

INSTYTUT INŻYNIERII OCHRONY ŚRODOWISKA
POLITECHNIKI WROCZAWSKIEJ

RAPORT SERII PRE /82

ULTRAFILTRACYJNE ODBARWIANIE
ŚCIEKÓW PRZEZ MEMBRANY
POLISULFONOWE

KATARZYNA MAJEWSKA - NOWAK
praca doktorska

Słowa kluczowe: ultrafiltracja
membrana
polisulfonowa
barwnik

WROCZAW 1982

PROMOTOROWI

Panu Prof.dr hab.inż. Tomaszowi Winnickiemu
składam serdeczne podziękowanie za życzliwą
pomoc i cenne uwagi.

mgr inż. Katarzyna Majewska-Nowak
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

Niniejszy raport stanowi pracę doktorską, która została przedłożona Radzie Naukowo-Dydaktycznej Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk technicznych

Promotor: Prof.dr hab.inż. Tomasz WINNICKI

Recenzenci: Doc. dr inż. Jerzy KURBIEL

Instytut Inżynierii Sanitarnej
i Ochrony Środowiska
Politechniki Krakowskiej

Doc. dr inż. Witold TROCHIMCZUK
Instytut Technologii Organicznej
i Tworzyw Sztucznych
Politechniki Wrocławskiej

S P I S T R E Ś C I

	strona
Symbole i oznaczenia stosowane w pracy	7.
Cel pracy	10
Streszczenie	11
Wstęp	12
 1. Barwniki i metody ich unieszkodliwiania	 15
1.1. Ogólna charakterystyka barwników	15
1.2. Źródła barwników w ściekach przemysłowych	16
1.3. Wpływ barwników na środowisko wodne	18
1.4. Metody oczyszczania ścieków zawierających barwniki i sposoby unieszkodliwiania barwników	19
 2. Procesy membranowe	 22
2.1. Budowa i klasyfikacja membran	22
2.2. Ultrafiltracja i jej zastosowanie	23
2.3. Parametry ultrafiltracyjnego rozdziału	26
2.4. Mechanizm transportu membranowego	27
 3. Metody wyznaczania promienia porów membrany	 30
3.1. Metody wyznaczania promienia porów membrany na podstawie porowego modelu przepływu	30
3.2. Metoda wyznaczania promienia porów membrany na podstawie pomiarów przepuszczalności gazu	33
 4. Membrany polisulfonowe	 35
4.1. Membrany niemodyfikowane	36
4.2. Membrany modyfikowane	40
 5. Struktury membran i możliwości ich modyfikowania	 42
 6. Wykorzystanie procesu ultrafiltracji w separacji barwników z wodnych roztworów i w oczyszczaniu ścieków zawierających barwniki	 48

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	54
7. Program badań	54
8. Technika otrzymywania membran	55
8.1. Przygotowanie roztworu odlewniczego	55
8.2. Formowanie membran	56
9. Podłoża	59
10. Opis aparatury badawczej	59
10.1. Instalacja do badań w układzie statycznym	59
10.2. Instalacja do badań w układzie dynamicznym	60
11. Charakterystyka barwników	66
12. Metodyka prowadzenia badań	67
12.1. Badania w układzie statycznym	67
12.1.1. Badanie właściwości transportowych membran	67
12.1.2. Badanie właściwości separacyjnych membran	67
12.2. Badania w układzie dynamicznym	69
12.2.1. Badanie efektywności procesu ultrafiltracji w zależności od warunków hydraulicznych panujących w układzie	69
12.2.2. Badanie efektywności procesu ultrafiltracji w zależności od czasu pracy membrany	70
12.2.3. Badanie ultrafiltracyjnego oczyszczania wybranych ścieków farbiarskich	71
13. Określenie średniego promienia porów membran	71
13.1. Metoda oparta na równaniu Poiseuille'a	71
13.2. Metoda oparta na pomiarze przepuszczalności gazu	73
14. Stosowane metody analityczne	74
OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ	75
15. Właściwości transportowe membran w odniesieniu do wody	75
15.1. Wpływ parametrów formowania membran na przepuszczalność membran	75
15.2. Wpływ kierunku zmian ciśnienia i grubości membran na przepuszczalność membran	75

16. Wstępne badania właściwości separacyjnych membran	77
16.1. Wpływ parametrów formowania membran na selektywność membran	79
16.2. Wpływ ciśnienia i grubości membran na selektywność membran	79
17. Szczegółowe badania właściwości membran w układzie statycznym	84
17.1. Wpływ temperatury roztworu odlewniczego na selektywność membran	85
17.2. Wpływ grubości membran na ich właściwości	88
17.3. Charakterystyki eliminacyjne membran	94
17.4. Wpływ stężenia barwników na właściwości membran	98
18. Badania w układzie dynamicznym	106
18.1. Efektywność procesu ultrafiltracji w zależności od warunków hydraulicznych panujących w układzie	110
18.2. Wpływ czasu pracy membrany na efektywność procesu ultrafiltracji	113
18.3. Ultrafiltracyjne oczyszczanie wybranych ścieków farbiarskich	117
19. Struktura membran	119
19.1. Analiza zdjęć wykonanych za pomocą mikroskopu elektronowego	119
19.2. Promień porów i porowatość membran	124
19.2.1. Średni promień porów wyznaczony w oparciu o równanie Poiseuille'a	124
19.2.2. Średni promień porów wyznaczony na podstawie pomiarów przepuszczalności gazu	130
20. Struktura membran a ich właściwości	134
WNIOSKI	137
LITERATURA	139

SYMBOLE I OZNACZENIA STOSOWANE W PRACY

- a_i - promień cząsteczki substancji /i/, m
- A - współczynnik przepuszczalności czystej wody przez membranę, mol/Ns
- A_p - ułamek czynnej powierzchni membrany
- B_o - współczynnik geometryczny membrany, m^2
- C_i - stężenie składnika /i/ w roztworze, g/m^3 lub mol/m^3
- $\bar{C}_i$ - stężenie składnika /i/ w membranie, g/m^3 lub mol/m^3
- D_w - współczynnik samodyfuzji wody, m^2/s
- $\bar{D}_i$ - współczynnik dyfuzji składnika /i/ w membranie, m^2/s
- g - stosunek przepuszczalności hydraulicznej do przepuszczalności dyfuzyjnej
- I_w - współczynnik krotności wymiany, min^{-1}
- J_i - przepływ molowy składnika /i/ przez membranę, mol/m^2s
- J_v - przepływ objętościowy roztworu przez membranę, m^3/m^2d lub m^3/m^2s
- J_{vw} - przepływ objętościowy czystej wody przez membranę, m^3/m^2d lub m^3/m^2s
- k, k_1, k_2 - stałe
- K - współczynnik przepuszczalności gazu, m^2/s
- K_i - współczynnik podziału substancji /i/ przez membranę
- K_o - współczynnik przepuszczalności gazu Knudsen, m^2/s
- l - grubość membrany, m
- l_p - długość poru, m
- L_p - przepuszczalność hydrauliczna, m^3/Ns
- m - średni promień porów membrany wyznaczony na podstawie pomiarów przepuszczalności gazu, m
- m_m - masa membrany mokrej, g
- m_s - masa membrany suchej, g
- M_i - masa molowa substancji /i/, g/mol
- N - liczba Avogadro, mol^{-1}
- P - ciśnienie, MPa lub N/m^2
- $\bar{P}$ - średnie ciśnienie po obu stronach membrany, MPa lub N/m^2
- r - promień porów membrany, m
- r_p - średni promień porów membrany wyznaczony na podstawie równania Poiseuille'a przy uwzględnieniu współczynnika krętości porów, m

r_s	- skorygowany średni promień porów membrany, m
R	- uniwersalna stała gazowa, Nm/mol K
R_s	- współczynnik eliminacji substancji rozpuszczonej
S_m	- powierzchnia membrany, m^2
S_p	- powierzchnia przekroju poprzecznego porów, m^2
SR	- stopień rozdziału
t	- czas, s lub min lub d
T	- temperatura, K
v	- średnia prędkość cząsteczek gazu, m/s
V_i	- objętość substancji /i/, m^3
V_k	- objętość komory ultrafiltracyjnej, m^3
$\bar{V}_i$	- objętość molowa substancji /i/, m^3/mol
q	- współczynnik krętości porów
Q_i	- natężenie przepływu objętościowego substancji /i/ przez membranę, m^3/d lub m^3/s
Q_p	- wydajność pompy, m^3/min
x	- współrzędna długości, m
α	- współczynnik zateżnienia
Δ	- przyrost, różnica
δ	- stała
ϵ	- porowatość membrany /ogólna/
ϵ_f	- efektywna porowatość membrany
η_i	- lepkość dynamiczna substancji /i/, Ns/m^2
$\bar{\eta}_i$	- lepkość dynamiczna substancji /i/ w membranie, Ns/m^2
π	- ciśnienie osmotyczne, MPa lub N/m^2
ρ_i	- gęstość substancji /i/, g/m^3
σ	- współczynnik odbicia
ω	- dyfuzyjna przepuszczalność substancji rozpuszczonej, mol/Ns

Indeksy:

1	- po ciśnieniowej stronie membrany, w surowcu
2	- po bezciśnieniowej stronie membrany, w produkcie
b	- barwnik
g	- gaz
r	- roztwór
s	- substancja rozpuszczona
w	- woda

Skróty:

- b.d. - brak danych
- ChZT - chemiczne zapotrzebowanie tlenu
- DMA - dwumetyloacetamid
- DMF - dwumetyloformamid
- DMSO - dwumetylosulfotlenek
- GMC - graniczna masa cząsteczkowa
- m.cz. - masa cząsteczkowa
- MCp - największa masa cząsteczkowa substancji całkowicie przepuszczonej przez membranę
- PCW - polichlorek winylu
- OWO - ogólny węgiel organiczny

CEL PRACY

Celem pracy było sprawdzenie przydatności membran polisulfonowych do ultrafiltracyjnego odbarwiania i zateżniania wodnych roztworów barwników organicznych. Wymagało to:

- opracowania technologii syntezy membran,
- zbadania właściwości transportowych i separacyjnych membran w stosunku do roztworów barwników organicznych w zależności od parametrów formowania membran, stosowanego ciśnienia, stężenia roztworów, masy cząsteczkowej barwników, warunków hydraulicznych panujących w układzie i czasu pracy membrany.

Ponadto, w celu wyjaśnienia wpływu parametrów formowania membran na ich właściwości, należało określić strukturę membran za pomocą zdjęć mikroskopowych oraz wyznaczyć średni promień porów membran. Sprawdzenie praktycznej przydatności membran w procesie ultrafiltracyjnego odbarwiania ścieków wymagało przepuszczenia przez membrany wybranych ścieków farbiarskich.

STRESZCZENIE

W prezentowanej pracy opisano badania nad syntezą i właściwościami membran polisulfonowych prowadzone w celu sprawdzenia przydatności tych membran do ultrafiltracyjnego odbarwiania i zateżniania wodnych roztworów barwników organicznych.

Zbadano właściwości transportowe i separacyjne membran w stosunku do roztworów modelowych wybranych barwników organicznych w zależności od temperatury roztworu odlewniczego, czasu odparowania rozpuszczalnika i grubości membran. Przedyskutowano wpływ ciśnienia wywieranego na membranę i stężenia barwników w roztworze wodnym na selektywność i przepuszczalność membran. Sporządzono charakterystyki eliminacyjne membran, czyli zależności współczynnika eliminacji od masy cząsteczkowej barwników. Określono efektywność procesu ultrafiltracji w zależności od warunków hydraulicznych panujących w układzie i czasu pracy membrany.

Wyznaczono średni promień porów i porowatość badanych membran, a także zbadano strukturę membran za pomocą zdjęć mikroskopowych.

Przeprowadzono również rozpoznawcze badania w układzie ścieków rzeczywistych.

Stwierdzono, że membrany polisulfonowe mogą być wykorzystywane do odbarwiania i zateżniania wodnych roztworów barwników organicznych. Membrany te zdolne są do całkowitego zatrzymywania barwników azowych o masie cząsteczkowej ponad 800. Wykazano, że struktura i właściwości membran zależą od parametrów ich formowania, co pozwala na płynną regulację zarówno selektywności, jak i przepuszczalności. Udowodniono, że mechanizm separacji membranowej w badanym procesie można wyjaśnić na podstawie porowego modelu przepływu zgodnie z którym membrana pełni rolę "sita molekularnego". Stwierdzono, że prowadzenie procesu ultrafiltracji w warunkach dynamicznych zapewnia stałość współczynnika eliminacji i stały przepływ objętościowy niezależnie od czasu pracy membrany. Badania w układzie ścieków rzeczywistych wykazały, że membrany polisulfonowe nadają się do odbarwiania ścieków metodą ultrafiltracji.

WSTĘP

Dynamiczny rozwój gospodarczy wielu uprzemysłowionych krajów świata, w tym także Polski, doprowadził w konsekwencji do znacznego zubożenia i pogorszenia jakości dostępnych zasobów świeżej wody. Jednocześnie obserwuje się stały wzrost zapotrzebowania na wodę do celów komunalnych, przemysłowych i rolniczych.

Ochrona środowiska i rosnące wymagania w stosunku do nowych źródeł wody powodują, że sformułowanie zasad gospodarowania zasobami wodnymi jest sprawą bardzo pilną dla każdego kraju. Gospodarka wodna powinna uwzględniać czynniki społeczne, ekonomiczne i techniczne. Modyfikacja procesów przemysłowych w celu zmniejszenia zapotrzebowania na wodę wymaga szeregu lat badań i prób. Opracowanie ulepszonych metod produkcji w rolnictwie jest również propozycją długoterminową. Tradycyjne procesy odsalania wód morskich i zasolonych w celu uzyskania świeżej wody mogą być stosowane w ograniczonym zakresie ze względu na ich wysokie koszty. Wydaje się, że jedynym możliwym rozwiązaniem na najbliższy okres jest polityka ochrony i odnowy wód.

Konwencjonalne techniki oczyszczania wód i ścieków są nieekonomiczne i niewystarczające, aby można stosować recyrkulację oczyszczonej wody do celów komunalnych, przemysłowych i rolniczych. Trudności wiążą się ze zmiennym składem chemicznym i fizycznym, zwłaszcza ścieków przemysłowych, obecnością związków trudno rozkładalnych, koniecznością stosowania kosztownych urządzeń i dużej ilości dodatków chemicznych, powstawaniem dużych objętości osadów.

Oczyszczanie wody i ścieków dotyczy zasadniczo oddzielania typu: substancja rozpuszczona - rozpuszczalnik. W związku z tym procesy membranowe stanowią obiecującą możliwość jako technika oczyszczania wody i ścieków. Odnosi się to szczególnie do ultra- i hiperfiltracji, procesów polegających na oddzielaniu zawieszonych i rozpuszczonych składników przez membrany półprzepuszczalne pod wpływem ciśnienia. Metody te są godne uwagi, ponieważ są proste, wymagają mało energii, dają możliwość recyrkulacji czystej wody i pozwalają usuwać zanieczyszczenia w miejscu ich powstawania.

Do grupy ścieków przemysłowych sprawiających dotychczas duże kłopoty przy oczyszczaniu należą ścieki zawierające trudno rozkładalne barwniki. Ze względu na ujemny wpływ barwników na odbiornik wodny i ze względu na psychologiczne znaczenie zanieczyszczenia wód barwnikami konieczne jest odbarwianie tych ścieków zanim zostaną one odprowadzone do rzek, jezior, stawów. Trudności w wypracowaniu jednej ekonomicznej, efektywnej i prostej metody usuwania barwników są spowodowane szybkimi zmianami w technologii produkcji i wykorzystywaniu w procesie technologicznym różnych barwników. Konwencjonalne metody oczyszczania nie powodują całkowitego usunięcia barwy. Celowe zatem wydaje się opracowanie bardziej efektywnych metod oczyszczania tych ścieków, które umożliwiłyby nie tylko zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń, ale również odzysk czystej wody i surowców wykorzystywanych w procesach technologicznych. Możliwości takie stwarzają ciśnieniowe procesy membranowe, pozwalające na oddzielenie substancji rozpuszczonych w wodzie w oparciu o selektywne działanie membran półprzepuszczalnych. Zastosowanie ultra - i hiperfiltracji do oczyszczania niektórych rodzajów ścieków może pozwolić na recyrkulację i powtórne użycie nie tylko oczyszczonej wody, ale również zateżonego koncentratu.

Podstawowym czynnikiem decydującym o wyborze membrany do procesu ultra - lub hiperfiltracji jest jej zdolność do zatrzymywania cząsteczek substancji rozpuszczonej o określonej wielkości, a także intensywność przepuszczania rozpuszczalnika. Bierze się również pod uwagę mechaniczną wytrzymałość membran, jej stabilność chemiczną, odporność na wzrost temperatury i wpływ środowiska. Do najpopularniejszych obecnie należą membrany z octanu celulozy, ale mogą one pracować w bardzo ograniczonym zakresie - w temperaturach do 308 K [21] oraz w środowisku o odczynie od 3 do 7 pH [91]. Ostatnio obserwuje się wzrost zainteresowania nowym typem membrany, a mianowicie membranami polisulfonowymi. Membrany te są stabilne w zakresie odczynu od 1 do 13 pH, są odporne na utlenianie chlorem [91] i mogą pracować w temperaturach do 378 K [5]. Do tej pory membrany te w postaci niemodyfikowanej znalazły zastosowanie w separacji

związków o masie cząsteczkowej rzędu kilka tysięcy, gdyż nie udało się wytworzyć membran skutecznie zatrzymujących związki o masie cząsteczkowej poniżej 1000. Uznając, że membrany polisulfonowe są bardzo atrakcyjne ze względu na możliwość stosowania ich w prawie całym zakresie odczynu i w wysokich temperaturach, wybrano je do niniejszych badań.

1. BARWNIKI I METODY ICH UNIESZKODLIWIANIA

1.1. Ogólna charakterystyka barwników

Barwnikami nazywamy takie związki barwne, które przy odpowiednim zetknięciu z różnymi substancjami, jak włókna naturalne i sztuczne, papier, tworzywa sztuczne i inne materiały, wiążą się z nimi w sposób trwały, nadając im odpowiednie zabarwienie [44]. Barwniki, oprócz zdolności trwałego barwienia, muszą być odporne na działanie światła słonecznego, wody i innych czynników wynikających z użytkowania barwionych wyrobów.

Barwniki organiczne są zbudowane z pochodnych aromatycznych benzeny, naftalenu, antracenu i ze związków heterocyklicznych, które dysponują ruchliwymi, luźno związanymi z cząsteczką, elektronami π . Barwa tych związków jest związana z obecnością w cząsteczce barwnika podstawników zwanych chromoforami /grupy karbonylowe, nitrozowe, nitrowe, azowe/ i auksochromami /grupy aminowe, hydroksylowe, sulfonowe, karboksylowe/. Cząsteczki barwników zawierają również inne podstawniki nadające im specjalne własności, jak rozpuszczalność w wodzie, poprawę trwałości, rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych i mineralnych.

Obecnie istnieje około 3500 marek handlowych barwników, odpowiadających ponad 6000 indywidualnych związków chemicznych. Stosuje się dwa zasadnicze sposoby klasyfikacji barwników. Jeden z nich polega na ich usystematyzowaniu według ich budowy chemicznej /barwniki azowe, nitrozowe, antrachinowe, indygooidowe itp./. Taka klasyfikacja jest mało użyteczna dla tych, którzy stosują barwniki, gdyż w tej samej grupie umieszczone są barwniki różniące się własnościami i przeznaczeniem. Bardziej przydatna jest klasyfikacja techniczna uwzględniająca rozpuszczalność i chemiczne własności barwników.

Zgodnie z klasyfikacją techniczną barwniki dzieli się na szereg klas, z których najważniejsze to [93]:

1. Barwniki kwasowe - rozpuszczalne w wodzie sole kwasów organicznych, w wodnych roztworach dysocjują tworząc barwne aniony; barwią wełnę, włókna białkowe i poliamidowe.

2. Barwniki zasadowe - rozpuszczalne w wodzie sole zasad organicznych, w wodnych roztworach dysocjują tworząc barwne kationy; barwią włókna białkowe, poliamidowe, octanowe, poliestrowe, poliakrylonitrylowe.
3. Barwniki zaprawowe - rozpuszczalne w wodzie, zdolne do tworzenia kompleksów z metalami; barwią włókna celulozowe i białkowe.
4. Barwniki bezpośrednie - rozpuszczalne w wodzie sole organicznych kwasów sulfonowych, w wodnych roztworach dysocjują z utworzeniem barwnych anionów; barwią włókna celulozowe /bawełnę, len/, wełnę, jedwab naturalny i skórę.
5. Barwniki reaktywne - rozpuszczalne w wodzie sole organicznych kwasów i zasad zawierających aktywne atomy lub grupy, które podczas barwienia odrywają się, albo też zawierających aktywne wiązania; stosowane do barwienia włókien celulozowych, białkowych i niektórych włókien syntetycznych.
6. Barwniki kadziowe - nierozpuszczalne w wodzie, zdolne do redukcji z utworzeniem pochodnych rozpuszczalnych w środowisku zasadowym; stosowane przede wszystkim do barwienia włókien celulozowych.
7. Barwniki siarkowe - nierozpuszczalne w wodzie, zdolne do redukcji do pochodnych rozpuszczalnych w środowisku zasadowym; stosowane do barwienia włókien celulozowych.
8. Barwniki zawieszinowe - nierozpuszczalne w wodzie; barwią włókna octanowe i syntetyczne.

