an IR investigation” *Journal of Molecular Structure* 650 (2003) 105-113
- [354]Tavares C.R., Vieira M., Petru J.C.C., Bortoletto E. C., Ceravollo F.: Ultrafiltration/complexation process for metal removal from pulp and paper industry wastewater” *Desalination* 144 (2002) 261-265
- [355]Thompson J.: “Using water-soluble polymer to remove dissolved metal ions” *Filtration & Separation* (1999) 28-32
- [356]Tijssen C.J., Scherpenkate H.J., Stamhuis E.J., Beenackers A.: “Optimalisation of the process conditions for the modification starch” *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 2765-2772
- [357]Travieso L., Pellon A., Benitez F., Sanchez E., Borja R., O’Farrill N., Weiland P.: “BIOALGA reactor: preliminary studies for heavy metals removal” *Biochemical Engineering Journal* 12 (2002) 87–91
- [358]Trivedi P., Axe L., Dyer J.: “Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 191 (2001) 107 - 121
- [359]Tsapiuk E.A.: “Calculation of the product composition and the retention coefficient by pressure driven membrane separation of solutions containing one or two solutes” *Journal of Membrane Science* 124 (1999) 107-117
- [360]Tsezos M., Remoudaki E., Angelatou V.: “A study of the effects of competing ions on the biosorption of metals” *International Biodeterioration and Biodegradation* 38 (1996) 19-29
- [361]Twardowska I., Kyziol J., Goldrath T., Avnimelech Y.:” Adsorption of zinc onto peat from peatlands of Poland and Israel” *Journal of Geochemical Exploration* 66 (1999) 387-405
- [362]Tzanetakis N., Taama W.M., Scott K., Jachuck R.J.J., Slade R.S., Varcoe J.: “Comparative performance of ion exchange membranes for electrodialysis of nickel and cobalt” *Separation and Purification Technology* 30 (2003) 113 – 127
- [363]Ucun H., Bayhana Y. K., Kaya Y., Cakici A., Algur O. F.: “Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*” *Desalination* 154 92003) 233-238

- [364]Ujang Z., Anderson G. K.: „ Application of low-pressure reverse osmosis membrane for Zn²⁺ and Cu²⁺ removal from wastewater” *Water Science and Technology* 34 (1996) 247-253
- [365]Ujang Z., Anderson G. K.: „ Performance of low pressure reverse osmosis membrane (LPROM) for separating mono- and divalent ions” *Water Science and Technology* 38 (1998) 521-528
- [366]Uludag Y., Özbelge H., Yilmaz L.: “ Removal of mercury from aqueous solutions via polymer-enhanced ultrafiltration” *Journal of Membrane Science* 129 (1997) 93-99
- [367]Umpleby II R., Baxter S., Bode M., Berch Jr. J., Shah R., Shimizu K.: „Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymers” *Analytica Chimica Acta* 435 (2001) 35-42
- [368]Van der Burgt Y., Bergsma J., Bleeker I., Mijland P., Kamerling J., Vliegenthart J.: „Substituent distribution in highly branched dextrans from methylated starches” *Carbohydrate Research* 327 (2000) 423-429
- [369]Van Roy S., Peys K., Dresselaers T., Diels L.: “The use of an *Alcaligenes eutrophus* biofilm in a membrane bioreactor for heavy metal recovery”
- [370]Veligo F., Beolchini F., Gasbarro A.: “Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells” *Process Biochem*
- [371]Veligo F., Beolchini F.: “Removal of metals by biosorption: a review” *Hydrometallurgy* 44 (1997) 301-316
- [372]Veligo F., Di Biase A., Beolchini F., Pagnanelli F.: „Heavy metal biosorption in binary systems: simulation in single- and two-stage UF/MF membrane reactors” *Hydrometallurgy* 66 (2002) 107-115
- [373]Veligo F., Esposito A., Reverberi A.P.: “Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models” *Hydrometallurgy* 65 (2002) 43-57
- [374]Veligo F., Esposito A., Reverberi A.P.: “Standardisation of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modelling study” *Process Biochemistry* 38 (2003) 953 - 961
- [375]Venkobachar C.: “Metal removal by waste biomass to upgrade wastewater treatment plants” *Water Sci. Technol.* 22 (1990) 319-320
- [376]Vieira M., Tavares C.R., Bergamasco R., Petrus J.C.C.: “Short communication Application of ultrafiltration-complexation process for metal removal from pulp and paper industry wastewater” *Journal of Membrane Science* 194 (2001) 273-276
- [377]Vold I.M.N., Vårum K.M. Guibal E., Smidsrød O.: “Binding of ions to chitosan—selectivity studies” *Carbohydrate Polymers* 54 (2003) 471-477
- [378]Volesky B., Schiewer S. “Biosorption, metals” *Encyclopedia of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis and bioseparation* 1999
- [379]Volesky B., Weber J., Park J.M.: “Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column” *Water Research* 37 (2003) 297-306
- [380]Volesky B.: “Biosorption process simulation tools” *Hydrometallurgy* 71 (2003) 179-190
- [381]Volesky B.: “Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century” *Hydrometallurgy* 59 (2001) 203-216
- [382]Volesky B.”Removal of heavy metals by biosorption” w: M.R. Ladisch and A. Bose “*Harnessing Biotechnology for the 21st Century*” American Chemical Society, Washington, D.C. (1992).
- [383]Wan Ngah W.S., Endud C.S., Mayanar R.: “Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads” *Reactive and Functional Polymers* 50 (2002) 181-190
- [384]Wang K., Xing B.: “Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate” *Chemosphere* 48 (2002) 665-670