Dokładne informacje o barwnikach można znaleźć w specjalnych wykazach - niemieckim: "Farbstofftabellen" i angielsko-amerykańskim: "Colour Index".

1.2. Źródła barwników w ściekach przemysłowych

Ścieki przemysłowe, oprócz istotnych organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń, często zawierają barwniki - związki trudno biodegradowalne [93] i w znacznym stopniu pogarszające barwę ścieków. Podstawowym źródłem barwników w ściekach przemysłowych są następujące zakłady: wytwórnie barwników organicznych, zakłady przemysłu włókienniczego, fabryki papieru i zakłady przemysłu skórzanego. Ścieki, zawierające barwniki w mniejszych

ilościach, pochodzą również z fabryk tworzyw sztucznych, z zakładów przemysłu spożywczego, tłuszczowego, naftowego, poligraficznego, kosmetycznego, fotograficznego.

W skład ścieków z wytwórni barwników organicznych, oprócz pozostałości surowców i półproduktów /benzen, anilina, nitrozwiazki pierścieniowe/, kwasów /siarkowy, azotowy/ i innych substancji chemicznych wykorzystywanych w procesie produkcyjnym, wchodzi również pozostałości gotowych produktów, czyli barwników. Zawartość barwników w ściekach jest mała /na granicy stężenia technicznego/, mimo to właśnie zabarwienie jest charakterystycznym wskaźnikiem tych ścieków. Silne zabarwienie może być dla laika oznaką dużego zanieczyszczenia nawet wtedy, gdy ilość barwnika jest nieznaczna. Niektóre barwniki anilinowe jeszcze przy stężeniu około $0,04 \text{ g/m}^3$ są wyraźnie dostrzegalne [67].

Duże ilości silnie zabarwionych ścieków powstają w zakładach przemysłu włókienniczego. W zakładach przemysłu wełnianego ścieki pochodzące z barwienia surowca i drukowania tkanin stanowią około 30 % ogólnej ilości ścieków w tych zakładach [55]. Ścieki z farbiarni składają się z zużytych kąpielii z farbowania, utrwalania, prania i płukania. Ścieki te zawierają pozostałości stosowanych barwników w postaci roztworu rzeczywistego lub w postaci koloidalnej oraz pozostałości dodawanych związków chemicznych /kwas organiczne i nieorganiczne, alkalia, środki utleniające, redukujące, zwilżające, detergenty i sole/. Skład i stężenie ścieków pochodzących z procesów farbowania zależy od rodzaju stosowanego barwnika, metody barwienia /w kadzi lub w barwiarce pasmowej/, rodzaju włókna lub tkaniny, a także od ilości barwników pozostających w zużytych kąpielach /niektóre kąpiele stosuje się prawie do całkowitego wyczerpania barwników/. Przyjmuje się, że średni stopień wyczerpania barwników w procesie barwienia wynosi od 60 do 80 %. W zakładach przemysłu bawełnianego ilości stosowanych barwników wynoszą od 1 do 120 gramów na kilogram surowca, a zużycie wody waha się średnio od 30 do 55 dm^3 na kilogram surowca [38]. W procesie drukowania stosowane barwniki mają postać gęstej pasty, którą nanosi się na tkaninę w maszynach drukarskich. Powstające ścieki mają skład podobny do ścieków z farbiarni.

Ścieki z fabryki papieru, oprócz cieczy bielących, wypełniaczy, substancji służących do preparowania papieru, zawierają barwniki organiczne, głównie anilinowe i siarkowe. Ścieki zawierające barwniki powstają w procesie obróbki polegającym na dodawaniu wypełniaczy i barwników do wybielonego celulozowego materiału.

Ścieki z zakładów futrzarskich i garbarni zawierają barwniki pochodzące z procesu garbowania i płukania surowca. Stanowią one od 17 do 32,5 % ogólnej ilości ścieków wytwarzanych przez te zakłady [67] .

1.3. Wpływ barwników na środowisko wodne

Odprowadzenie ścieków zawierających barwniki do odbiornika wodnego powoduje mniej lub bardziej zauważalną zmianę barwy wody. Stopień zanieczyszczenia wydaje się z tego powodu większy niż jest w rzeczywistości.

Ścieki z wytwórni barwników pogarszają cechy wizualne wód odbiornika i zwracają na siebie uwagę obserwatora. Silne zabarwienie wód odbiornika ogranicza znacznie możliwość wykorzystania ich w gospodarstwach domowych i do celów przemysłowych.

Barwa wody spowodowana odprowadzeniem do odbiornika ścieków z farbiarni i drukarni tkanin ogranicza przepuszczalność światła, a zatem asymilację roślin wodnych, zdolność samooczyszczania się wód i pośrednio gospodarkę rybną.

Większość barwników wpływa szkodliwie na ryby /pośrednio lub bezpośrednio/. Działanie pośrednie polega na zabarwieniu wody oraz pogorszeniu warunków życia dla ryb i planktonu pokarmowego przez zmianę nasświetlenia, a także składu wody, do którego mikroorganizmy nie mogą się przystosować. Działanie bezpośrednie polega na trujących właściwościach pewnych barwników. Graniczne stężenia toksycznego działania barwników na ryby wynoszą przykładowo: błękit Victoria - 10 g/m^3 , fiolet metylowy 6B - 10 g/m^3 , barwniki indygooidowe - $15 + 25 \text{ g/m}^3$ [55] . Pewne barwniki anilinowe, występujące w wodzie nawet w małych stężeniach, mogą się akumulować w organizmach ryb i zabarwiać ich mięso. Znacznie bardziej szkodliwe są barwniki w stosunku do planktonu pokarmowego ryb. Niektóre barwniki /np. błękit metylenowy, czern węgl-

wa BT, zielen diamentowa B/ działają śmiertelnie na glony już przy stężeniu $0,1 + 1 \text{ g/m}^3$ [67] .

1.4. Metody oczyszczania ścieków zawierających barwniki i sposoby unieszkodliwiania barwników

Duża różnorodność stosowanych technologii produkcji jest przyczyną braku jednolitego podejścia do rozwiązania problemu oczyszczania ścieków zawierających barwniki. Ogólnie można wyróżnić cztery podstawowe kierunki [54] :

- stosowanie metod chemicznych,
- stosowanie metod fizycznych,
- stosowanie metod biologicznych,
- stosowanie kombinacji powyższych metod.

Do najczęściej wykorzystywanych procesów należą: chemiczne strącanie [28, 59, 89, 90] , osad czynny [25, 43, 54, 63, 89, 90] , chlorowanie [53, 59, 74, 75, 99] , ozonowanie [53, 59, 74, 75, 79] i adsorpcja na węglu aktywnym [43, 48, 59, 89] .

Chemiczne strącanie przeprowadza się solami żelaza lub glinu, ewentualnie w połączeniu z wapnem. Stosowane dawki koagulantów zależą od rodzaju ścieków i ich odczynu. Zwykle wahają się one od 300 do 5000 g/m^3 [16] . Ujemnymi cechami tej metody są znaczne ilości niezbędnych substancji chemicznych, wytrącanie ze ścieków dużych ilości osadów /stanowią one około 5 % ilości oczyszczonych ścieków [54]/i wzrost zasolenia. Pseudorozpuszczone barwniki adsorbują się na wytworzonych kłaczkach, natomiast barwniki rozpuszczone w procesie kłaczkowania nie są adsorbowane. Zastosowanie koagulacji za pomocą siarczanu glinu i wapna do usuwania barwników ze ścieków nie daje efektów, gdy występują w nich barwniki bezpośrednie i kadziowe, obserwuje się natomiast korzystny wpływ polielektrolitów kationowych, gdy ścieki zawierają barwniki dyspersyjne [55] . Koagulacja ścieków z wytwórni barwników za pomocą chlorku żelazowego, przy odczynie 6,5 pH, pozwala na zmniejszenie ChZT ścieków o 51,4 % i absorpcji w zakresie promieniowania widzialnego o 67,5 %. Zastosowanie osadu czynnego w połączeniu z koagulacją zwiększa efektywność oczyszczania: zmniejszenie ChZT wynosi 75,4 %, a absorpcji - 74,9 % [90] . Koagulacja wapnem /dawka 4500 g/m^3 / ścieków farbiarskich powoduje zmniejszenie ChZT ścieków o 62 %, a barwy o 81,5 %.

W wyniku koagulacji siarczanem glinu /dawka 600 g/m^3 / tych samych ścieków uzyskuje się zmniejszenie ChZT o 44 %, a barwy o 62,8 %. Wprowadzenie osadu czynnego po koagulacji powoduje zmniejszenie ChZT o 80 % i barwy o 87 %, w przypadku koagulacji siarczanem glinu oraz zmniejszenie ChZT o 86 % i barwy o 85 % dla koagulacji wapnem [89] . Ostatnio procesy koagulacji zostały skomplikowane na skutek stosowania w przemyśle włókienniczym coraz większej ilości syntetycznych detergentów obniżających napięcie powierzchniowe wody, a tym samym obniżających efekt procesu koagulacji.

Oczyszczanie biologiczne można stosować przy założeniu, że trucizny i substancje szkodliwe dla biocenozy są zawarte w ściekach tylko w ilościach nie wpływających niekorzystnie na prowadzony proces. Z badań wykonanych nad oczyszczaniem ścieków z farbiarni tkanin lnianych wynika, że wszystkie badane kąpiele farbiarskie są toksyczne [55] . Zaleca się wyrównywanie składu i ilości ścieków oraz wstępne oczyszczanie ścieków. Wadą biologicznego oczyszczania jest niestabilność w zakresie usuwania barwy. Efekty oczyszczania zależą głównie od stosowanych kąpeli farbiarskich. Na ogół w procesie osadu czynnego efekt usuwania barwy wynosi $0 + 20 \%$ [43, 54] . Potwierdzają to pomiary spektroskopowe w zakresie widzialnym promieniowania i w ultrafiolecie. Otrzymane widma wskazują na brak jakichkolwiek zmian w strukturze cząsteczek badanych barwników [54] . Natomiast wykorzystanie sorpcyjnych własności osadu czynnego pozwala na zwiększenie efektywności odbarwiania. Dla ścieków zawierających barwniki bezpośrednio i reaktywne uzyskano, przy stężeniu osadu $5600 + 7500 \text{ g/m}^3$ i czasie przetrzymania $2 + 2,5$ godziny, zmniejszenie barwy o $65 + 80 \%$ i ChZT o $30 + 50 \%$ [63] . Stwierdzono, że skuteczne odbarwianie ogranicza się do 4 godzin napowietrzania, a po tym czasie zostają wyczerpane zdolności sorpcyjne kłaczków osadu [55] .

Chlorowanie może być skuteczne tylko w odniesieniu do pewnych grup barwników, które chlor niszczy. Zastosowanie chloru wymaga każdorazowo doświadczeń w celu ustalenia niezbędnej dawki i czasu reakcji. Przy oczyszczaniu ścieków pochodzących z fabryki dywanów jest wymagana dawka chloru $30 + 50 \text{ g/m}^3$. Po procesie chlorowania jest konieczna neutralizacja ścieków, najczęściej dwusiarczanem sodu [99] . Chlorowanie kąpeli farbiarskich za-

wierających barwniki bezpośrednio jest nieskuteczne, natomiast prawie całkowite odbarwienie występuje, gdy w ściekach obecne są barwniki kwasowe i reaktywne [74].

Ostatnio coraz częściej wykorzystuje się również ozonowanie do usuwania barwy ścieków. Ozon reaguje energicznie z nienasyconymi związkami organicznymi powodując całkowite lub częściowe utlenienie cząsteczek barwników. Ozonowanie barwników azowych prowadzi do przekształcania ich w postać biologicznie rozkładalną. Badania Kosarewicza i in. [53] wykazały, że ozonowanie wstępnie oczyszczonych ścieków farbiarskich powoduje zmniejszenie barwy ścieków o 75 + 96 %.

Często wykorzystuje się do odbarwiania ścieków adsorpcję na węglu aktywnym. Zastosowanie węgla aktywnego jest na ogół niewłaściwe ze względu na to, że jego zdolność do wchłaniania barwników rozpuszczonych w wodzie jest za mała [105]. Barwniki bezpośrednio nie są w ogóle adsorbowane na węglu aktywnym [48]. Dużo lepsze efekty uzyskuje się stosując koagulację wapnem lub siarczanem glinu, a następnie adsorpcję na węglu aktywnym. W takim procesie zmniejszenie zawartości węgla organicznego w ściekach wynosi od 55 do 66 % [89].

Opracowano również szereg metod usuwania konkretnych grup barwników:

- barwniki anionowe mogą być usuwane w 95 + 100 % przy pomocy wodnego roztworu kationowego lub amfoterycznego polimeru [9],
- barwniki kationowe lub anionowe, lub ich mieszaninę usuwa się kontaktując je z aktywnym węglem drzewnym i odpowiednio przygotowanym nośnikiem, którym może być niejonowy syntetyczny polimer, materiał celulozowy lub nieorganiczny wypełniacz i środek zawierający azot amonowy [105],
- barwniki zawierające grupy $-SO_3H$ i $-COOH$ usuwa się stosując filtrację przez materiał celulozowy impregnowany zasadowymi polimerami /np. żywicami aminowymi/ i solami zawierającymi metale wielowartościowe $FeCl_3$, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ [101],
- barwniki kwasowe unieszkodliwia się, ale tylko w 30 %, w procesie koagulacji siarczanem glinu stosując dawki koagulantu wynoszące 25 + 37,5 g/m³ [73],
- barwniki kwasowo-chromowe i metachromowe są prawie całkowicie usuwane w procesie koagulacji kwasem siarkowym /dawka 300g/m³/

- i siarczanem żelazawym /dawka 800 g/m^3 / i następnie alkalizowania mlekiem wapiennym /dawka 500 g CaO/m^3 / [55] ,
- barwniki siarkowe unieszkodliwia się w procesie koagulacji siarczanem żelazawym /dawka 1900 g/m^3 / i mlekiem wapiennym [55],
 - barwniki zasadowe mogą być usuwane za pomocą aktywowanej krzemionki [1] ,
 - barwniki dyspersyjne usuwa się za pomocą wodnego roztworu formaldehydu. Cząsteczki formaldehydu wraz z zaadsorbowanymi barwnikami mają małą masę, małą zawartość wody i mogą być łatwo usuwane przez filtrację [20] ; dobre efekty uzyskuje się też stosując koagulację siarczanem glinu /dawka $25 + 37,5 \text{ g/m}^3$ / przy odczynie $5 + 9 \text{ pH}$ [73] ,
 - barwniki zawieszinowe skutecznie usuwa się za pomocą aktywowanej krzemionki i pylistego węgla aktywnego [97] .

Reasumując można stwierdzić, że problem odbarwiania ścieków przemysłowych nie został jeszcze całkowicie rozwiązany. Uwzględniając, że największe trudności w usuwaniu barwy występują, gdy w ściekach znajdują się barwniki bezpośrednie, w niniejszej pracy wybrano do badań między innymi barwniki tej klasy.

Ostatnio coraz częściej do oczyszczania ścieków, zwłaszcza z przemysłu włókienniczego, stosuje się ciśnieniowe procesy membranowe /ultrafiltracja i odwrócona osmoza/, które umożliwiają odzysk czystej wody i związków rozpuszczonych w ściekach /np. barwników/ oraz ponowne ich wykorzystanie w procesach technologicznych. Przykłady tego typu zastosowań przedstawiono w rozdziale 6.

2. PROCESY MEMBRANOWE

2.1. Budowa i klasyfikacja membran

Dokładna definicja pojęcia membrana jest praktycznie niemożliwa. Najczęściej za membranę uważa się taką strukturę, która w charakterystyczny sposób oddziałuje na przepływ jonów lub cząstek molekularnych pod wpływem różnic potencjału elektrycznego lub chemicznego, lub pod wpływem różnicy ciśnień [110] .

Ogólnie membrany można podzielić na:

1. biologiczne /naturalne/ - występujące w organizmach żywych,

2. sztuczne - otrzymywane w reakcjach polimeryzacji, polikondensacji lub przez chemiczną modyfikację materiału polimerycznego.

Powszechnie stosowany jest podział membran sztucznych na [102] :

1. homogenne - wytworzone z polimerów lub kopolimerów,
2. heterogenne - wytworzone z polimerów z dodatkiem innych materiałów.

W zależności od własności i związanych z tym zastosowań separacyjnych można wyróżnić membrany:

1. bez centrów aktywnych /obojętne/ - półprzepuszczalne, przepuszczające rozpuszczalnik, a zatrzymujące substancje rozpuszczone, stosowane w hiper- i ultrafiltracji,
2. z centrami aktywnymi /permselektywne/ - jonoselektywne, oddziaływujące na przepływ jonów, stosowane w procesach dyfuzyjnych.

Podstawowe materiały do produkcji membran hiper- i ultrafiltracyjnych to azotany, octany i estry celulozy, polioctan i polichlorek winylu, poliamidy, celofan, sulfonowane polietery aromatyczne, poliakrylany i szereg innych.

Biorąc pod uwagę typ budowy, można rozróżnić membrany [88]:

1. anizotropowe - asymetryczne, posiadające bardzo cienką separacyjną warstwę spoczywającą na porowatym, gąbczastym podłożu,
2. izotropowe - nie posiadające takiej warstwy.

Klasyfikując membrany według wielkości porów, można je podzielić na [78] :

1. makroporowate - o wielkości porów ponad $5\text{ }\mu\text{m}$,
2. mikroporowate - o strukturze koloidalnej i wielkości porów od 2 nm do $1\text{ }\mu\text{m}$,
3. dyfuzyjne - o strukturze molekularnej i wielkości porów poniżej 1 nm ; praktycznie są to nieporowate folie.

2.2. Ultrafiltracja i jej zastosowanie

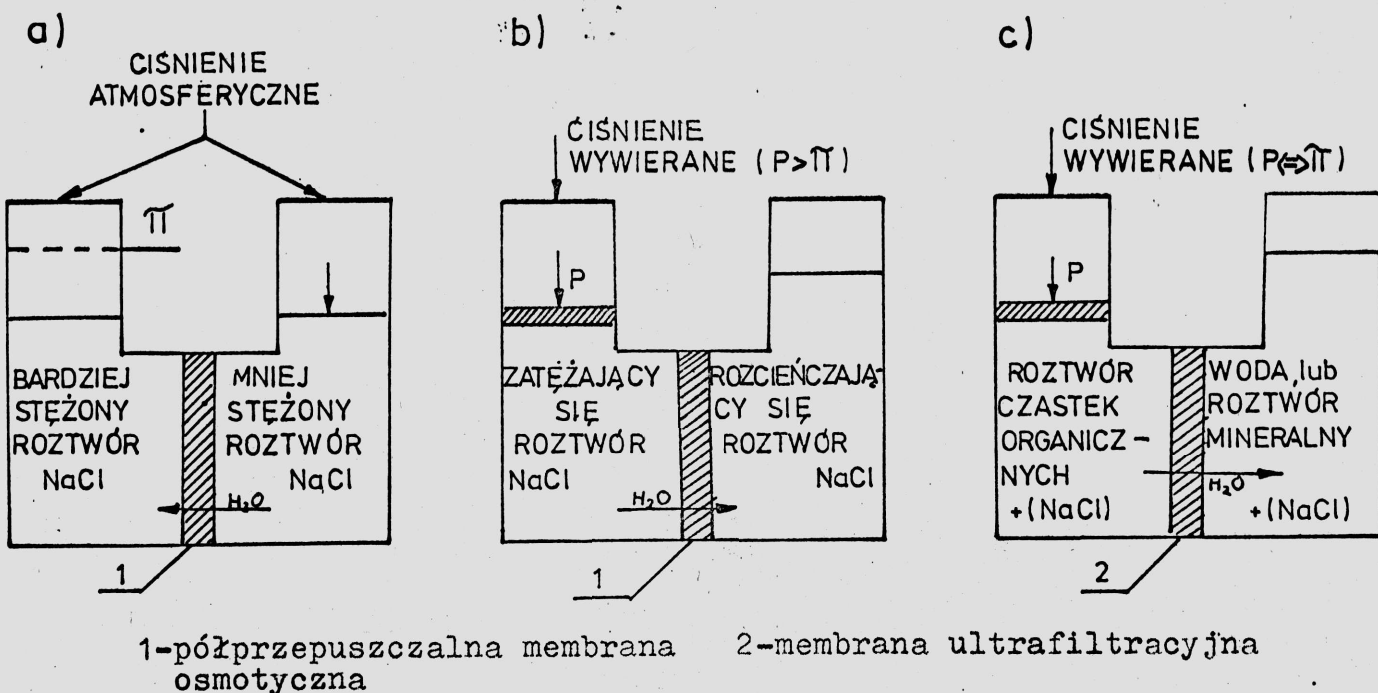
Właściwe zrozumienie istoty procesu ultrafiltracji wymaga zdefiniowania pojęć: osmoza i odwrócona osmoza.

Osmoza to proces transportu rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną /przepuszczalną dla cząstek rozpuszczalnika, a nieprzepuszczalną dla cząstek substancji rozpuszczonej/ wywo-

żany różnicą aktywności rozpuszczalnika w roztworach rozgraniczanych przez membranę. Jeżeli membrana oddziela roztwór od czystego rozpuszczalnika, to ciśnienie zewnętrzne P równoważące przepływ osmotyczny w takim układzie jest ciśnieniem osmotycznym π charakterystycznym dla danego roztworu. Zwiększenie ciśnienia powyżej wartości ciśnienia osmotycznego po stronie roztworu bardziej stężonego spowoduje przepływ rozpuszczalnika od fazy roztworu do fazy rozpuszczalnika, względnie przy dwóch roztworach od bardziej stężonego do bardziej rozcieńczonego, a więc w kierunku przeciwnym do naturalnie osmotycznego. To zjawisko nosi nazwę odwróconej osmozy lub hiperfiltracji.

Jeżeli w identycznym transporcie rozpuszczalnika z roztworu bardziej stężonego do roztworu o mniejszym stężeniu nie występuje przeciwcisnienie osmotyczne, to proces taki nosi nazwę ultrafiltracji. Separacja jest tu oparta na fizycznym odsiewaniu cząstek substancji rozpuszczonej i cząstek zawieszonych przez membranę. Porowatość membrany jest na tyle duża, że nie hamuje ona transportu takich soli jak chlorek sodowy.

Schemat transportu osmotycznego, odwróconej osmozy i ultrafiltracji pokazano na rys. 1 [102] .



Rys.1. Schemat ideowy zjawisk membranowych:
a/ normalny transport osmotyczny
b/ odwrócona osmoza
c/ ultrafiltracja

Stosowane w procesie ultrafiltracji ciśnienia wynoszą zazwyczaj od 0,07 do 0,7 MPa [76] . Masa cząsteczkowa zatrzymywanych związków jest większa od 1000 [76] , a najlepsze efekty uzyskuje się, gdy jest ona wyższa od 10000 [102] . Usuwane zanieczyszczenia mają wymiar od 0,0016 do 0,01 μm dla cząstek jonowych, i od 0,01 do 1 μm dla makrocząstek i cząstek koloidalnych [102] . Często przyjmuje się, że w procesie ultrafiltracji wielkość eliminowanych cząstek musi być przynajmniej dziesięć razy większa od średnicy cząstek wody [102] , chociaż niektórzy uważają, że wystarczy, gdy są one 2 + 3 razy większe od cząsteczek rozpuszczalnika [88] .

Największe możliwości praktycznego wykorzystania ultrafiltracji daje oczyszczanie ścieków przemysłowych. Rodzaje zanieczyszczeń, które mogą być usuwane przy pomocy membran ultrafiltracyjnych, przedstawiono w tabeli 1 [102] .

- Poza tym instalacje ultrafiltracyjne umożliwiają usuwanie:
- barwników [40] ze ścieków celulozowo-papierniczych [33] i włókienniczych [31] ,
 - związków azotowych ze ścieków pochodzących z fabryki trójnitrotoulenu [8] ,
 - serwatki ze ścieków przemysłu mleczarskiego [21] .

Tabela 1. Ultrafiltracyjne oczyszczanie ścieków [102]

Pochodzenie ścieków	Rodzaj zanieczyszczeń	Masa cząsteczkowa lub charakter
Związki organiczne po biodegradacji	bakterie	cząsteczkowy
Przemysł chemiczny lub petrochemiczny	polimery	ponad 1000
Przemysł spożywczy i mięsny	oleje, smary	emulsje
Inne przemysły spożywcze	wnętrznosci	organiczne
Przemysł celulozowo-papierniczy	białka	1000 + 10000
Przemysł celulozowo-papierniczy	ligniny	5000
Metalurgia po korekcie odczynu	Fe/OH ₂ , Fe/OH ₃	1000
Galwanotechnika po korekcie odczynu	wodorotlenki	koloidalny lub cząsteczkowy
		koloidalny lub cząsteczkowy

Inne zastosowania ultrafiltracji to:

- odzysk cennych substancji, np. produktów ubocznych z serwatki /cukier mleczny, białka, witaminy/, alkoholu poliwinylowego [96] i olejów z przemysłu chemicznego, żywic z przemysłu papierniczego [21] ,
- odzyskiwanie wody, np. przez usuwanie środków powierzchniowo czynnych ze ścieków pralniczych [7] ,
- przygotowanie wody, np. dla przemysłu farmaceutycznego przez usuwanie bakterii [21] .

2.3. Parametry ultrafiltracyjne rozdziału

Przy ocenie efektywności procesu ultrafiltracji bierze się pod uwagę następujące wskaźniki:

- współczynnik eliminacji substancji rozpuszczonej R_s ,
- stopień rozdziału SR ,
- współczynnik podziału substancji rozpuszczonej K_s ,
- przepływ objętościowy roztworu J_v ,
- przepływ molowy rozpuszczalnika /wody/ przez membranę J_w ,
- przepływ molowy substancji rozpuszczonej przez membranę J_s ,
- współczynnik przepuszczania czystej wody A /rozdział 2.4/.

WSPÓŁCZYNNIK ELIMINACJI SUBSTANCJI ROZPUSZCZONEJ R_s jest miarą półprzepuszczalności membrany. Określa w jakim stopniu membrana eliminuje substancję rozpuszczoną z roztworu zasilającego.

Oblicza się go ze wzoru:

$$R_s = \frac{C_{s1} - C_{s2}}{C_{s1}} \quad /1/$$

i wyraża często w procentach.

Stężenie produktu C_{s2} jest równe stosunkowi przepływu substancji rozpuszczonej J_s do całkowitego przepływu objętościowego J_v /praktycznie równemu przepływowi wody/ [110] :

$$C_{s2} = \frac{J_s}{J_v} \quad /2/$$

STOPIEŃ ROZDZIAŁU SR informuje o zmniejszeniu stężenia substancji rozpuszczonej po przejściu przez membranę i określany jest jako stosunek stężenia substancji rozpuszczonej w roztworze zasilającym do jej stężenia w produkcie:

$$SR = \frac{C_{s1}}{C_{s2}} = \frac{C_{s1} \cdot J_v}{J_s} \quad /3/$$

WSPÓŁCZYNNIK PODZIAŁU SUBSTANCJI ROZPUSZCZONEJ K_s jest to ilość moli substancji rozpuszczonej na 1 kg wody w fazie membrany do ilości moli substancji rozpuszczonej na 1 kg wody w fazie roztworu. Przy założeniu, że energiczne mieszanie eliminuje efekt warstewki granicznej [102] :

$$K_s = \frac{\bar{C}_s}{C_s} = \frac{\bar{C}_{s1}}{C_{s1}} = \frac{\bar{C}_{s2}}{C_{s2}} \quad /4/$$

PRZEPŁYW OBJĘTOŚCIOWY ROZTWORU J_v jest miarą intensywności procesu. Określa się go jako objętość przepuszczonego przez membranę roztworu na jednostkę powierzchni roboczej membrany i jednostkę czasu /najczęściej dobę/:

$$J_v = \frac{V_r}{t \cdot S_m} \quad /5/$$

Na ogół szybkość filtracji i współczynnik eliminacji substancji rozpuszczonej są do siebie odwrotnie proporcjonalne.

PRZEPŁYW MOŁOWY WODY J_w określa jaką ilość moli wody może przepuścić 1 m² powierzchni membrany w jednostce czasu:

$$J_w = \frac{Q_w \cdot \rho_w}{S_m \cdot M_w} \quad /6/$$

przy założeniu, że objętość wody jest równa objętości permeatu.

PRZEPŁYW MOŁOWY SUBSTANCJI ROZPUSZCZONEJ J_s określa jaką ilość substancji rozpuszczonej może przepuścić 1 m² powierzchni membrany w jednostce czasu:

$$J_s = \frac{Q_w \cdot C_{s1} (1 - R_s)}{S_m \cdot M_s} \quad /7/$$

2.4. Mechanizm transportu membranowego

Nie opracowano jeszcze jednolitego modelu transportu rozpuszczalnika /wody/ i substancji rozpuszczonej przez hiper- i ultrafiltracyjne membrany. Ze względu na złożoność mechanizmu

transportu membranowego i możliwość różnego podejścia teoretycznego do wzajemnych oddziaływań w układzie membrana - woda - substancja rozpuszczona, skonstruowano i opisano kilka modeli transportu, z których najważniejsze to:

1. model rozpuszczalno-dyfuzyjny [61] ,
2. model przepływu przez pory - model lepkościowy /porowy/ [60] ,
3. model Kimury i Sourirajana oparty na polaryzacji stężeniowej [47] ,
4. modele oparte na termodynamice procesów nieodwracalnych:
 - Kadema i Katchalsky'ego [45] ,
 - tarcia molekularnego Belforta [6] .

Model rozpuszczalno-dyfuzyjny zakłada niezależność przepływu poszczególnych składników przez membranę. Membrana ma charakter nieporowatej bariery dyfuzyjnej i każdy składnik roztworu, rozpuszczając się w niej, dyfunduje stosownie do różnicy ciśnień i stężeń [60, 65] . W modelu tym wyrażenie na przepływ wody ma postać [60, 69, 102] :

$$J_w = - \frac{\bar{D}_w \bar{C}_w \bar{V}_w (\Delta P - \Delta \pi)}{RTl} \quad /8/$$

a przepływ substancji rozpuszczonej określony jest wzorem [60, 69, 102] :

$$J_s = - \bar{D}_s \frac{\Delta \bar{C}_s}{l} = - \bar{D}_s K_s \frac{\Delta C_s}{l} \quad /9/$$

Założenia tego modelu wydają się słuszne w stosunku do membran hiperfiltracyjnych.

Lepkościowy model przepływu przez pory membrany zakłada zależność między przepływem rozpuszczalnika /wody/ i substancji rozpuszczonej. Przepływ odbywający się przez pory membrany zależy od porowatości membrany, a selektywność jest wynikiem różnic pomiędzy wymiarami cząsteczek substancji rozpuszczonej a wymiarami porów /efekt filtracji/. Całkowity przepływ objętościowy wody określony jest przez prawo Poiseuille'a, które spełnione jest dla laminarnego przepływu cieczy przez membranę oraz przy założeniu, że pory są identyczne, cylindryczne i prostopadłe do powierzchni membrany [29, 60] :

$$J_{vw} = \frac{\xi r^2 \Delta P}{8 \eta_w l} \quad /10/$$

Kimura i Sourirajan [47] założyli dyfuzyjny charakter przepływu. Wprowadzili oni dwa parametry charakteryzujące membranę oraz przepływ substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika, które można obliczyć na podstawie pomiarów natężenia przepływu przez membranę i stężenia roztworu zasilającego oraz permeatu:

- współczynnik transportu masy przez membranę $\frac{\bar{D}_s}{K_S l}$ /11/

- współczynnik przepuszczania czystej wody $A = \frac{J_w}{\Delta P}$ /12/

Dobrze pracujące membrany posiadają dużą wartość parametru A przy małej wartości parametru $\frac{\bar{D}_s}{K_S l}$ [110] .

W membranach rzeczywistych mechanizm przepływu jest pośredni między modelem dyfuzyjnym a lepkościowym. Belfort [6] sformułował model przepływu, który w ogólnym przypadku łączy przepływ dyfuzyjny i lepkościowy. Teoria Belforta opiera się na termodynamice procesów nieodwracalnych i stanowi kontynuację prac Kedema i Katchalsky'ego [45] , którzy wyprowadzili następujące równania transportu:

$$J_v = - L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad /13/$$

$$J_s = - \omega \Delta \pi + (1 - \sigma) J_v C_s \quad /14/$$

gdzie ω jest przepuszczalnością substancji rozpuszczonej przy zerowym przepływie objętościowym ($\omega = (J_s / \Delta \pi)_{J_v=0}$).

Współczynnik odbicia σ jest miarą półprzepuszczalności membrany w stosunku do substancji rozpuszczonej i w zależności od stopnia selektywności membrany może przyjmować wartości od zera, dla membran nieselektywnych, do jedności, dla idealnie selektywnych [102] . Belfort [6] , uwzględniając gradient ciśnienia i stężenia w membranie, przedstawił lokalne parametry transportu membranowego w postaci skomplikowanych funkcji współczynników podziału i współczynników tarcia. Zasadniczą cechą tego modelu jest zależność pomiędzy przepływem rozpuszczalnika /wody/ i substancji

rozpuszczonej. Przy pominięciu tego założenia model Belforta umożliwia otrzymanie równań określających współczynniki transportu dla modelu dyfuzyjnego.

3. METODY WYZNACZANIA PROMIENIA PORÓW MEMBRAN

3.1. Metody wyznaczania promienia porów membrany na podstawie porowego modelu przepływu

Metody wyznaczania średniego promienia porów na podstawie porowego modelu przepływu można podzielić na dwie grupy:

1. oparte na właściwościach transportowych membran

- uwzględniające przepuszczalność hydrauliczną

$$\left(L_p = \frac{J_{vw}}{\Delta P} \right) \text{ i porowatość membran,}$$

- uwzględniające przepuszczalność hydrauliczną i przepływ dyfuzyjny,

2. oparte na właściwościach separacyjnych membran w stosunku do związku o znanym promieniu cząsteczki

- zakładając turbulentny przepływ cieczy w porach,
- zakładając laminarny przepływ cieczy w porach.

Elford i Ferry [30], zakładając, że spełnione jest prawo Poiseuille'a dla laminarnego przepływu cieczy /wody/ przez membranę /rozdział 2.4, równanie /10// oraz przy założeniu, że lepkość wody w membranie jest równa lepkości wody poza membraną, otrzymali następujący wzór na średni promień porów membrany $/r_{EF}/$:

$$r_{EF} = \sqrt{\frac{8 J_{vw} \eta_w l}{\varepsilon \Delta P}} \quad /15/$$

Pappenheimer i in. [72] oraz KoefoediUssing [50] wykazali, że jakkolwiek powierzchnia i długość porów nie mogą być jednoznacznie określone, to stosunek ułamka czynnej powierzchni membrany do grubości membrany jest wielkością charakteryzującą membranę i może być określony z pomiarów dyfuzyjnych przy spełnieniu prawa Ficka. Otrzymali oni następujące równanie:

$$r_{PU} = \sqrt{\frac{8 J_{vw} \eta_w}{\Delta P (A_p/l)}} \quad /16/$$

gdzie r_{PU} - średni promień porów membrany Pappenheimera i Ussinga.

Równanie to bardziej odpowiada rzeczywistej membranie, gdyż nie zakłada prostoosiowości porów, braku "ślepych" porów itp.

Paganelli i Solomon [70] skorygowali równanie /16/ uwzględniając efekty tarcia przy wejściu do porów membrany:

$$r_{PS} = -a_w + \sqrt{2 a_w^2 + \frac{8 J_{vw} \eta_w}{\Delta P (A_p/l)}} \quad /17/$$

gdzie r_{PS} - średni promień porów membrany Paganelli'ego i Solomona.

Lakshminarayanaiah [62] wykazał, że równania /16/ i /17/ dają identyczne wartości promieni porów, jeśli obliczone wartości są większe od 0,6 nm.

Kolejną poprawkę wprowadzili Kedem i Katchalsky [45]. Uwzględniając, że przepływ przez membranę składa się z przepływu lepkościowego i dyfuzyjnego, otrzymali oni następujący wzór:

$$r_{KK} = \sqrt{\frac{8 \eta_w D_w \bar{V}_w}{RT} (g - 1)} \quad /18/$$

gdzie r_{KK} - średni promień porów membrany Kedema i Katchalsky'ego.

Parametr g jest stosunkiem przepuszczalności hydraulicznej do przepuszczalności dyfuzyjnej i wyraża się wzorem:

$$g = \frac{J_{vw}}{\Delta P \bar{V}_w \omega} \quad /19/$$

gdzie ω - dyfuzyjna przepuszczalność zdefiniowana przez Kedema i Katchalsky'ego /rozdział 2.4, równanie /14//.

Interesujące wydaje się wykazanie różnic pomiędzy równaniami /16/ a /18/ i /15/ a /16/.

Można udowodnić /na podstawie prawa Ficka i równania /14//, że:

$$\frac{A_p}{I} = \omega \frac{RT}{D_w} \quad /20/$$

Podstawiając równanie /20/ do równania /16/ otrzymuje się:

$$r_{PU} = \sqrt{\frac{8 J_{vw} \eta_w D_w}{\Delta P \omega RT}} = \sqrt{\frac{8 \eta_w D_w \bar{V}_w}{RT} g} \quad /21/$$

Jeśli $g \gg 1$, to $r_{PU} = r_{KK}$. Ponieważ g jest stosunkiem przepuszczalności hydraulicznej do dyfuzyjnej, więc jeśli $g > 1$, to transport przez membranę ma charakter lepkościowy i dyfuzyjny, a jeśli $g = 1$, to jest tylko transport dyfuzyjny - $r_{PU} = 0,36 \text{ nm}$ /dla pomiarów w temperaturze 298 K/ i $r_{KK} = 0$.

W równaniu /15/, jak już wcześniej wspomniano, nie uwzględniono lepkości wody w membranie, którą można wyliczyć ze wzoru Stokesa - Einsteina:

$$D_w \eta_w = \frac{kT}{6\pi a_w} = \bar{D}_w \bar{\eta}_w = \text{const} \text{ /przy stałej } T/ \quad /22/$$

Z drugiej strony można udowodnić /na podstawie prawa Ficka i przy uwzględnieniu, że współczynnik podziału wody przez membranę równy jest porowatości membrany [87] /, że:

$$\xi \bar{D}_w = A_p D_w \quad /23/$$

Na podstawie równań /22/ i /23/ uzyskuje się:

$$\bar{\eta}_w = \frac{\xi \eta_w}{(A_p/I)I} \quad /24/$$

Podstawienie w równaniu /15/ w miejsce η_w wyrażenia określającego $\bar{\eta}_w$ /równanie /24// prowadzi do następującej zależności:

$$r_{EF} = \sqrt{\frac{8 J_{vw} \eta_w}{\Delta P (A_p/I)I}} = r_{PU} \quad /25/$$

Formuła Pappenheimera - Ussinga wynika więc z uwzględnienia odpowiedniej lepkości cieczy, co ma duże znaczenie w przypadku membran gęstych /zwartych/ o bardzo małych porach.

Promień porów można określić również na podstawie eliminacji substancji rozpuszczonej o znanym promieniu cząsteczki. Zakłada się, że w przypadku cząsteczki o promieniu a , może ona wejść do poru o promieniu r pod warunkiem, że jej środek znajdzie się wewnątrz okręgu o promieniu $r - a$ [87]. Dla przepływu laminarnego promień porów membrany $/r_f/$ można przedstawić wzorem [87] :

$$r_f = \frac{a_s}{1 - (1 - R_s)^{1/2}} \quad /26/$$

a dla przepływu turbulentnego średni promień porów membrany $/r_d/$ wyraża się wzorem:

$$r_d = \frac{a_s}{1 - (1 - R_s)^{1/2}} \quad /27/$$

Sarbolouki i Miller [87] wyznaczyli średnie promienie porów membran z octanu celulozy /o porowatości od 0,12 do 0,56/ za pomocą równań /15/, /16/, /18/, /26/ i /27/. We wszystkich przypadkach obliczone wartości promieni były tego samego rzędu, przy czym różnice pomiędzy wartościami promieni r_{pu} , r_{KK} , r_{EF} były minimalne w przypadku, gdy przekraczały one 0,6 nm.

3.2. Metoda wyznaczania promienia porów membrany na podstawie pomiarów przepuszczalności gazu

Przepuszczalność gazu przy przepływie przez membranę wyraża się wzorem [41] :

$$K = RTJ_g / \frac{\partial P}{\partial x} \quad /28/$$

Zakładając liniowy gradient ciśnienia:

$$K = \frac{RTJ_g l}{\Delta P} \quad /29/$$

Z drugiej strony [19, 41, 109] :

$$K = K_o + \frac{B_o}{\eta_g} \bar{P} \quad /30/$$

Stwierdzono, że współczynniki K_0 i B_0 mogą być wyrażone następującymi równaniami prawdziwymi dla każdego ośrodka porowatego [19, 109] :

$$K_0 = \frac{4}{3} (\delta/k_1 q^2) \varepsilon \text{ mv} \quad /31/$$

$$B_0 = \varepsilon m^2/k_2 q^2 \quad /32/$$

gdzie δ/k_1 - stała wynosząca 0,8 dla wszystkich membran
 k_2 - stała wynosząca 2,5 dla wszystkich membran

Uwzględniając, że średnia prędkość cząsteczek gazu wynosi:

$$v = \left(\frac{8 RT}{\pi M_g} \right)^{1/2} \quad /33/$$

oraz wykorzystując równania /31/ i /32/ otrzymuje się następujący wzór na średni promień porów membrany:

$$m = \left(\frac{B_0}{K_0} \right) \left(\frac{16}{3} \right) \left(\frac{2 RT}{\pi M_g} \right)^{1/2} \quad /34/$$

Równanie /34/ pozwala na obliczenie średniego promienia porów membrany na podstawie zależności współczynnika przepuszczalności gazu od średniego ciśnienia na obu stronach membrany /równanie /30//. Wartość współczynnika K_0 uzyskuje się przez ekstrapolację otrzymanej linii prostej do wartości ciśnienia równej zero, a wartość współczynnika B_0 z zależności:

$$B_0 = \eta_g \cdot a \quad /35/$$

gdzie a - współczynnik kierunkowy ekstrapolowanej linii prostej wyrażony w odpowiednich jednostkach
 $/m^2/s \text{ MPa}/$

Wartości współczynników przepuszczalności gazu K niezbędne do sporządzenia zależności wyrażonej równaniem /30/ można obliczyć korzystając z równania /29/, znając wartości przepływów molowych gazu J_g przy danych różnicach ciśnień po obu stronach membrany.