- [385] Watson J.H.P., Ellwood D.C., Deng Q., Mikhlovsky S., Hayter C.E., Evans J.: "Heavy metal adsorption on bacterially produced FeS" *Minerals Engineering* 8 (1995) 1097-1108
- [386] Williams C.J., Aderhold D., Edyvean R.G.J.: "Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions" *Water Research* 32 (1998) 216-224
- [387] Wong K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J.: "Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions" *Chemosphere* 50 (2003) 23-28
- [388] Wu D., Howell J.A., Field R.W.: "Critical flux measurement for model colloids" *Journal of Membrane Science* 152 (1999) 89-98
- [389] Wu Z., Gu Z., Wang X., Evans L., Guo H.: "Effects of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acid" *Environmental Pollution* 121 (2003) 469-475
- [390] Wua P.X., Liaob Z.W., Zhangc H.F., Guoc J.G.: Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water, *Environment International* 26 (2001) 401-407
- [391] Yalçinkaya Y., Soysal L., Denizli A., Arica M.Y., Bektas S., Genç Ö.: "Biosorption of cadmium from aquatic systems by carboxymethylcellulose and immobilized *Trametes versicolor*" *Hydrometallurgy* 63 (2002) 31-40
- [392] Yan G., Viraraghavan T.: "Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*" *Water Research* 37 (2003) 4486-4496
- [393] Yano K., Karube I.: "Molecularly imprinted polymers for biosensor applications" *Trends in Analytical Chemistry* 18 (1999) 199-204
- [394] Yavuz Ö., Altunkaynak Y., Güzel F.: "Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite" *Water Research* 37 (2003) 948-952
- [395] Yaws Carl, *Yaws's Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds*, 2003 Knovel
- [396] Yilmaz E. I.: "Metal tolerance and biosorption capacity of *Bacillus circulans* strain EB1" *Research in Microbiology* 154 (2003) 409-415
- [397] Yin P., Yu Q., Jin B., Ling Z.: "Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater" *Water Research* 33 (1999) 1960-1963
- [398] Yoon S., Lee Ch., Kim K., Fane A.G.: "Three-dimensional simulation of the deposition of multi-dispersed charged particles and prediction of resulting flux during cross-flow microfiltration" *Journal of Membrane Science* 161 (1999) 7-20
- [399] Youm K.H., Fane A.G., Wiley D.E.: "Effects of natural convection instability on membrane performance in dead-end and cross-flow ultrafiltration" *Journal of Membrane Science* 116 (1996) 229-241
- [400] Yu A.B., Feng C.L., Zou R.P., Yang R.Y.: "On the relationship between porosity and interparticle forces" *Powder Technology* 130 (2003) 70-76
- [401] Yu K., Wen X., Bu O., Xia H.: "Critical flux enhancements with air sparging in axial hollow fibers cross-flow microfiltration of biologically treated wastewater" *Journal of Membrane Science* 224 (2003) 67-79
- [402] Yu Q., Matheickal J.T., Yin P., Kaewsarn P.: "Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass" *Water Research* 33 (1999) 1534-1537
- [403] Zeng L.: "A method for preparing silica-containing iron(III) oxide adsorbents for arsenic removal" *Water Research* 37 (2003) 4351-4358
- [404] Zhan X-M., Zhao X.: "Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent synthesized from natural condensed tannin" *Water Research* 37 (2003) 3905-3912

- [405]Zhang L., Yu Y., Chen Ch.: „Removal of lead from aqueous solution by non-living *Rhizopus nigricans*“ *Water Research* 32 (1998) 1437-1444
- [406]Zhonghua H., Lin L., Yijiu L., Yaming N.: “Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution” *Separation and Purification Technology* 31 (2003) 13 – 18
- [407]Zhou P., Huang J-Ch., Li A.W., Wei S.: “Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor” *Water Research* 33 (1999) 1918-1924
- [408]Zorpas A.A., Vassilis I., Loizidou M., Grigoloupoulou H.: “Particle size effects on uptake of heavy metals from sewage sludge compost using natural zeolite clinoptilolite” *Journal of Colloid and Interface Science* 250 (2002) 1–4
- [409]Zulfadhly Z., Mashitah M.D., Bhatia S.: “Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*” *Environmental Pollution* 112 (2001) 463-470