Jak wykazały badania Yasudy i Tsai'ego [109] wartości średniego promienia porów uzyskiwane wyżej opisaną metodą nie zależą od rodzaju przepuszczanego gazu.

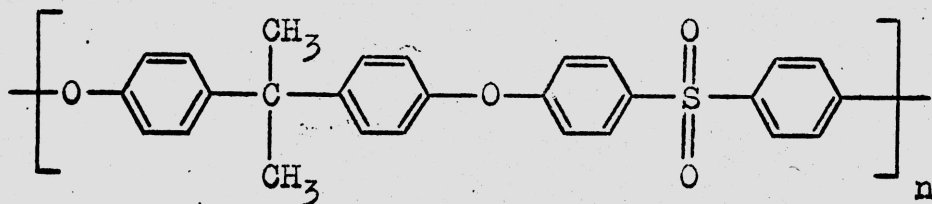
Przedstawiony sposób obliczania średniego promienia porów dotyczy systemu jednowarstwowego, a wiadomo że ze względu na małą mechaniczną wytrzymałość membran polimerowych w praktyce stosuje się układ membrana - porowate podłoże. Yasuda i Tsai [109] udowodnili, że nie ma żadnego wpływu porowatego podłoża na wyniki obliczeń, gdy wartości promienia porów suportu są dużo większe od wartości promienia porów membrany. Gdy rozmiary porów obu warstw są porównywalne, to obliczone średnie promienie porów mają wartość pośrednią pomiędzy wartościami promieni porów każdej z warstw. Rozumowanie to, wg Yasudy i Tsai'ego [109], odnosi się również do membran asymetrycznych, w których pory ultracienkiej powierzchniowej warstewki są z reguły dużo mniejsze od porów grubego gąbczastego podłoża. Wydaje się jednak, że w tym ostatnim przypadku obliczone wartości m mogą nieznacznie różnić się od rzeczywistych wartości promieni porów ultracienkiej warstewki, gdyż różnice pomiędzy wymiarami porów w obrębie membrany są mniejsze niż różnice pomiędzy wymiarami porów membrany i porowatego podłoża /suportu/.

Prezentowana metoda pozwala na uzyskanie wartości średniego promienia porów membrany bez konieczności wyznaczania jej porowatości i zakładania pewnej wartości współczynnika krętości porów tak, jak ma to miejsce we wszystkich modelach porowych. Z drugiej strony, znając porowatość membrany, można obliczyć współczynnik krętości porów z równania /32/ i udział "ślepych" porów w porowatości ogólnej.

4. MEMBRANY POLISULFONOWE

Pierwsze próby wykorzystania polisulfonu jako materiału membranotwórczego pojawiły się z początkiem lat siedemdziesiątych. W 1972 roku Baker [3] zastosował 14 % roztwór polisulfonu w mieszaninie acetonu i dwumetylosulfotlenku /DMSO/ do formowania płaskich membran na podłożu szklanym. W rok później Quentin [77] uzyskał płaskie membrany wylewane z roztworu zawierającego 3 + 13 % wagowych sulfonowanego polisulfonu rozpuszczonego w dwumetyloformamidzie /DMF/, jednakże ta metoda jest obecnie sporadycznie stosowana ze względu na uciążliwy proces sulfonowania. Membrany formuje się zwykle z polisulfonu rozpuszczonego

w odpowiednim rozpuszczalniku lub mieszaninie rozpuszczalników. Zalecanym polimerem jest aromatyczny polisulfon o strukturze



/36/

i o średniej masie cząsteczkowej 30000 + 36000.

Membrany polisulfonowe należą do grupy membran asymetrycznych i mogą być formowane w postaci płaskich błon, włókien kapilarnych lub jako warstwy separacyjne w modułach rurowych na podłożu porowatym. W zależności od potrzeb i stawianych wymagań mogą to być:

- 1/ membrany niemodyfikowane, tzn. wytworzone tylko z polisulfonu rozpuszczonego w odpowiednim rozpuszczalniku /lub rozpuszczalnikach/,
- 2/ membrany modyfikowane, tzn. złożone z ultracienkiej silnie usieciowanej warstwy powierzchniowej wspartej na porowatym podłożu polisulfonowym. Warstwę tę uzyskuje się:
 - a/ przez pokrycie polisulfonowej membrany odpowiednią powłoką /polietylenoaminową, polifuranową, poliamidową/,
 - b/ przez plazmową polimeryzację powierzchni polisulfonowego filmu na drodze wykładów elektrycznych w atmosferze odpowiedniego gazu /helu, argonu/ lub w obecności odpowiedniego monomeru.

Membrany polisulfonowe wypierają stopniowo stosowane dotychczas membrany z octanu celulozy, a to ze względu na doskonałe własności chemiczne i termiczne: mogą one pracować w zakresie od 0,5 do 13,5 pH [91] i w temperaturach do 363 K [33], a nawet i w 378 K [5]. Stąd też w ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania tym typem membran i próby wykorzystania ich do ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków, głównie przemysłu celulozowo-papierniczego [5, 91], a także do odsalania wody metodą odwróconej osmozy [2, 22, 27, 80, 83, 107, 108].

4.1. Membrany niemodyfikowane

Sposób wytwarzania membran polisulfonowych w module rurowym został opisany przez Koensta i Mitchella [51]. Wysuszony polimer

jest rozpuszczany w polarnym rozpuszczalniku organicznym, który powinien być tak dobrany, żeby rozpuszczał 30 + 70 % polisulfonu, a z resztą polimeru tworzył homogeniczną dyspersję. Zalecane rozpuszczalniki to: dwumetyloformamid, chlorek metylenu, butyrolakton. Mieszanie roztworu zawierającego 30 + 50 % wagowych polimeru odbywa się w temperaturze 293 + 313 K i trwa 24 + 192 godziny. Wylewanie membran odbywa się we wnętrzu porowatego modułu rurowego wykonanego z cząstek piasku, krzemionki lub pumeksu związanych żywicą fenolową. Rozprowadzanie roztworu odlewniczego po wewnętrznych ściankach modułu odbywa się za pośrednictwem rdzenia odlewniczego opuszczanego grawitacyjnie. Odlany film wystawia się na działanie powietrza przez 1 + 3 minuty, a następnie zanurza w kąpieli żelującej /woda, roztwór etanolu, acetonu lub chlorku sodu/ o temperaturze 279 + 298 K na 10 + 90 minut. Według powyższego sposobu można uzyskać membrany o grubości 120 + 500 μm i porowatości 20 + 60 %. Efekty pracy tych membran przedstawia tabela 2. Wynika z niej przede wszystkim, że membrany polisulfonowe są dobrymi separatorami w stosunku do związków wielkocząsteczkowych /barwniki/, natomiast w mniejszym stopniu zatrzymują małe cząsteczki /sole/. Ponadto zmniejszenie stężenia polimeru w roztworze odlewniczym powoduje istotny wzrost przepuszczalności membran.

Yasuda i Tsai [109] formowali płaskie niemodyfikowane membrany polisulfonowe na podłożu szklanym. Stosowali oni roztwór zawierający 14 + 20 % wagowych polisulfonu /P 3500 firmy Union Carbide/. Membrany wylewane były w atmosferze azotu w temperaturze pokojowej, a następnie, po odparowaniu rozpuszczalnika w ciągu 60 s, zanurzane do kąpieli wodnej o temperaturze 273 + 303 K. Porowatość otrzymanych w ten sposób membran wynosiła 70 + 80 %, a pozostałe charakteryzujące je wielkości przedstawiono w tabeli 3. Na podstawie tabeli można stwierdzić, że przepuszczalność i promień porów membran są tym większe, im grubsza jest membrana i im niższe jest stężenie polimeru, natomiast podwyższenie temperatury kąpieli żelującej powoduje zmniejszenie przepływu wody i zwiększenie średniego promienia porów. Zależności te można wytłumaczyć w oparciu o teorię fazowej separacji /rozdział 5/. Yasuda i Tsai [109] podają, że przepływ objętościowy wody przy ciśnieniu 3,5 MPa ustalał się

po 24 godzinach pracy membrany. Średni promień porów membran poddanych działaniu ciśnienia przez 24 godziny /tzw. membrany wpracowane/ był około 3 razy mniejszy od średniego promienia porów membran nie poddanych działaniu ciśnienia /tzw. membrany niewpracowane/.

Tabela 2. Charakterystyka membran polisulfonowych wylewanych w porowatym module rurowym [51]

Rodzaj testowa- nego roztworu	Wagowy procent polisulfonu %	Ciśnienie MPa	Przepływ m^3/m^2 d	Współczyn- nik elimi- nacji %
Roztwór barwni- ka anionowego	20	0,78	1,26	99
	25	0,78	1,05	98
	30	0,78	0,126	99
woda wodocią- gowa	27	0,65	4,2	13
Parametry odlewania membrany: rozpuszczalnik - DMF czas mieszania - 144 godziny temperatura mieszania - 298 K czas odparowania - 40 sekund skład kąpieli - woda destylowana czas żelowania - 30 minut początkowa grubość membrany - 500 μm grubość membrany po żelowaniu - 380 μm porowatość membrany - 40 %				

Tabela 3. Charakterystyka płaskich membran polisulfonowych [109]

Stężenie polisul- fonu % wag.	Temperatura kąpieli żelującej K	Grubość membrany μm	Średni promień porów membran niewpracowanych nm	Ustalony prze- pływ objętoś- ciowy wody przy 3,5 MPa, m^3/m^2 d
16	273	30	25	5,32
16	288	30	45	3,84
16	303	30	115	3,56
14	285	30	60	3,7
14	285	40	80	3,9
14	285	50	120	4,9
14	273	65	100	6,7
16	273	65	90	4,3
18	273	65	70	4,0

Płaskie membrany polisulfonowe o grubości 100 μm wytwarzane przez Sumitę i Kitano [95] z roztworu zawierającego 15 % wagowych polisulfonu rozpuszczonego w metylopyrolidonie zatrzymywały dekstran o masie cząsteczkowej 40000 w 15 %, a o masie cząsteczkowej 100000 w 91 % /przy ciśnieniu 0,3 MPa/.

Bansal [5] zastosował płaskie membrany polisulfonowe o promieniu porów $2,5 \div 10$ nm do oczyszczania ścieków z przemysłu celulozowo-papierniczego. Uzyskał on zmniejszenie przewodnictwa ścieków po przejściu przez membranę o 40 %, barwy - o 95 % i suchej pozostałości - o 85 %. Przepuszczalność tych membran, przy ciśnieniu $1,0 \div 2,5$ MPa, wynosiła $1,7 \div 2,8$ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$.

Zdjęcia mikroskopowe płaskich membran polisulfonowych wykonane przez Merina i Cheryana [68] wykazały, że pory w górnej warstwie membrany mają wymiary rzędu $1 \div 15$ nm i zajmują one $7 \div 12$ % powierzchni membrany.

Wytwarzaniem i badaniem płaskich, niemodyfikowanych membran polisulfonowych zajmowali się również Yamazaki [106] i Marze [66].

Cabasso i in. [19] oraz Klein i in. [49] formowali polisulfonowe włókna kapilarne z roztworu trójskładnikowego zawierającego polisulfon /P 1700 lub P 3500/, poliwinylpirolidon oraz dwumetyloacetamid /DMA/ lub DMF. Stosowali oni wyższe stężenie polimeru w roztworze odlewniczym /25 $\div$ 30 %/, niż w przypadku membran płaskich, co gwarantowało większą wytrzymałość włókien na działanie ciśnienia, natomiast kąpiel żelująca zawierała oprócz wody pewną ilość DMA. Struktura otrzymanych włókien zależała głównie od lepkości roztworu odlewniczego i składu kąpeli żelującej. Przepływ objętościowy wody przy ciśnieniu 0,04 MPa wynosił od 0,006 do 0,52 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$, porowatość - od 0,58 do 0,76, promień porów - od 33 do 48 nm, przy czym przepuszczalność włókien była tym większa, im większa była porowatość i promień porów.

Polisulfonowe włókna kapilarne o przepuszczalności $0,01 \div 0,3$ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$ przy ciśnieniu 0,1 MPa formował również Cross [26], przy czym roztwór odlewniczy zawierał 18,5 % wagowych polimeru. Ponadto tym typem włókien kapilarnych zajmowali się Ward i in. [100], Gaeta i Drioli [36], Lloyd [64] oraz Allgreeza i in. [2].

Na podstawie przedstawionej charakterystyki membran polisulfonowych można stwierdzić, że ich struktura i właściwości mogą się znacznie różnić /w zależności od składu roztworu odlewniczego i warunków formowania/.

4.2. Membrany modyfikowane

Wytwarzanie silnie usieciowanej, ultracienkiej warstwy na powierzchni filmu polisulfonowego ma na celu umożliwienie separacji związków mało- i średnicząsteczkowych, a także polepszenie eliminacji związków wielkocząsteczkowych.

Proces formowania membran pokrytych polimerycznymi powłokami polega na zanurzeniu gotowego filmu polisulfonowego w roztworze odpowiedniego związku tworzącego na jego powierzchni cienką warstwę o grubości $0,03 \pm 1,5$ nm.

Efekty pracy membran pokrytych polietylenoaminą przedstawiono w tabeli 4 [33]. Membrany zastosowano do oczyszczania ścieków papierniczo-celulozowych o temperaturze 333 K i odczynie 11,5 pH. Na podstawie danych z tabeli można stwierdzić, że membrany pokryte powłokami charakteryzują się wprawdzie lepszymi właściwościami separacyjnymi, ale gorszą przepuszczalnością niż membrany niepowleczone. Różnice te są tym wyraźniejsze, im grubsza jest powłoka. Wynika stąd konieczność doboru optymalnej grubości nanoszonej na film warstwy tak, aby zwiększeniu współczynnika eliminacji oddzielanej substancji towarzyszyło niezbyt duże zmniejszenie przepływu.

Tabela 4. Charakterystyka membran pokrytych polietylenoaminą [33]

Typ membran	Grubość powłoki nm	Ciśnienie MPa	Przepływ $m^3/m^2 d$	Eliminacja, %			
				Substancje barwne	Węgiel organiczny	Ciała stałe	Przewodnictwo
ABCOR HFP	0	0,31	0,083	88	70	46	3
ABCOR HFD	0	0,20	0,074	84	66	39	3
AB.HEP C-200	2,0	0,31	0,009	96	86	64	29
AB.HFD C-200	2,0	0,20	0,006	96	85	63	27
AB.HEP C-50	0,5	0,20	0,009	96	b.d.	b.d.	b.d.
AB.HEP C-10	0,1	0,31	0,048	92	b.d.	b.d.	b.d.

Polisulfonowymi membranami pokrytymi powłokami polietylenoaminowymi zajmowali się również Rozelle i in. [80] oraz Sanderson i Pienaar [83] .

Davis i in. [27] formowali polisulfonowe włókna kapilarne pokryte powłoką polifuranową zatrzymujące sole w 99 % przy przepływie permeatu wynoszącym $0,4 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ przy ciśnieniu 5,6 MPa.

Badania prowadzone przez Sano [84] umożliwiły opracowanie metody modyfikacji membran polisulfonowych polegającej na sieciowaniu powierzchniowej warstwy filmu polisulfonowego /o grubości do $1 \mu\text{m}$ / plazmą powstałą w czasie wyładowań elektrycznych w gazach. W zależności od rodzaju wyładowania proces prowadzony jest w stałym lub zmiennym polu elektrycznym o napięciu $0,5 + 50 \text{ kV}$ i mocy $5 + 2500 \text{ W}$ w atmosferze gazu szlachetnego lub obojętnego. Czas trwania procesu, który waha się od 1 do 120 minut, jest jednym z głównych czynników decydujących o właściwościach separacyjnych tych membran. Mogą one być stosowane zarówno w systemie ultrafiltracji /obróbka ścieków, zagęszczanie soków owocowych/, jak też odwróconej osmozy /do odsalania wody morskiej/. Ta ostatnia możliwość wynika z doskonałych zdolności eliminacji chlorku sodu niezależnie od temperatury i odczynu roztworu. Porównanie efektów pracy membrany modyfikowanej z warstwą usieciowaną oraz membrany bez warstwy usieciowanej przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Charakterystyka membran modyfikowanych plazmą [84] .

Rodzaj membrany	Ciśnienie MPa	Odczyn roztworu pH	Temperatura roztworu, K	Przepuszczalność wody, $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$	Eliminacja 0,55 % NaCl, %
mokra, bez warstwy usieciowanej	1,0	7	294	2,952	0
wysuszona, bez warstwy usieciowanej	5,0	7	294	0,159	0
z warstwą usieciowaną o grubości $0,8 \mu\text{m}$	5,0	1	294	0,167	95,8
	5,0	4	294	0,175	96,0
	5,0	7	294	0,170	96,3
	5,0	11	294	0,161	95,2
	5,0	14	294	0,166	94,4
	5,0	7	353	0,265	93,8

Yasuda [107] oraz Yasuda i Lamaze [108] przeprowadzili proces plazmowej polimeryzacji w obecności odpowiedniego monomeru /pirydyna, winylopirydyna/ w próżni. Uzyskali oni modyfikowane membrany polisulfonowe zdolne do zatrzymywania 1,2 % roztworu chlorku sodowego w 80 + 98 % przy przepływie permeatu wynoszącym $0,08 + 0,4 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ przy ciśnieniu 8,4 MPa. Membrany niemodyfikowane nie zatrzymywały w ogóle soli, a ich przepuszczalność przy ciśnieniu 8,4 MPa wynosiła $12 + 16 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$.

5. STRUKTURY MEMBRAN I MOŻLIWOŚCI ICH MODYFIKOWANIA

Kształtowanie się struktury membrany polimerycznej jest procesem bardzo złożonym i do tej pory nie w pełni wyjaśnionym. W procesie formowania membrany decydującą rolę odgrywa zarówno skład roztworu odlewniczego, jak i warunki wylewania. Jednakże membrany wytwarzane w pozornie identycznych warunkach mogą się znacznie różnić właściwościami [10]. Dlatego wydaje się, że zrozumienie mechanizmu formowania struktury membrany jest konieczne, aby można było optymalizować ich właściwości.

Próbie wyjaśnienia powstawania struktury membrany polimerycznej podjął Kesting [46]. Rozróżnia on dwie techniki formowania membran:

1. całkowitego odparowania rozpuszczalnika z warstwy wylanego filmu, co przy całkowitym rozpuszczeniu polimeru w pojedynczym rozpuszczalniku lub układzie rozpuszczalników o zbliżonym do niego powinowactwie, prowadzi do powstawania membrany posiadającej zdecydowaną przewagę obszarów krystalicznych nad amorficznymi; membrany tego typu charakteryzują się małą przepuszczalnością i dużą selektywnością,
2. częściowego odparowania rozpuszczalnika przed zanurzeniem wylanego filmu w nierozpuszczalniku, co prowadzi do powstania asymetrycznej porowatej membrany na drodze tzw. inwersji faz.

Z reguły w procesie ultrafiltracji zastosowanie mają membrany formowane drugą metodą, która polega na przekształcaniu homogenicznego roztworu polimeru w układ dwufazowy, tj. fazę stałą bogatą w polimer, tworzącą szkielet membrany i fazę ubogą w polimer, tworzącą pory membrany. Roztwór odlewniczy może składać się z polimeru rozpuszczonego w układzie rozpuszczalników

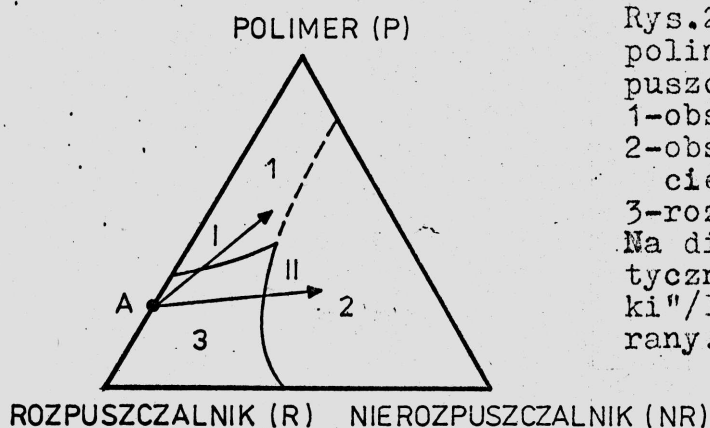
różniących się lotnością i powinowactwem chemicznym do rozpuszczalnego związku /rolę "słabszego" rozpuszczalnika może także pełnić nierozpuszczalnik/ lub z polimeru niecałkowicie rozpuszczonego w rozpuszczalniku /roztwór ma charakter homogenicznej dyspersji/. W pierwszym przypadku natychmiast po wylaniu roztworu odlewniczego rozpoczyna się proces odparowania lotnego rozpuszczalnika, szczególnie intensywny w powierzchniowej warstwie filmu. W wyniku tego mniej lotne i słabiej rozpuszczające składniki roztworu wydzielają się z niego w postaci kropelek przykrytych warstwą polimeru. W drugim przypadku fazowa separacja zachodzi w czasie odparowania rozpuszczalnika dzięki obecności w roztworze obszarów o większym i mniejszym stężeniu polimeru. Zdyspergowane w rozpuszczalniku cząstki polimeru stanowią zarodki kryształitów.

Zanurzenie wylanego filmu w nierozpuszczalniku powoduje wypłukiwanie rozpuszczalnika i zwiększenie oddziaływań między makrocząsteczkami polimeru, które się skłębiają i w rezultacie następuje wytrącanie polimeru. W czasie koagulacji ma miejsce zamiana rozpuszczalnika na nierozpuszczalnik, lepkość fazy bogatej w polimer zwiększa się, kłębki polimeru coraz bardziej zbliżają się do siebie i przy pewnym krytycznym stężeniu wytrącony polimer można uważać za ciało stałe a faza uboga w polimer /ciekła/ zostaje zamknięta między makrocząsteczkami [94] .

Badania prowadzone przez Bokhorsta i in. [10] wykazały, że w czasie koagulacji można zaobserwować proces powstawania cienkiej powierzchniowej warstewki tzw. "skórki" oraz proces tworzenia porowatej warstwy dolnej membrany. W związku z tym rozróżnili oni dwa typy fazowej separacji /rys. 2/:

- żelowanie /mikrokrystalizacja/ przy wysokim stężeniu polimeru,
- fazowa separacja ciecz - ciecz przy niskim i średnim stężeniu polimeru.

Ostatecznym czynnikiem decydującym o rodzaju fazowej separacji, a więc również o typie uformowanej struktury, jest lokalne stężenie polimeru w każdej warstwie wylanego filmu w momencie wytrącania /rys. 3/. Stężenie polimeru w górnej warstwie zwiększa się bardzo szybko na skutek odparowania rozpuszczalnika /przed zanurzeniem w kąpeli koagulującej/ i w związku z ubytkiem



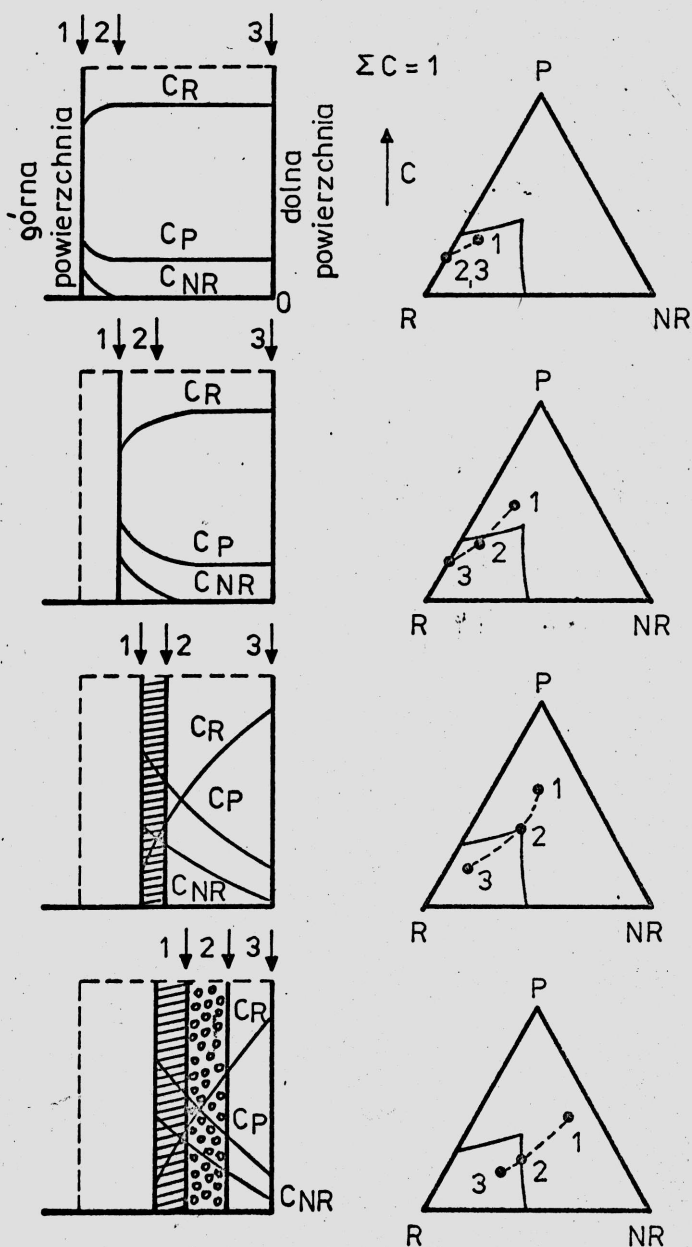
Rys.2. Diagram fazowy dla układu polimer-rozpuszczalnik-nierozpuszczalnik [10].

1-obszar żelowania

2-obszar fazowej separacji ciecz-ciecz

3-roztwór homogeniczny

Na diagramie zaznaczono schematycznie proces powstawania "skórki"/I/ i dolnej warstwy/II/ membrany. A-początkowy skład roztworu.



Rys.3a. $t=t_0$, moment zanurzenia wylanego filmu w kąpiel żelującej, przy czym założono częściowe odparowanie rozpuszczalnika i penetrację nierozpuszczalnika przed zanurzeniem.

Rys.3b. $t=t_1$, początek żelowania w najbardziej zewnętrznej górnej warstwie wylanego filmu.

Rys.3c. $t=t_2$, początek fazowej separacji ciecz-ciecz w warstwie poniżej "skórki" /punkt 2/.

Rys.3d. $t=t_3$, fazowa separacja ciecz-ciecz objęła połowę dolnej warstwy poniżej "skórki", warstwa filmu pomiędzy punktami 2 i 3 jest wciąż płynna.

Rys.3. Profile stężenia rozpuszczalnika $/C_R/$, polimeru $/C_P/$, nierozpuszczalnika $/C_{NR}/$ i przemiany fazowe w czasie kształtowania się struktury membrany polimerycznej $/t_0 < t_1 < t_2 < t_3/$ [10].

rozpuszczalnika w czasie zanurzania w nierozpuszczalniku /rys. 3a, b/. Zwiększanie stężenia polimeru przyspiesza proces żelowania, na który ma również wpływ przenikanie nierozpuszczalnika do wylanego filmu, początkowo z powietrza /gdy wylewanie odbywa się w atmosferze o pewnej wilgotności/, a później - z kąpieli koagulującej. Im wyższe jest stężenie polimeru w momencie powstawania zarodków krystalizacji, tym bardziej gęsta i zwarta jest powierzchniowa warstwa /rys. 3c/. Powstała w ten sposób "skórka" znacznie utrudnia dyfuzję rozpuszczalnika z głębszych warstw wylanego filmu, a także przenikanie nierozpuszczalnika do wnętrza filmu. W związku z tym fazowa separacja w warstwach poniżej "skórki" ma miejsce przy znacznie niższym stężeniu polimeru w porównaniu ze stężeniem w "skórcie" /rys. 3d/. W czasie fazowej separacji ciecz - ciecz pierwotnie homogeniczny roztwór polimeru dzieli się na dwie fazy. Powstają kuliste i stożkowe przestrzenie zawierające rozpuszczalnik i nierozpuszczalnik. Natomiast roztwór polimeru znajdujący się pomiędzy tymi przestrzeniami zwiększa swoje stężenie i w końcu krzepnie przez żelowanie. W ten sposób powstaje porowata warstwa dolna membrany.

Bokhorst i in. [10] połączyli właściwości membran z grubością i zwartością "skórki", przy czym "skórka" jest tym bardziej zwarta, im więcej zawiera mniejszych obszarów krystalicznych w stosunku do obszarów amorficznych. Według ich koncepcji przepuszczalność membrany jest tym mniejsza, im grubsza jest "skórka", a selektywność membrany jest tym większa, im bardziej zwarta jest "skórka".

Zgodnie z teorią fazowej separacji "skórka" jest tym grubsza, im mniejsze jest stężenie polimeru w momencie żelowania i im bardziej w stronę większych stężeń nierozpuszczalnika jest przesunięta fazowa separacja ciecz - ciecz. Natomiast "skórka" jest tym bardziej zwarta, im większe jest stężenie polimeru w momencie tworzenia się zarodków krystalizacji.

Struktura membrany polimerycznej zależy od składu roztworu odlewniczego oraz od warunków odparowania i koagulacji. Poniżej zostanie omówiony wpływ wybranych parametrów formowania membran, które będą istotne przy omawianiu wyników badań w części doświadczalnej niniejszej pracy.

Dla roztworów dwuskładnikowych /polimer - rozpuszczalnik/ duże znaczenie ma stężenie polimeru w roztworze. Większość badaczy [17, 18, 19, 39, 46, 94, 109] zgadza się z tym, że zwiększenie stężenia polimeru powoduje zmniejszenie średniego promienia porów membrany, zmniejszenie porowatości i w konsekwencji - zmniejszenie przepuszczalności i zwiększenie selektywności. Właściwości membran zależą od szybkości wytrącania polimeru w procesie koagulacji [109]. Zwiększenie stężenia polimeru /zwiększenie lepkości roztworu/ utrudnia wymywanie rozpuszczalnika z wylanego filmu i zmniejsza szybkość wnikania nierozpuszczalnika /wody/, co prowadzi do powstawania struktur bardziej zwartych i gęstych. Przy względnie małej lepkości roztworu odlewniczego wnikanie nierozpuszczalnika nie jest hamowane aż do momentu fazowej separacji [18], a to powoduje powstawanie membran o dużej porowatości.

Wydłużenie czasu odparowania rozpuszczalnika przed zanurzeniem w kąpeli koagulującej prowadzi do zwiększenia stężenia polimeru w górnej warstwie wylanego filmu, a więc spowoduje zmniejszenie średniego promienia porów w powierzchniowej warstwie, zmniejszenie przepuszczalności i zwiększenie selektywności membrany [39, 46]. Jeśli czas odparowania rozpuszczalnika jest bardzo długi, to szybkość wytrącania polimeru w momencie zanurzania w kąpeli żelującej jest mała, a powstałe membrany mają gęstą homogeniczną strukturę [39, 94].

Bardzo często stosowanym parametrem powodującym modyfikację struktury membrany jest temperatura kąpeli koagulującej. Według Kestinga [46], a także Yasudy i Tsai'ego [109], podwyższenie temperatury nierozpuszczalnika, w którym zanurzany jest wylany film, przyspiesza proces żelowania, a więc prowadzi do zwiększenia promienia porów, porowatości, przepuszczalności i pogorszenia właściwości separacyjnych membrany. Natomiast badania Bokhorsta i in. [10] wykazały, że podwyższenie temperatury kąpeli koagulującej utrudnia proces żelowania: żelowanie w górnej warstwie wylanego filmu nastąpi przy większym stężeniu polimeru, a fazowa separacja ciecz - ciecz będzie miała miejsce przy wyższej zawartości nierozpuszczalnika. Wynikiem tego będzie zwiększenie zarówno zwartości, jak i grubości "skórki", a więc

obniżenie przepuszczalności i podwyższenie selektywności membrany. Wydaje się, że istotną rolę odgrywa tu różnica pomiędzy temperaturą roztworu odlewniczego a temperaturą kąpieli koagulującej. Niestety, żaden z autorów nie podaje temperatury roztworu w momencie wylewania i możliwe jest, że stąd wynikają powyższe rozbieżności w interpretacji otrzymanych wyników.

Strukturę membrany można również modyfikować przez zmianę temperatury roztworu odlewniczego. Według Kunsta i Sourirajana [58] podwyższenie temperatury roztworu, a więc zmniejszenie lepkości roztworu, prowadzi do powstania membrany charakteryzującej się wyższą porowatością i lepszą przepuszczalnością niż membrana wykonana z roztworu o niższej temperaturze. Pageau i Sourirajan [71] zwracają uwagę, że różnica pomiędzy temperaturą roztworu a temperaturą środowiska odparowania lub temperaturą kąpieli koagulującej powinna być zawarta w granicach 20 ± 40 K, gdyż w takich warunkach zachodzi szybkie żelowanie.

Struktura membrany, a więc i jej właściwości zależą również od grubości membrany. Według Kestinga [46] dla membran o różnej grubości formowanych w identycznych warunkach grubość powierzchniowej warstwy jest zawsze jednakowa, natomiast zwiększenie grubości membrany powoduje zwiększenie jej porowatości. Badania Yasudy i Tsai'ego [109] wykazały, że w przypadku membran polisulfonowych, zwiększenie ich grubości powoduje zwiększenie średniego promienia porów, a także przepuszczalności. Jednakże większość badaczy [82] uważa, że przepuszczalność jest tym większa im cieńsza jest membrana, co jest oczywiste jeśli uwzględni się jedynie opory przepływu. Z kolei Kesting [46] zwraca uwagę na zjawisko deformowania /pękania/ struktury warstwy powierzchniowej membrany spowodowane przenikaniem rozpuszczalnika w postaci banieczek pary przez tę warstwę. W przypadku gdy stężenie rozpuszczalnika będzie wystarczająco duże, może dojść do ponownego rozpuszczenia "skórki" i powstania otwartych porów. Proces ten może mieć tym większe nasilenie, im grubsza jest membrana, ze względu na zgromadzenie większej ilości rozpuszczalnika w dolnej warstwie membrany.

6. WYKORZYSTANIE PROCESU ULTRAFILTRACJI W SEPARACJI BARWNIKÓW Z WODNYCH ROZTWORÓW I W OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW ZAWIERAJĄCYCH BARWNIKI

Ścieki zawierające barwniki, jak już wspomniano w rozdziale 1.4., są mało podatne na oczyszczanie metodami konwencjonalnymi. Celowe zatem wydaje się opracowanie bardziej efektywnych metod oczyszczania, które umożliwiłyby nie tylko zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń w tych ściekach, ale również odzysk czystej wody i surowców wykorzystywanych w procesach technologicznych. Możliwości takie stwarzają ciśnieniowe procesy membranowe, pozwalające na oddzielenie substancji rozpuszczonych w wodzie w oparciu o selektywne działanie membran półprzepuszczalnych.

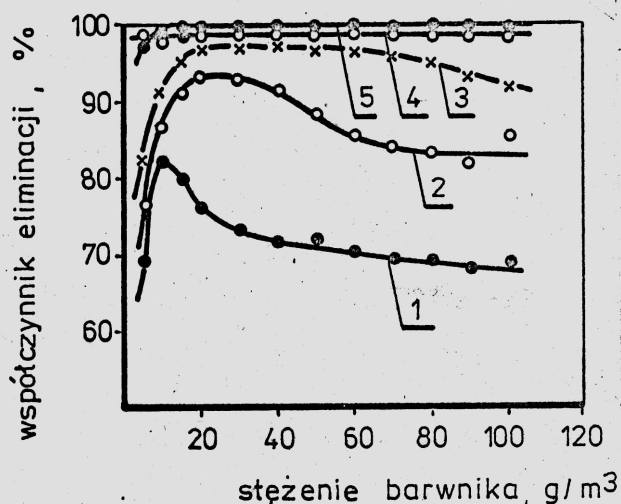
Laboratoryjne badania możliwości wykorzystania procesu ultrafiltracji do wydzielania barwników azowych z roztworów wodnych były prowadzone przez Kukushkinę i in. [57]. W badaniach zastosowano membrany z octanu celulozy o średnim promieniu porów 9,8 nm /dla membran nie poddanych działaniu ciśnienia/ i przepuszczalności w stosunku do wody destylowanej $2,9 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ przy ciśnieniu 0,5 MPa /po poddaniu membrany działaniu ciśnienia przez 4 godziny/. Wielkości przepływów objętościowych roztworów barwników nie podano. Stwierdzono, że współczynnik eliminacji jest tym większy, im większa jest liczba grup azowych w cząsteczce barwnika, a przy jednakowej liczbie tych grup - im większa jest masa cząsteczkowa barwnika /tabela 6/. Zaobserwowano również, że eliminacja zwiększa się wraz ze zwiększaniem temperatury roztworu barwnika, co tłumaczy się mniejszą zdolnością barwników do agregacji w podwyższonych temperaturach. Badania właściwości separacyjnych membran w zależności od stężenia barwników w roztworze wodnym wykazały, że współczynnik eliminacji początkowo rośnie, a następnie albo jest stały /rys. 4 krzywe 4, 5/ albo maleje /rys. 4 krzywe 1,2,3/. Zjawisko to można wytłumaczyć w oparciu o sorpcyjno-kapilarną hipotezę przepływu [65], zgodnie z którą na powierzchni membrany tworzy się warstewka czystego rozpuszczalnika. Przy małych stężeniach barwnika w roztworze warstwa wody jest silnie związana z powierzchnią membrany i dyfuzyjne przenikanie cząsteczek

barwnika jest małe w porównaniu z kapilarnym przepływem wody pod wpływem gradientu ciśnienia /dotyczy to przypadku, gdy wymiary cząsteczek barwników są porównywalne lub mniejsze od wymiarów porów membrany/.

Tabela 6. Właściwości separacyjne membran z octanu celulozy w stosunku do barwników azowych [57]

Barwnik	Masa cząsteczkowa barwnika	Współczynnik eliminacji, % ¹	
		Temperatura roztworu barwnika, K	
		343	293
Czerwień chromowa C /monoazowy/	416,3	60,5	69,8
Błękit kwasowy 2R /monoazowy/	695,6	75,6	78,0
Czerń chromowa O /disazowy/	596,5	91,3	95,5
Czerwień kwasowa 2Z /disazowy/	883,0	97,5	98,2
Czerń bezpośrednia /trisazowy/	781,7	99,8	99,8

¹ - Pomiary wykonano przy ciśnieniu 0,5 MPa dla roztworów barwników o stężeniu 100 g/m³.



Rys.4. Zależność współczynnika eliminacji od stężenia roztworu barwnika dla barwników azowych [57].

1-czerwień chromowa
2-błękit kwasowy
3-czerń chromowa
4-czerwień kwasowa
5-czerń bezpośrednia

Ciśnienie - 0,5 MPa, temperatura roztworu barwnika - 293 K.

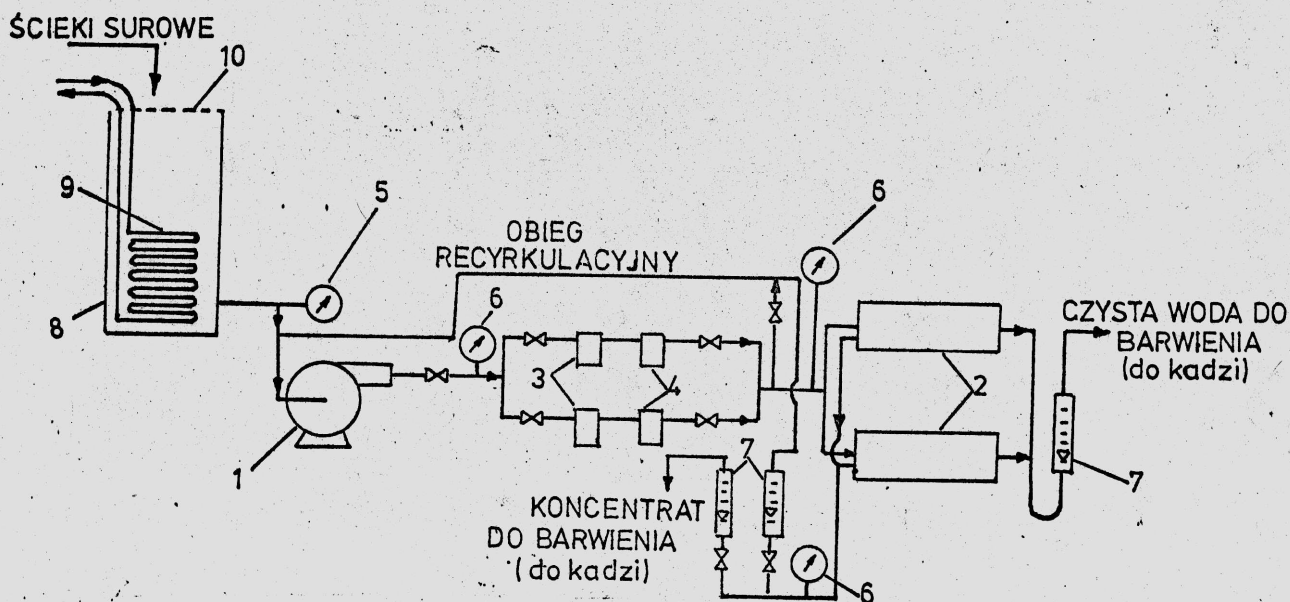
Zwiększenie stężenia barwnika powoduje zmniejszenie grubości warstwy wody przy powierzchni membrany i zwiększenie ilości porów dostępnych dla przenikania cząsteczek barwników. W przypadku gdy rozmiary cząsteczek barwników są dużo większe od wymiarów porów, barwniki te są prawie całkowicie zatrzymywane przez membranę /rys. 4 krzywe 5,4/.

Žuk i in. [111] zastosowali poliakrylonitrylowe włókna kapilarne do wydzielania barwników z roztworów wodnych metodą ultrafiltracji. Stwierdzili oni, podobnie jak Kukushkina i in. [57], że współczynnik eliminacji barwników zależy od ich masy cząsteczkowej i liczby grup azowych w cząsteczce barwnika. Uzyskali oni następujące wartości współczynników eliminacji: dla oranżu bezpośredniego /m.cz. 712/ - $96 \pm 99\%$, dla brunatu bezpośredniego /m.cz. 584/ - $90 \pm 98\%$, dla zieleni kwasowej /m.cz. 578/ - $50 \pm 90\%$. Przepuszczalność włókien w stosunku do roztworów barwników o stężeniu $500 \pm 1000 \text{ g/m}^3$ wynosiła przy ciśnieniu 0,1 MPa od 0,17 do 0,27 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$. Zaobserwowali oni również, że zwiększenie stężenia barwnika powyżej 500 g/m^3 powoduje najpierw zmniejszenie, a następnie zwiększenie eliminacji /przy stężeniu rzędu kilka tysięcy g/m^3 /, co wskazuje, że przy bardzo dużych stężeniach zdolność barwników do agregacji wyraźnie zwiększa się.

Ciśnieniowe procesy membranowe stwarzają możliwości tworzenia zamkniętych obiegów wody, przede wszystkim w zakładach przemysłu włókienniczego. Zastosowanie ultra- i hiperfiltracji do oczyszczania niektórych rodzajów ścieków włókienniczych może pozwolić na recyrkulację i powtórne użycie nie tylko oczyszczonej wody /gorącej lub zimnej/, ale również zatężonego koncentratu. Intensywne badania w tej dziedzinie prowadzone są głównie w Stanach Zjednoczonych [11 - 15, 23, 31, 32, 34, 35, 38] a także w Polsce [56, 98].

Schemat instalacji pilotowej do ultrafiltracyjnego oczyszczania i recyrkulacji ścieków farbiarskich pochodzących z procesów barwienia, płukania i prania przedstawiono na rys. 5 [11, 12, 31].

Instalacja ta została wybudowana na terenie zakładu włókienniczego w La France w Południowej Karolinie. Zakład ten produkuje



1. pompa
2. moduły membranowe
3. filtry / $d=25\text{ }\mu\text{m}$ /
4. filtry / $d=1\text{ }\mu\text{m}$ /
5. czujnik temperatury
6. manometr
7. rotametr
8. zbiornik / $V=0,24\text{ m}^3$ /
9. chłodnica
10. sita / $d=0,06\text{ cm}$ /

Rys.5. Schemat pilotowej instalacji ultrafiltracyjnej w La France [11,12,31].

20 tysięcy metrów tkanin /bawełna, sztuczny jedwab/ i zużywa około 9 tysięcy m^3 wody dziennie. Główne barwniki wykorzystywane do barwienia to barwniki metalokompleksowe, bezpośrednie, kwasowe i zawieszinowe. Charakterystykę i efekty pracy zastosowanych modułów membranowych przedstawiono w tabeli 7. Badania amerykańskie wykazały możliwość odzysku $75 \div 90\%$ wody zużywanej przez zakład i $10 \div 20\%$ stosowanych barwników, jak również możliwość ponownego zastosowania uzyskanych koncentratów w procesach barwienia, a czystej wody do płukania lub prania.

Podobna instalacja pilotowa do hiperfiltracyjnego oczyszczania ścieków farbiarskich została wybudowana w Clemson [32]. Zastosowanie membran dynamicznie formowanych o przepuszczalności $0,28\text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ przy ciśnieniu 5,5 MPa pozwoliło na zmniejszenie

Tabela 7. Charakterystyka modułów membranowych zastosowanych w instalacji pilotowej /La France/ [31]

Charakterystyka	Rodzaj modułu membranowego		
	U.O.P. Roga 4100	Westinghouse 4 - 291	Du Pont B-9 /7725/
Dane ogólne:			
konfiguracja	spiralna	rurowa	włókna kapilarne
materiał membranowy	octan celulozy	octan celulozy	poliamid
powierzchnia, m ²	17,6	0,83	162
Parametry pracy:			
ciśnienie, MPa	2,6	1,95	2,3
temperatura, K	288 ÷ 298	285 ÷ 308	285 ÷ 305
odczyn pH	5,8 ÷ 7,2	5,2 ÷ 8,0	6,2 ÷ 8,3
czas pracy, h	605	1059	810
Wyniki pracy:			
przepływ objętościowy, m ³ /m ² d	0,624	0,432	0,096
Współczynniki eliminacji, %:			
przewodnictwo właściwe	95	87	92
ChZT	96	71,7	96,7
barwa	99,3	99,7	99,2

barwy ścieków o 99 %, przewodnictwa - o 75 %, substancji rozpuszczonych - o 80 %, OWO - o 90 % i ChZT - o 92 %.

Najnowsze badania amerykańskie [14] prowadzone w skali technicznej /w oparciu o wyniki testów w instalacji pilotowej La France/ wykazały możliwość odzysku 88 + 96 % wody zużywanej podczas prania i płukania, 75 % stosowanych środków pomocniczych i 67 % zużywanych barwników. Instalację hiperfiltracyjną z membranami dynamicznie formowanymi zastosowano do oczyszczania ścieków pochodzących z procesów barwienia bawełny, włókien poliestrowych i poliakrylowych barwnikami bezpośrednimi, zawiesinowymi, kadziowymi, zasadowymi i reaktywnymi. Przepuszcza-

ność membran przy ciśnieniu 8,5 MPa wynosiła $1,75 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$. Uzyskano zmniejszenie barwy ścieków o $95 \div 97 \%$, przy czym temperatura oczyszczanych ścieków dochodziła do 358 K.

W Polsce prowadzone są prace nad oczyszczaniem stężonych ścieków popłucznych z procesu barwienia przy użyciu modułów spiralnych z poliamidu [56]. Wybudowana hiperfiltracyjna instalacja pilotowa umożliwiła zateżnianie ścieków pochodzących z barwienia barwnikami siarkowymi, reaktywnymi i kadziowymi do około $10 + 20\%$ objętości początkowej przy ciśnieniach 3 i 7 MPa. Uzyskano zmniejszenie barwy ścieków o $99 + 100 \%$, obniżenie przewodnictwa o $87,5 + 93,5 \%$ i OWO - o $90 + 95 \%$ /dla ścieków pochodzących z barwienia barwnikami reaktywnymi/. Próbné wybarwienia z wykorzystaniem koncentratów po ich wzmocnieniu barwnikami i środkami pomocniczymi wypadły pozytywnie w przypadku oczyszczania ścieków pochodzących z barwienia barwnikami siarkowymi i reaktywnymi.

Reasumując można stwierdzić, że zastosowanie ciśnieniowych procesów membranowych /ultra- i hiperfiltracji/ do oczyszczania ścieków zawierających barwniki pozwala w zasadzie na całkowite usunięcie barwy tych ścieków, a także stwarza możliwość tworzenia zamkniętych obiegów wody w niektórych wydziałach zakładów włókienniczych, co daje następujące korzyści:

- zmniejszenie ilości ścieków z zakładu,
- zmniejszenie zużycia wody,
- zmniejszenie zużycia barwników i środków pomocniczych, a więc obniżenie kosztów produkcji,
- możliwość odzysku ciepłej wody, a więc zmniejszenie zużycia energii,
- obniżenie ładunku zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych z zakładu, a zwłaszcza obniżenie stężenia barwników trudno usuwalnych metodami konwencjonalnymi.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

7. PROGRAM BADAŃ

Celem pracy było zbadanie możliwości wytworzenia membran polisulfonowych o stosunkowo dużej przepuszczalności hydraulicznej i dobrych właściwościach separacyjnych w stosunku do barwników oraz sprawdzenie przydatności otrzymanych membran w procesie usuwania barwników ze ścieków metodą ultrafiltracji.

Program badań objął następujące prace:

1. Badania nad syntezą membran polisulfonowych - zaprojektowanie stanowiska do wylewania membran, wybór składu roztworu odlewniczego, określenie parametrów formowania membran.
2. Wybór najczęściej stosowanych w przemyśle barwników organicznych.
3. Zbadanie właściwości transportowych membran w stosunku do wody destylowanej.
4. Wstępną ocenę właściwości membran w stosunku do roztworów jednego z barwników i wybór membran o optymalnych właściwościach do dalszych badań.
5. Zbadanie selektywności i przepuszczalności membran w stosunku do roztworów modelowych barwników w warunkach statycznych w zależności od parametrów formowania membran, stężenia i masy cząsteczkowej barwników oraz od ciśnienia wywieranego na membranę.
6. Zaprojektowanie instalacji do badań w warunkach dynamicznych i zbadanie efektywności procesu ultrafiltracji w zależności od warunków hydraulicznych panujących w układzie i czasu pracy membrany.
7. Określenie struktury membran - wyznaczenie średniego promienia porów i porowatości, przeprowadzenie analizy zdjęć mikroskopowych membran, wyjaśnienie wpływu parametrów formowania membran na ich strukturę.
8. Wyjaśnienie, na podstawie przeprowadzonych badań, mechanizmu separacji membranowej w badanym procesie.
9. Sprawdzenie praktycznej przydatności membran do ultrafiltracyjnego odbarwiania ścieków w układzie ścieków rzeczywistych.

8. TECHNIKA OTRZYMYWANIA MEMBRAN

Głównym czynnikiem, który spowodował wybór do niniejszych badań membran polisulfonowych, nie stosowanych dotąd na szerszą skalę w procesach ultrafiltracyjnych, są doskonałe własności fizykochemiczne tych membran. Membrany te są stabilne w prawie całym zakresie odczynu, są odporne na utlenianie chlorem [91] i mogą pracować w temperaturach do 378 K [5], a więc są znacznie mniej podatne na wpływy środowiska, niż znane i powszechnie stosowane membrany z octanu celulozy. Jednocześnie, zgodnie z danymi literaturowymi [51, 109] charakteryzują się doskonałą przepuszczalnością hydrauliczną i dobrymi zdolnościami separacyjnymi w stosunku do związków wielkocząsteczkowych.

Skład roztworu odlewniczego i sposób wytwarzania membran decydują o właściwościach transportowych i separacyjnych membran. Dobierając parametry formowania membran opierano się przede wszystkim na zaleceniach podanych przez Koensta i Mitchella [51], a także na wynikach badań Yasudy i Tsai'ego [109] oraz Winnickiego i in. [103].

8.1. Przygotowanie roztworu odlewniczego

Roztwór do wytwarzania membran sporządzano z aromatycznego polisulfonu P3500 firmy Union Carbide, stosując jako rozpuszczalnik dwumetyloformamid /DMF/. Polimer poddawano wcześniej suszeniu w temperaturze 423 K przez 24 godziny, w celu usunięcia zasorbowanej wody /zgodnie z zaleceniem Koensta i Mitchella [51] polisulfon powinien zawierać mniej niż 0,15 % wagowych wilgoci/.

Według danych literaturowych [51, 84, 109] najczęściej stosuje się stężenie polisulfonu w roztworze odlewniczym w granicach od 5 do 30 % wagowych. Jednakże badania Winnickiego i in. [103] wykazały, że przy stężeniu powyżej 20 % wagowych właściwości transportowe membran znacznie się pogarszają, natomiast sporządzenie płaskich membran z roztworu o stężeniu poniżej 12 % wagowych okazało się praktycznie niemożliwe ze względu na zbyt małą lepkość roztworu. W związku z tym sporządzano roztwór o stężeniu 15 % wagowych polimeru, dodając do odmierzanej ilości DMF, przy intensywnym mieszaniu, odważoną ilość wysuszonego polisulfonu. Mieszanie roztworu prowadzono w temperaturze 288 K przez 96 godzin.

8.2. Formowanie membran

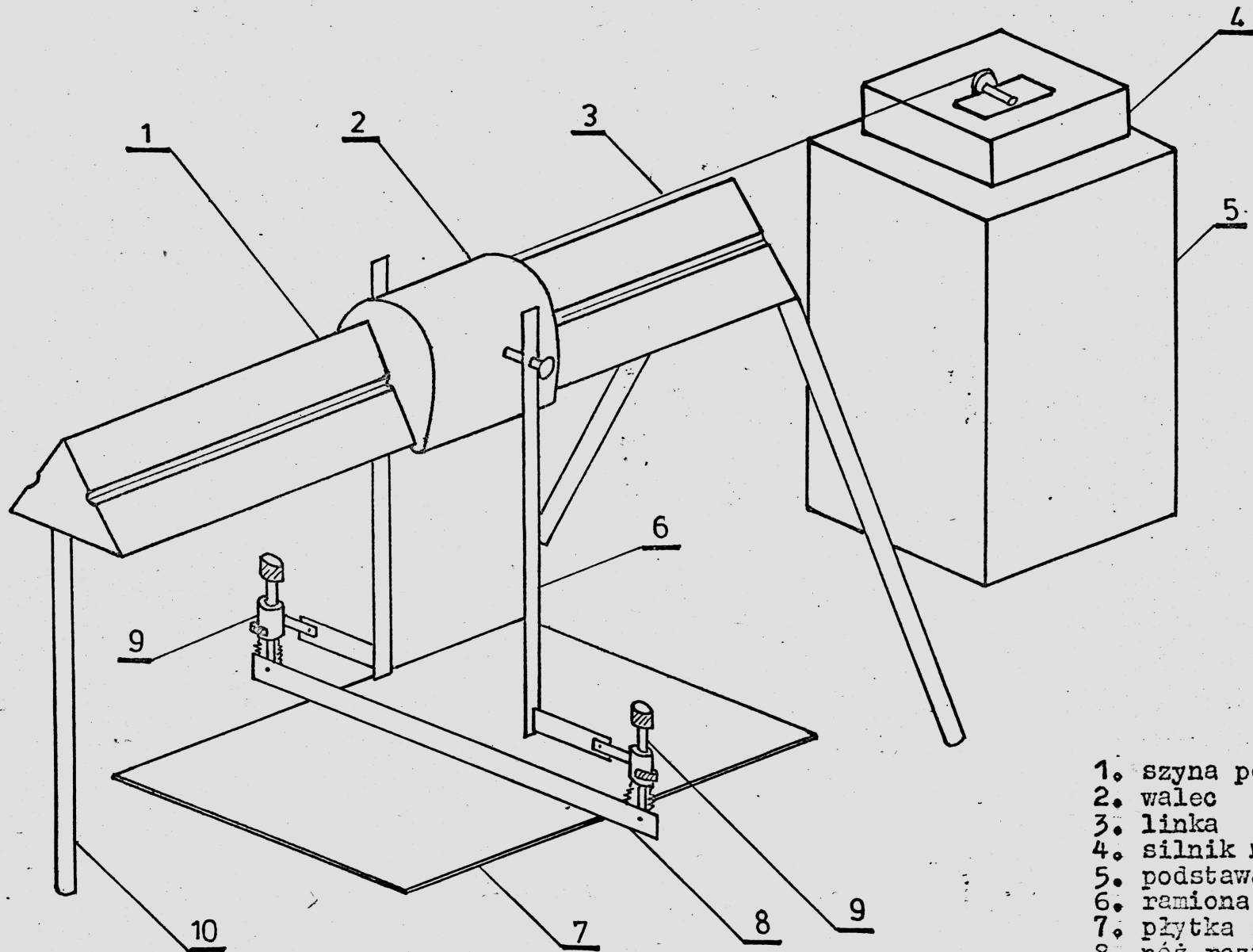
Moduły membranowe oparte na płaskich membranach /moduły spiralne i płytowo-ramowe/ ze względu na niski stopień upakowania membran i gorsze warunki przepływu są mniej ekonomiczne niż moduły rurowe. Próbowano formować rurowe membrany polisulfonowe, ale na razie nie udało się uzyskać membrany o jednakowej grubości na całym obwodzie rury i nie posiadającej dziur. Wydaje się jednak, że do badań laboratoryjnych płaskie membrany są w zupełności wystarczające, a rozwiązania w postaci modułów rurowych powinny stanowić kolejny etap badań w przyszłości.

Przyrząd do wylewania membran przedstawiono na rys. 6. Za pomocą tego urządzenia można odlewać płaskie membrany o minimalnej grubości 30 μm stosując podłoże szklane.

Urządzenie składa się ze statywu /10/ z szyną poziomą /1/, po której porusza się odpowiednio dopasowany walec /2/ połączony poprzez linkę /3/ z urządzeniem napędzającym /4/. Do walca są przymocowane stalowe ramiona /6/ ze śrubami mikrometrycznymi /9/. Rdzenie śrub są wprowadzone do nieruchomych łożyskowanych gniazd połączonych na stałe z nożem rozprowadzającym roztwór odlewniczy /8/. Dodatkowe połączenie śrub z nożem stanowią cztery sprężynki /zaznaczone schematycznie na rysunku/. Rozwiązanie takie umożliwia dokładną regulację szerokości szczeliny między nożem a szklaną płytką odlewniczą o wymiarach 15,5 cm x 15,5 cm.

Przed przystąpieniem do wylewania membrany walec /2/ ustawiano w takiej pozycji, aby krawędź noża odlewniczego /8/ pokrywała się z krawędzią płytki odlewniczej /7/ od strony urządzenia napędzającego /4/. Żądaną szerokość szczeliny między nożem a szklaną płytką nastawiano operując odpowiednio pokrętkami śrub mikrometrycznych.

Membrany formowano z roztworów o różnej temperaturze początkowej /303, 318, 333, 348 K/ w sposób następujący. Podgrzany roztwór odlewniczy wylewano ostrożnie na płytkę szklaną, wzdłuż krawędzi noża odlewniczego, w takiej ilości aby otrzymać membrany o powierzchni równej powierzchni płytki odlewniczej. Natychmiast po wylaniu roztworu uruchamiano urządzenie napędzające. Prędkość noża odlewniczego względem płytki szklanej wynosiła 6,4 mm/s.



Rys. 6. Urządzenie do wylewania membran

- 1. szyna pozioma
- 2. walec
- 3. linka
- 4. silnik napędzający
- 5. podstawa pod napęd
- 6. ramiona stalowe
- 7. płytki szklane
- 8. nóż rozprowadzający
- 9. śruba mikrometryczna
- 10. statyw

Roztwór odlewniczy był rozprowadzany równomiernie po całej powierzchni płytki.

W dalszym ciągu procesu prowadzono odparowanie rozpuszczalnika z warstwy wylanego filmu pozostawiając płytkę szklaną z rozprowadzonym na jej powierzchni roztworem polisulfonu na powietrzu w temperaturze 291 K przez okres 30, 60, 90 lub 120 s. Czas odparowania mierzono od momentu uruchomienia urządzenia napędzającego. Następnie zanurzano płytkę wraz z formującą się na jej powierzchni membraną do wody destylowanej o temperaturze 290 K na okres 1 godziny w celu zżelowania polimeru i odmycia pozostałego rozpuszczalnika. Zanurzanie płytki do kąpieli żelującej, przeprowadzane bardzo powoli i ostrożnie, rozpoczynano od tej krawędzi, przy której ustawiony był nóż odlewniczy, starając się w ten sposób zapewnić jednakowy czas odparowania rozpuszczalnika na całej powierzchni płytki. Podczas żelowania membrana kurczy się i po pewnym czasie odrywa się od płytki. Z gotowych kwadratowych membran wycinano krążki o średnicy 5,3 lub 7,3 cm, w zależności od rodzaju instalacji, w której membrana ma być testowana. Membrany przechowywano w wodzie destylowanej.

Pomiary grubości membran wykonywano w pięciu punktach za pomocą śruby mikrometrycznej i na tej podstawie obliczano średnią grubość membrany.

W opisany sposób otrzymano dwie sekwencje membran /tabela 8/. Membrany pierwszej sekwencji uzyskiwano z roztworów o różnej temperaturze i przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s, a membrany drugiej sekwencji formowano z roztworu o temperaturze 318 K, zmieniając czas odparowania rozpuszczalnika z powierzchni membrany.

W trakcie badań membrany poszczególnych serii łączono w grupy, tak że w skład każdej z grup wchodziło po kilka membran o zbliżonej grubości.

Tabela 8. Parametry formowania membran

Numer sekwencji membran	Numer serii	Grubość membran	Temperatura roztworu odlewniczego	Czas odparowania rozpuszczalnika
1	2	μm	K	s
I	1	30÷135	303	60
	2	30÷165	318	60
	3	35÷115	333	60
	4	40÷115	348	60
II	1	35÷105	318	30
	2	30÷110	318	90
	3	40÷110	318	120

9. PODŁOŻA

Ze względu na małą mechaniczną wytrzymałość membran zastosowano porowate podłoża spiekane ze sproszkowanego polichlorku winylu /PCW/. Spiekanie prowadzono w stalowych formach w temperaturze 443 K przez 50 minut. Otrzymane spieki miały postać krążków o średnicy 5,3 lub 7,3 cm, wysokości 0,5 cm i gęstości pozornej $0,8 \text{ g/cm}^3$.

10. OPIS APARATURY BADAWCZEJ

10.1. Instalacja do badań w układzie statycznym

Schemat aparatury do testowania membran w układzie statycznym przedstawiono na rys. 7. Zasadniczą część instalacji stanowi ciśnieniowy aparat /2/ zbudowany ze stali kwasoodpornej, zaopatrzony w górnej części w króciec doprowadzający roztwór /3/ oraz króciec doprowadzający azot /4/ z butli /7/. W dolnej części aparatu zamocowana jest membrana /11/ o efektywnej powierzchni $15,9 \text{ cm}^2$. Obie części aparatu połączone są za pomocą śrub. Produkt wypływa odprowadzeniem /1/ do odbieralnika /9/. Żadaną wielkość ciśnienia w komorze ultrafiltracyjnej ustawia się za pomocą reduktora ciśnienia /6/. Do odprowadzania surowca

z komory służy króciec z zaworem iglicowym /8/, a odpowietrzenie układu odbywa się za pomocą reduktora ciśnienia /5/, który pełni również rolę urządzenia kontrolnego. Pojemność komory ultrafiltracyjnej wynosi 180 cm^3 .

Przygotowanie instalacji do badań polega przede wszystkim na właściwym zamontowaniu membrany. W tym celu na ruszt /14/ w dolnej części aparatu kładzie się kolejno: porowaty spiek /13/, zwilżoną wodą bibułę filtracyjną /12/, membranę /11/ i uszczelkę gumową /10/. Po skręceniu obu części aparatu napełnia się go surowcem /przy zamkniętym zaworze /8/ i otwartym zaworze redukcyjnym /5//. Następnie zamyka się króciec doprowadzający /3/ i zawór redukcyjny /5/. Po tych czynnościach instalacja jest gotowa do badań.

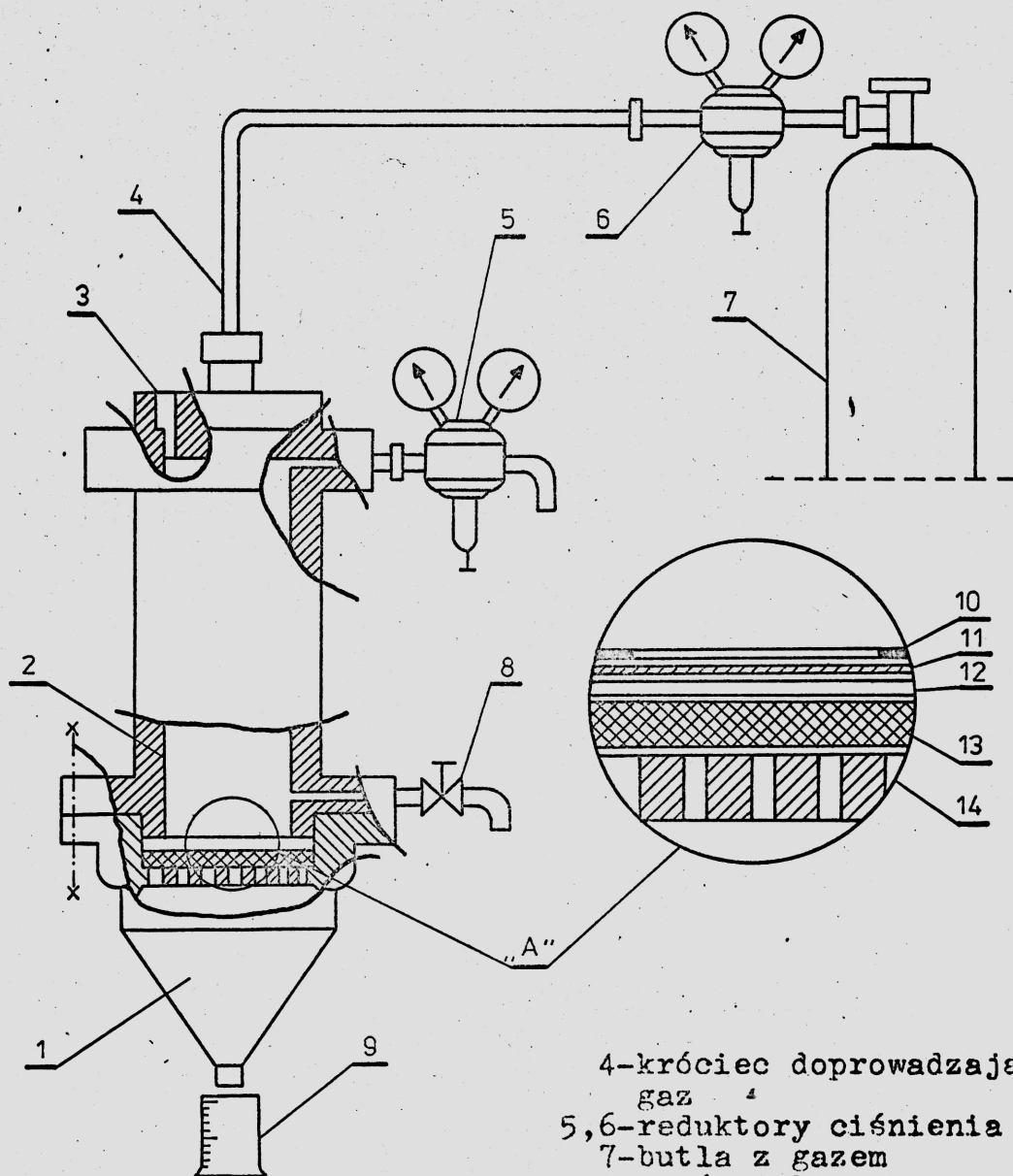
10.2. Instalacja do badań w układzie dynamicznym

Schemat aparatury do badań w układzie dynamicznym przedstawiono na rys. 8.

Zasadnicze części instalacji to:

- ciśnieniowy aparat /6/
- akumulator gazowy /10/
- pompa nurnikowa /12/
- butla z gazem /19/
- ciśnieniowy zbiornik surowca /16/.

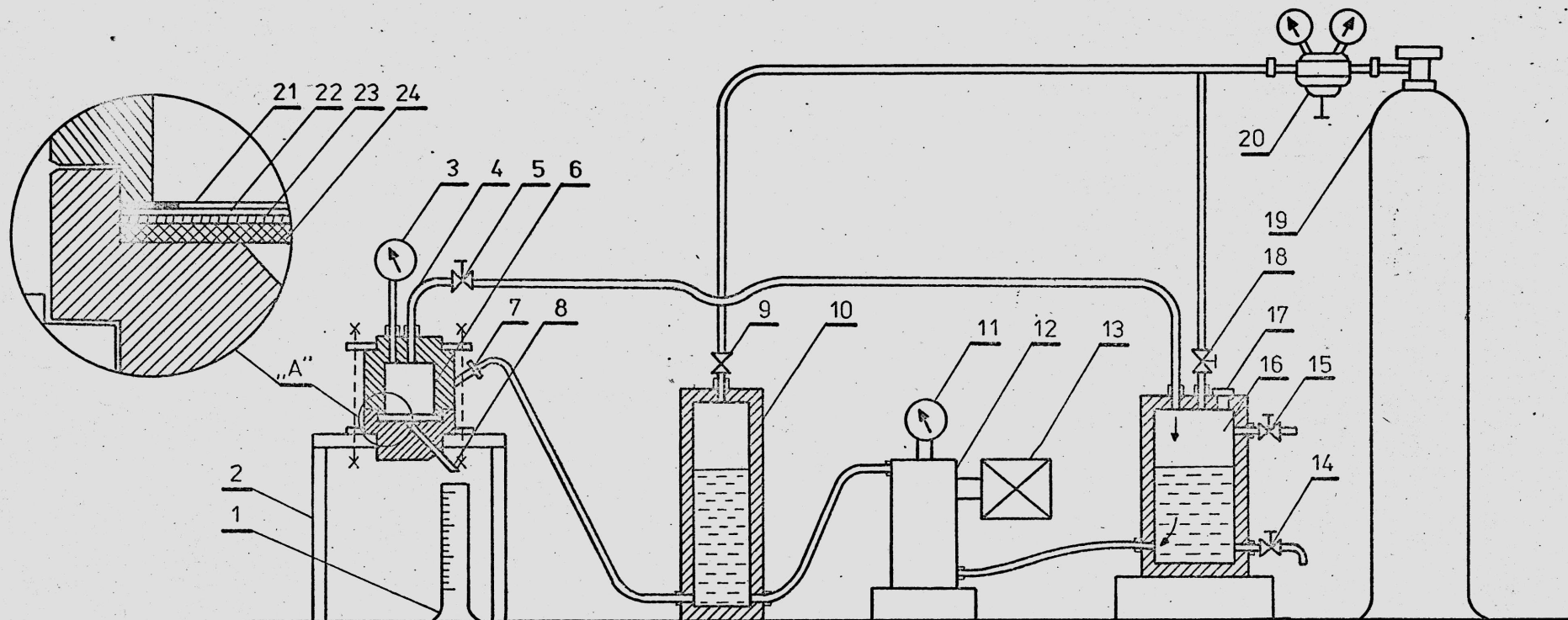
Ciśnieniowy aparat /6/ zbudowany ze stali kwasoodpornej składa się z dwóch cylindrycznych części połączonych za pomocą śrub. W dolnej części aparatu jest zamocowana membrana /22/ o efektywnej powierzchni $33,2\text{ cm}^2$. Górną część aparatu stanowi komora ultrafiltracyjna o objętości 180 cm^3 , zaopatrzona w króciec wlotowy /7/ doprowadzony stycznie do bocznej ściany komory i pod kątem 45° do płaszczyzny membrany. Króciec wylotowy /4/ jest umieszczony w górnej części komory. Rozwiązanie takie zapewnia cyrkulację roztworu w całym układzie i intensywne mieszanie cieczy przy powierzchni membrany. Permeat wypływa odprowadzeniem /8/ do odbiornika /1/.



1-odprowadzenie permeatu
2-aparat ciśnieniowy
3-króciec doprowadzający
roztwór

4-króciec doprowadzający
gaz
5,6-reduktory ciśnienia
7-butla z gazem
8-zawór iglicowy
9-odbieralnik
10-uszczelka gumowa
11-membrana
12-bibuła filtracyjna
13-spiek
14-ruszt

Rys.7. Schemat instalacji do ultrafiltracyjnego testowania membran w warunkach statycznych.



1-odbieralnik
2-statyw
3-manometr kontaktowy
4-króciec wylotowy
5-zawór iglicowy
6-aparat ciśnieniowy
7-króciec wlotowy
8-odprowadzenie
permeatu

9-zawór zwrotny
10-akumulator gazowy
11-manometr
12-pompa nurnikowa
13-silnik pompy
14,15-zawory iglicowe
16-zbiornik ciśnieniowy
surowca

17-otwór do napełniania
zbiornika
18-zawór iglicowy
19-butla z gazem
20-reduktor ciśnienia
21-uszczelka gumowa
22-membrana
23-bibuła filtracyjna
24-spiek

Rys.8. Schemat instalacji do ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków.

Roztwór podawany przez pompę nurnikową typu ND.A25-RS ze zbiornika /16/ przepływa przez akumulator gazowy /10/, a następnie wpływa do aparatu /6/ i przez zawór iglicowy /5/ powraca do zbiornika /16/. Części instalacji, w których odbywa się ruch cieczy, są połączone przewodami ciśnieniowymi wykonanymi z odpowiednio zbrojonej gumy. Pojemność całego układu wynosi 10 dm^3 .

Azot z butli /19/ jest doprowadzany miedzianymi przewodami do akumulatora /10/ i zbiornika /16/. Wymaganą wielkość ciśnienia w układzie ustawia się za pomocą reduktora ciśnienia /20/.

Dla zapewnienia bezpieczeństwa i prawidłowej pracy instalacji zastosowano manometr kontaktowy /3/ współpracujący z pompą /12/, powodujący natychmiastowe jej wyłączenie z chwilą przekroczenia ustalonej wielkości ciśnienia w komorze ultrafiltracyjnej oraz system zaworów /zawory iglicowe /5/, /14/, /15/, /18/ i zawór zwrotny /9//.

Przygotowanie instalacji do badań wymaga wykonania następujących czynności:

1. zamontowanie membrany polegające na ułożeniu w dolnej części aparatu ciśnieniowego kolejno: porowatego spieku /24/, zwilżonej wodą bibuły filtracyjnej /23/, membrany /22/, uszczelki gumowej /21/ i skręcenie części aparatu śrubami,
2. napełnienie zbiornika /16/ roztworem przy zamkniętym zaworze /14/ i otwartych zaworach /15/, /18/, /5/,
3. uruchomienie pompy /12/ i wypełnienie komory ultrafiltracyjnej /6/ roztworem, zamknięcie zbiornika /16/ i zaworu /15/,
4. doprowadzenie do układu gazu z butli /19/ z jednoczesnym nastawieniem żądanej wielkości ciśnienia za pomocą zaworu redukcyjnego /20/, zamknięcie zaworu /18/.

Wydajność pompy regulowano ręcznie za pomocą pokrętła umieszczonego na obudowie pompy.

Instalacja może być również wykorzystana do badań w warunkach statycznych. Należy wówczas po wykonaniu czynności 1, 2 i 3 zamknąć zawór /5/ i doprowadzić do układu gaz z butli przy zamkniętym zaworze /18/.

11. CHARAKTERYSTYKA BARWNIKÓW

W badaniach wykorzystano siedem barwników organicznych scharakteryzowanych w tabeli 9.

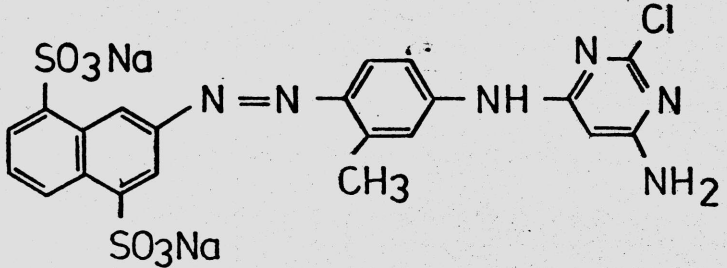
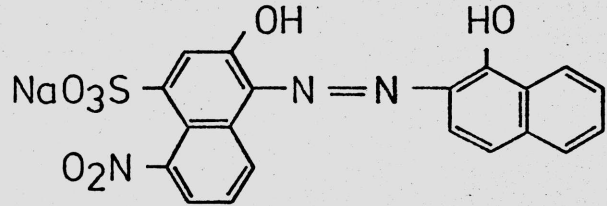
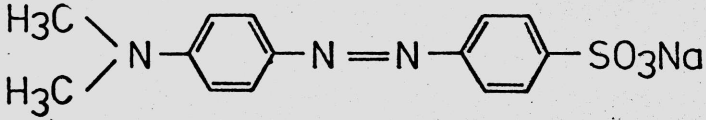
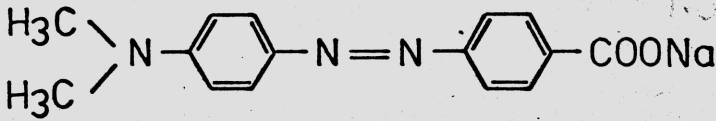
Wybierając barwniki do badań dążono do tego, aby spełniały one następujące warunki:

- były powszechnie stosowane w przemyśle,
- były dobrze rozpuszczalne w wodzie,
- należały do jednej grupy pod względem klasyfikacji chemicznej /barwniki azowe/,
- znacznie różniły się masami cząsteczkowymi.

W związku z tym, że barwniki organiczne mają największe zastosowanie w przemyśle włókienniczym, starano się wybrać związki często wykorzystywane przez ten przemysł. Cztery pierwsze spośród siedmiu przedstawionych w tabeli 9 należą do barwników azowych najbardziej rozpowszechnionych w farbiarniach [93]. Czerwień helionową stosuje się do barwienia włókien bawełnianych i wiskozowych; zieleni bezpośrednią - do barwienia bawełny, półwełny, a także skóry i papieru; żółcień helaktynową do barwienia włókien celulozowych, białkowych i niektórych włókien syntetycznych. W badaniach wykorzystano handlowe postacie tych barwników w formie proszków otrzymanych po wszystkich operacjach końcowych syntezy barwników /wydzielanie, przemywanie, suszenie, rozdrabnianie/.

Trzy ostatnie barwniki w tabeli 9 są typowymi wskaźnikami stosowanymi w chemii analitycznej, chociaż czerń eriochromowa może być także wykorzystywana do barwienia wełny. Zdecydowano się na te wskaźniki, gdyż nie udało się znaleźć, wśród barwników używanych w przemyśle, związków o odpowiednio małej masie cząsteczkowej. Do badań wskaźniki stosowano w postaci cz.d.a..

Roztwory modelowe sporządzano rozpuszczając barwniki w wodzie redestylowanej, z wyjątkiem czerwieni metylowej, którą najpierw rozpuszczano w 90 % alkoholu etylowym /przygotowując roztwór zawierający 0,2 % wagowych wskaźnika w alkoholu/ i dopiero po całkowitym rozpuszczeniu czerwieni uzupełniano roztwór wodą redestylowaną. Roztwory przechowywano w naczyniach z ciemnego szkła z doszlifowanym korkiem.

1	2	3	4
Żółcień helaktynowa D-GR (C.I. Reactive Yellow)	monoazowy reaktywny		593,6
Czerni eriochromowa T (F.T. Eriochrome Black T; F.T. 203)	monoazowy		461,0
Oranż metylowy (C.I. Acid Orange 52; C.I. 13025)	monoazowy kwasowy		327,0
Czerwień metylowa	monoazowy		291,0

C.I. - Colour Index

F.T. - Farbstofftabellen

Tabela 9 CHARAKTERYSTYKA BARWNIKÓW WYKORZYSTANYCH W PRACY

Nazwa barwnika	Klasyfikacja	Wzór strukturalny	Masa cząsteczki
1	2	3	4
Czerwień helionowa GBL (C.I. Direct Red 79; C.I. 29065)	disazowy bezpośredni		1048,2
Zieleń bezpośrednia G (C.I. Direct Green 81; C.I. 30315)	trisazowy bezpośredni		878,1
Czerni bezpośrednia Meta (C.I. Direct Black 38; C.I. 30235)	trisazowy bezpośredni		781,2

12. METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

12.1. Badania w układzie statycznym

12.1.1. Badanie właściwości transportowych membran

Właściwości transportowe membran określano zarówno w stosunku do wody destylowanej, jak i w stosunku do roztworów barwników /równolegle z badaniem właściwości separacyjnych membran/.

Właściwy cykl badawczy poprzedzony był tzw. wpracowaniem membrany. Proces ten prowadzono, przepuszczając przez membranę wodę destylowaną, przy ciśnieniu 2,5 MPa, aż do ustalenia się wielkości przepływu objętościowego, co następowało po 30 + 80 godzinach.

Badanie właściwości transportowych w stosunku do wody destylowanej prowadzono przy pięciu ciśnieniach: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 i 2,5 MPa mierząc, po ustaleniu się wielkości przepływu, ilość przepływającej w określonym czasie wody. Przepływ objętościowy wody J_{vw} liczono wg wzoru:

$$J_{vw} = \frac{V_w}{t \cdot S_m} \quad /37/$$

Przepuszczalność hydrauliczną L_p dla danej membrany wyznaczano ze wzoru:

$$L_p = \frac{J_{vw}}{\Delta P} \quad /38/$$

Przepływ objętościowy roztworu barwnika J_v obliczano analogicznie jak przepływ objętościowy wody J_{vw} , podstawiając w równaniu /37/ w miejsce V_w , objętość roztworu przepływającego przez membranę V_r w danym czasie.

12.1.2. Badanie właściwości separacyjnych

Badanie właściwości separacyjnych membran przeprowadzono w stosunku do roztworów modelowych wybranych barwników organicznych /tabela 9/. Stężenie barwników w roztworze wodnym zmieniano w zakresie od 50 do 150 g/m³ /badania wstępne/ i od 100 do 1000 g/m³ /badania szczegółowe/.

Badanie właściwości separacyjnych danej membrany prowadzono natychmiast po określeniu jej właściwości transportowych. Pełny cykl badawczy dla jednego barwnika przy danym jego stężeniu obejmował wstępne przepuszczenie przez membranę roztworu barwnika przy ciśnieniu 2,5 MPa przez 2 godziny, w celu ustalenia się warunków pomiaru, a następnie właściwy proces ultrafiltracji prowadzony kolejno przy ciśnieniach: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 i 2,5 MPa. Łączny czas przepuszczania roztworu barwnika przy każdym z tych ciśnień wynosił 2,5 godziny. Przez pierwsze pół godziny doprowadzano układ do stanu równowagi przy danym ciśnieniu. Następnie dokonywano pomiaru stężenia barwnika w produkcie i w surowcu po każdych 40 minutach pracy. Wraz ze zmianą ciśnienia wywieranego na membranę do aparatu wlewano nową określoną objętość roztworu barwnika, tak że stężenie barwnika na początku każdego pojedynczego cyklu pomiarowego było zawsze jednakowe. W ten sposób dla każdego ciśnienia uzyskiwano trzy niezależne wartości współczynnika eliminacji barwnika R_s , który obliczano wg wzoru:

$$R_s = \frac{C_{b1} - C_{b2}}{C_{b1}} \cdot 100 \quad , \quad \% \quad /39/$$

gdzie C_{b1} - średnie stężenie barwnika w surowcu obliczane na podstawie stężenia barwnika na początku i na końcu procesu, g/m^3 ,

C_{b2} - stężenie barwnika w produkcie, g/m^3 .

Przy omawianiu wyników dotyczących określonej membrany podano średnie wartości współczynnika eliminacji barwnika dla danego ciśnienia.

Z reguły badano właściwości transportowe i separacyjne grupy membran /tzn. kilku membran o zbliżonej grubości formowanych w identycznych warunkach/. W tych przypadkach przedstawione wyniki są wartościami średnimi obliczonymi na podstawie rezultatów uzyskanych z pomiarów przeprowadzonych dla kilku membran danej grupy.

12.2. Badania w układzie dynamicznym

Właściwy cykl badawczy był poprzedzony wpracowaniem membrany. Proces ten prowadzono w warunkach statycznych przepuszczając przez membranę wodę destylowaną przy ciśnieniu 2,5 MPa. Ustalenie się wielkości przepływu objętościowego wody następowało po 20 + 50 godzinach, a więc znacznie szybciej niż w przypadku badań w układzie statycznym /rozdział 12.1.1/. Zjawisko to związane było z wyeliminowaniem konieczności ciągłego napełniania komory aparatu wodą i przerywania działania ciśnienia na membranę. Stały dopływ cieczy z akumulatora gazowego do komory ultrafiltracyjnej zapewniał ciągłe wywieranie ciśnienia na membranę w czasie jej wpracowywania.

Po wpracowaniu membrany wyznaczano przepływ objętościowy wody J_{vw} /równanie /37// przy ciśnieniu 1,5 MPa.

12.2.1. Badanie efektywności procesu ultrafiltracji w zależności od warunków hydraulicznych panujących w układzie

Proces ultrafiltracji prowadzono przy ciśnieniu 1,5 MPa. W badaniach wykorzystano roztwory modelowe barwników o stężeniu 1000 g/m^3 . Pełny cykl badawczy dla jednego barwnika obejmował: wstępne przepuszczenie przez membranę roztworu barwnika przez 2 godziny w celu ustalenia się warunków pomiaru, proces ultrafiltracji prowadzony w warunkach statycznych /wydajność pompy równa zero/ i w warunkach dynamicznych przy wydajności pompy kolejno: 2,25; 4,42; 6,60; 8,75; 10,91 $\cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$. Czas przepuszczania roztworu barwnika przy każdej z tych wydajności pompy wynosił 2 godziny. Przez pierwsze pół godziny doprowadzano układ do stanu równowagi. Następnie dokonywano pomiaru stężenia barwnika w produkcie i w surowcu po każdych 30 minutach pracy. Ze względu na dużą objętość początkową surowca /około 5 dm^3 / stężenie barwnika w surowcu w czasie cyklu badawczego zmieniało się nieznacznie. W ten sposób dla każdej wydajności pompy uzyskiwano trzy wartości współczynnika eliminacji barwnika R_s , który obliczano wg wzoru /39/.

Równolegle mierzono ilość przepływającego przez membranę w danym czasie roztworu i na tej podstawie obliczano przepływ objętościowy roztworu barwnika $/J_v/$.

Ze względu na brak możliwości określenia warunków hydraulicznych panujących bezpośrednio przy powierzchni membrany, wprowadzono współczynnik krotności wymiany I_w , który jednoznacznie charakteryzuje parametry pracy układu i umożliwia porównanie wyników otrzymanych w urządzeniach o różnej skali. Współczynnik krotności wymiany I_w , określony następująco:

$$I_w = \frac{Q_p}{V_k} \quad /40/$$

informuje o wielokrotności wymiany objętości komory ultrafiltracyjnej w jednostce czasu.

Przy omawianiu wyników dotyczących określonej membrany podano średnie wartości współczynnika eliminacji i przepływu objętościowego dla danej wydajności pompy /której odpowiada określona wartość współczynnika krotności wymiany/.

12.2.2. Badanie efektywności procesu ultrafiltracji w zależności od czasu pracy membrany

Badania prowadzono przy ciśnieniu 1,5 MPa i wydajności pompy $Q_p = 8,75 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$ /co odpowiada współczynnikowi krotności wymiany $I_w = 4,8 \text{ min}^{-1}$ / przepuszczając przez membranę roztwór barwnika o stężeniu początkowym 500 g/m^3 przez okres 150 godzin. Początkowa objętość roztworu surowca wynosiła 4 dm^3 . Badania polegały na okresowym oznaczaniu stężenia barwnika w produkcie i w surowcu oraz określaniu przepływu objętościowego roztworu przez membranę. Współczynnik eliminacji barwników R_g obliczano na podstawie równania /39/, a współczynnik zateżnienia α z następującego wzoru:

$$\alpha = \frac{C_{b1t}}{C_{b10}} \quad /41/$$

gdzie C_{b1t} - stężenie barwników w surowcu po czasie t , g/m^3
 C_{b10} - początkowe stężenie barwnika w surowcu, g/m^3

Po zakończeniu procesu ultrafiltracji w warunkach dynamicznych przeprowadzono dla danej membrany analogiczne badania w wa-

runkach statycznych. Przez membranę przepuszczano roztwór tego samego barwnika i o takim samym stężeniu początkowym przez okres 150 godzin, a początkowa objętość roztworu surowca wynosiła również 4 dm^3 .

12.2.3. Badanie ultrafiltracyjnego oczyszczania wybranych ścieków farbiarskich

Zbadano efektywność ultrafiltracyjnego oczyszczania następujących rodzajów ścieków:

- wyczerpanej kąpieli barwiarskiej, w której związkami barwiącymi był granat bezpośredni,
- kąpieli z pierwszego płukania po barwieniu błękitem bezpośrednim,
- kąpieli z pierwszego płukania po barwieniu fioletem bezpośrednim.

Próbki ścieków o objętości 5 dm^3 pobrano z Wydziału Farbiarskiego Zakładu Pralniczego nr 2 we Wrocławiu bezpośrednio z kadzi zawierających kąpiele barwiarskie lub z wanien, w których odbywał się proces płukania tkanin.

Proces ultrafiltracji każdego rodzaju ścieków prowadzono przy ciśnieniu $1,5 \text{ MPa}$ i wydajności pompy $Q_p = 8,75 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$ / $I_w = 4,8 \text{ min}^{-1}$ / przez okres 48 godzin. W ściekach surowych i w uzyskanym produkcie wykonano następujące oznaczenia: przewodność właściwą, odczyn, rozcieńczenie przy którym zanika barwa, ChZT i OWO.

13. OKREŚLENIE ŚREDNIEGO PROMIENIA PORÓW MEMBRAN

13.1. Metoda oparta na równaniu Poiseuille'a

Promień porów membrany wyznaczano w oparciu o równanie Poiseuille'a, które, jak już wcześniej wspomniano /rozdział 2.4/, spełnione jest dla laminarnego przepływu cieczy /wody/ przez membranę oraz przy założeniu, że pory są identyczne, cylindryczne, prostopadłe do powierzchni membrany, nie ma "ślepych" porów, a wartość lepkości cieczy wewnątrz porów membrany jest równa lepkości cieczy /wody/ poza membraną [29, 86 87] :

$$Q_w = \frac{S_p r_p^2 \Delta P}{8 \eta_w l_p} \quad /42/$$

gdzie l_p - długość poru równa w równaniu Poiseuille'a /rozdział 2.4, równanie /10// grubości membrany /1/.

Uwzględniając, że rzeczywista długość poru:

$$l_p = q l \quad /43/$$

oraz, że [29] :

$$S_p = \frac{\xi S_m}{q} \quad /44/$$

promień porów membrany wyznaczano z równania:

$$r_p = \sqrt{\frac{8 \eta_w q^2 l Q_w}{\xi S_m \Delta P}} \quad /45/$$

Z reguły przy obliczaniu promienia porów membrany na podstawie równania Poiseuille'a przyjmuje się współczynnik krętości porów równy 3 [86, 102] lub 4 [4]. Natomiast Cabasso i in. [19], powołując się na wyniki badań statystycznych, stwierdzają, że maksymalna wartość współczynnika krętości porów nie może być większa od $\sqrt{3}$. W związku z tak dużymi rozbieżnościami w prezentowanej pracy oparto się na wynikach badań Yasudy i Tsai'ego [109], którzy wyznaczyli doświadczalnie wartości q dla płaskich membran polisulfonowych, przy czym parametry formowania tych membran /skład roztworu odlewniczego, warunki wylewania, odparowania i żelowania/ były bardzo zbliżone do stosowanych w niniejszej pracy. Średnia wartość współczynnika krętości porów w badaniach Yasudy i Tsai'ego wynosiła 1,64 i taką wartość przyjęto w obliczeniach.

Równanie Poiseuille'a zakłada identyczność porów, a wiadomo że jest pewien rozrzut wymiarów porów membrany, stąd obliczona wartość promienia porów jest dla danej membrany wartością średnią.

Do obliczeń przyjęto $\eta_w = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$ dla wody o temperaturze 288 K.

Porowatość membrany ξ obliczano na podstawie masy membrany mokrej /wysuszonej bibułą/ m_m i masy membrany suchej /wysuszonej w piecu w temperaturze 388 K przez 3 godziny/ m_s według wzoru [19, 85, 87] :

$$\xi = \frac{(m_m - m_s) / \rho_w}{(m_m - m_s) / \rho_w + m_s / \rho} \quad /46/$$

gdzie ρ - gęstość polisulfonu równa $1,24 \text{ g/cm}^3$ [81] .

Średni promień porów wyznaczano zarówno dla membran nie-wpracowanych tzn. nie poddanych działaniu ciśnienia, jak i wpracowanych - po procesie ultrafiltracji barwników. Pomiary natężenia przepływu objętościowego wody wykonywano przy trzech ciśnieniach: 1,5; 2,0 i 2,5 MPa. Średni promień porów dla danej membrany obliczano jako średnią z wartości uzyskanych dla trzech ciśnień.

13.2. Metoda oparta na pomiarze przepuszczalności gazu

Do oznaczania średniego promienia porów metodą przepuszczania gazu przez membranę wykorzystano instalację do badania membran w układzie statycznym. Przepływ gazu /azot/ mierzono za pomocą układu rotametrów zainstalowanych po stronie niskociśnieniowej membrany. Pomiary wykonywano po ustaleniu się przepływu w zakresie różnicy ciśnień od 0,1 do 1,5 MPa.

Oznaczono również średni promień porów samego spieku z PCW i spieku razem z bibułą filtracyjną. W tym przypadku mierzono przepływ gazu przy różnicach ciśnień od 0,1 do 0,5 MPa.

Średni promień porów ośrodka porowatego wyznaczono zgodnie z metodą przedstawioną w rozdziale 3.2. Obliczano współczynniki przepuszczalności gazu na podstawie równania /29/, a następnie sporządzano zależności obliczonych współczynników przepuszczalności gazu od średniego ciśnienia po obu stronach ośrodka porowatego. Wartości współczynników K_0 uzyskiwano bezpośrednio z wykresów, a wartości współczynników B_0 obliczano na podstawie równania /35/, które dla pomiarów z wykorzystaniem azotu w temperaturze 293 K przyjmuje postać:

$$B_0 = a (0,18 \cdot 10^{-10} \text{ MPa} \cdot \text{s}) \quad /47/$$

gdzie a - współczynnik kierunkowy ekstrapolowanej linii prostej, $\text{m}^2/\text{s MPa}$.

Wartość średniego promienia porów obliczano wg równania /34/, które w warunkach pomiarowych można sprowadzić do postaci:

$$m = \left(\frac{B_0}{K_0} \right) (1,266 \cdot 10^3 \text{ m/s}) \quad /48/$$

14. STOSOWANE METODY ANALITYCZNE

Stężenie barwników w roztworach modelowych oznaczano za pomocą spektrofotometru firmy Carl Zeiss Jena ze wzmacniaczem ZV i przystawką EK5, przy wzmocnieniu 5 i odpowiedniej długości fali świetlnej:

zielen bezpośrednia	-	390 nm
żółcień helaktynowa	-	430 nm
orań metylowy	-	485 nm
czerwień metylowa	-	495 nm
czerwień helionowa	-	555 nm
czerń eriochromowa	-	560 nm
czerń bezpośrednia	-	570 nm

Stosowano kuwety o długości optycznej 5 cm. Stężenie barwnika w badanej próbce wyznaczano na podstawie sporządzonej krzywej wzorcowej zależności ekstynkcji od stężenia barwnika w roztworze wodnym.

Oznaczenie ChZT ścieków wykonano wg PN-74/C-04578.03.

Oznaczenie przewodnictwa właściwego ścieków wykonano wg PN-77/C-04542.

Oznaczenie OWO w ściekach wykonano za pomocą aparatu TOCA Beckman 915A wg metody przedstawionej w literaturze [92].

Barwę specyficzną ścieków określano rozcieńczając badaną próbkę w takim stosunku, aby uzyskać całkowity zanik barwy. Rozcieńczoną próbkę porównywano z próbą wzorcową /woda destylowana/.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

15. WŁAŚCIWOŚCI TRANSPORTOWE MEMBRAN W ODNIESIENIU DO WODY

15.1. Wpływ parametrów formowania membran na przepuszczalność membran

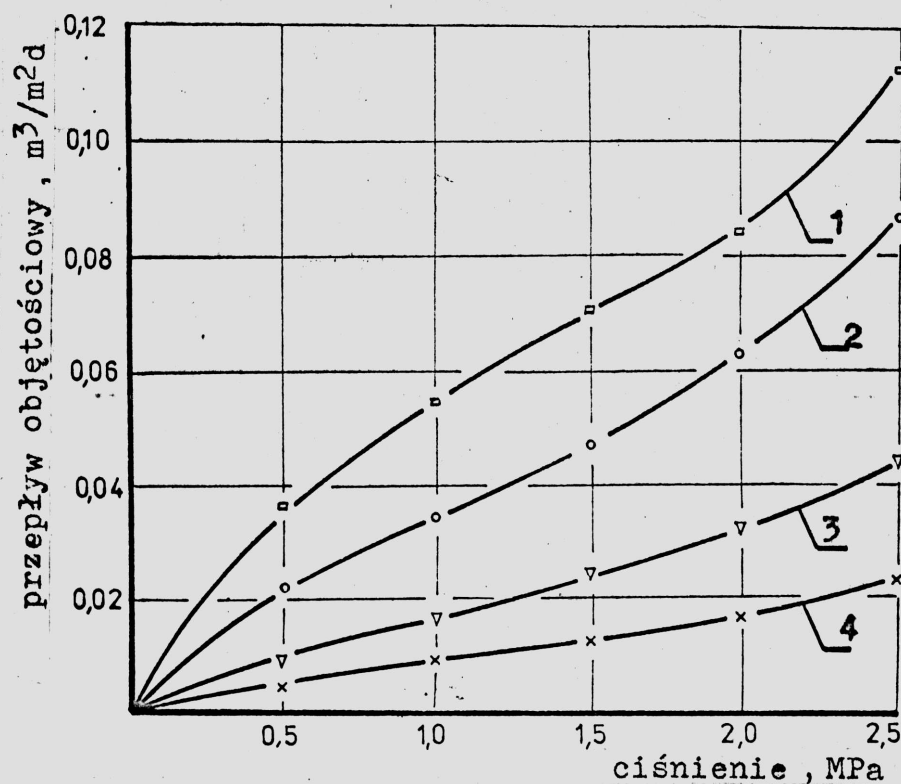
Badaniom poddano wybrane grupy membran sekwencji I i II wszystkich serii /tabela 8/. Średnia grubość membran w każdej grupie wynosiła 65 μm .

Stwierdzono, że czas odparowania rozpuszczalnika i temperatura roztworu odlewniczego - obok wielkości ciśnienia wywieranego na membranę - w istotny sposób wpływają na właściwości transportowe membran. Przepływ objętościowy wody przez membranę jest tym większy, im krótszy jest czas odparowania /rys. 9/ i wyższa temperatura roztworu /rys. 10/. Skrócenie czasu odparowania rozpuszczalnika ze 120 do 30 s, jak również podwyższenie temperatury roztworu z 303 do 348 K, powoduje pięciokrotne zwiększenie przepuszczalności dla każdego ciśnienia. Uzyskane wyniki wskazują, że porowatość membran zwiększa się wraz z podwyższeniem temperatury roztworu odlewniczego i wraz ze skróceniem czasu odparowania rozpuszczalnika. Przypuszczenia te zostały potwierdzone przez późniejsze badania /rozdział 19.2/, a dokładna analiza wpływu parametrów formowania membran na ich strukturę wewnętrzną została przedstawiona w rozdziale 19.1.

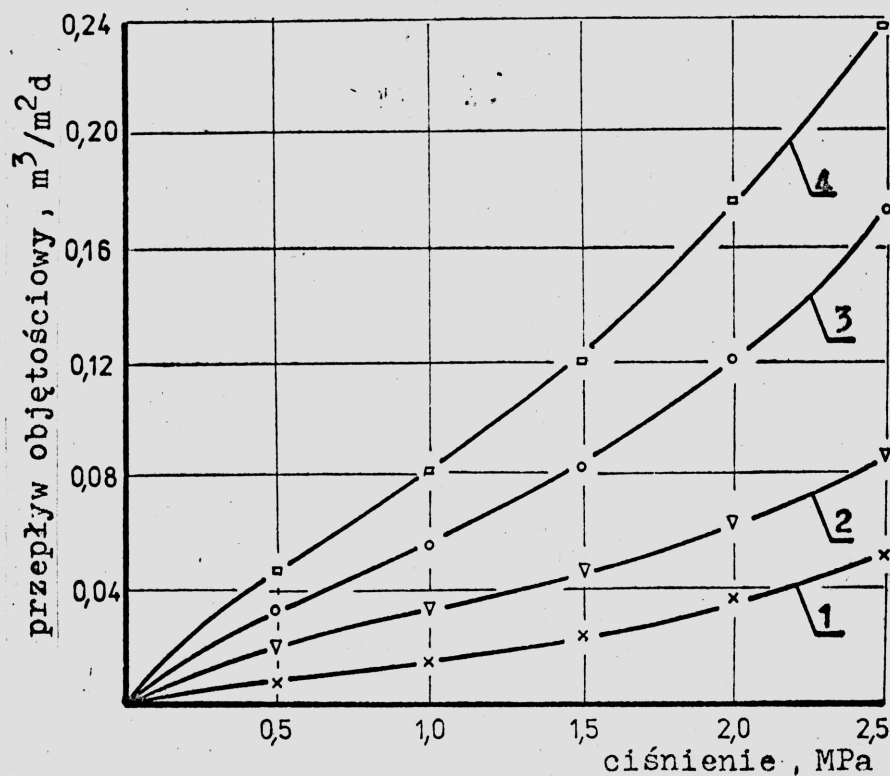
15.2. Wpływ kierunku zmian ciśnienia i grubości membran na przepuszczalność membran

Badaniom poddano membrany o grubości od 30 do 135 μm formowane z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s /membrany sekwencji I, seria 2 - tabela 8/. Membrany podzielono na siedem grup o średniej grubości membran w grupie: 30, 45, 65, 75, 95, 110, 135 μm .

Zbadano właściwości transportowe membran w zależności od ciśnienia, zwiększając ciśnienie wywierane na membranę od zera do 2,5 MPa, a następnie zmniejszając od 2,5 MPa ponownie do zera.



Rys.9. Zależność przepływu objętościowego wody od ciśnienia dla membran formowanych z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu: 30/1/, 60/2/, 90/3/, 120 s /4/. Grubość membran: 65 μm .



Rys.10. Zależność przepływu objętościowego wody od ciśnienia dla membran formowanych z roztworów o temperaturach: 303/1/, 318/2/, 333/3/, 348 K /4/. Czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s. Grubość membran: 65 μm .

Stwierdzono, że wielkości przepływu objętościowego wody wyznaczone przy podwyższaniu ciśnienia są większe od odpowiadających im przepływów zmierzonych w trakcie obniżania ciśnienia /rys. 11/. Świadczy to o tzw. "ubijaniu się" membrany w czasie jej pracy i potwierdza znane z literatury [69] zjawisko pętli histerezy ciśnieniowej. Jednocześnie zaobserwowano, że pole powierzchni histerezy ciśnieniowej jest większe dla membran grubszych, co wskazuje na ich gorsze właściwości w stosunku do membran cieńszych /mniejsza selektywność i większa podatność na "ubijanie"/. Wnioski te, znane w literaturze [82], zostały potwierdzone w późniejszych badaniach /rozdział 17.2 i 18.2/.

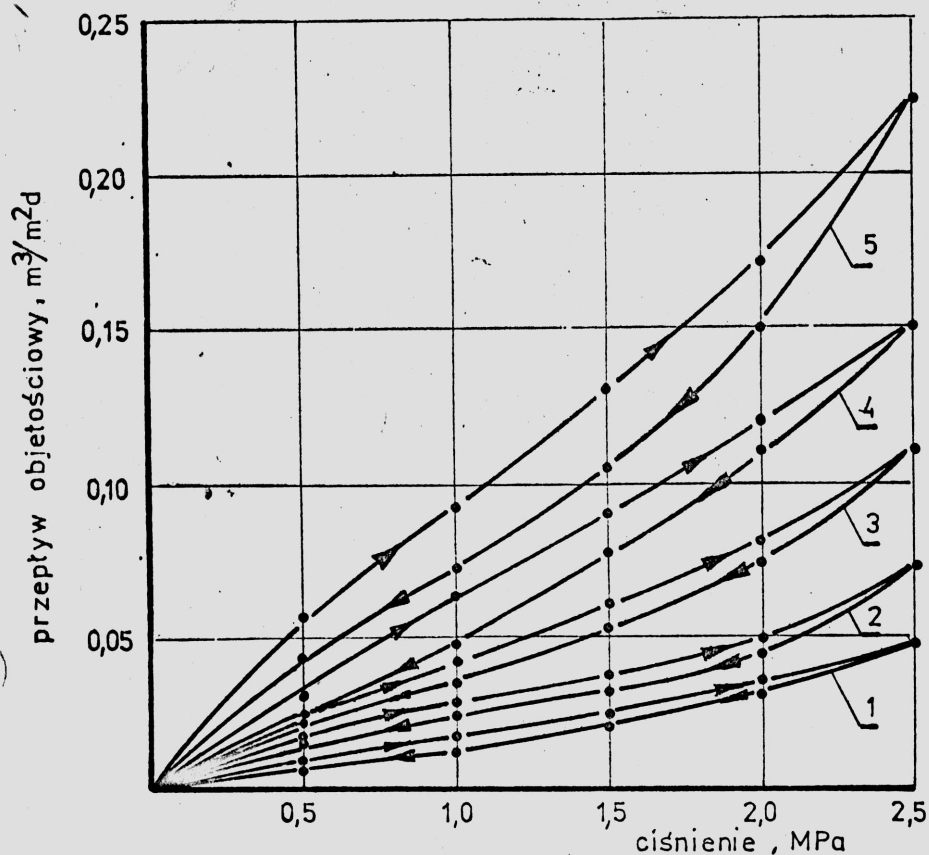
Analizując wpływ grubości membran na ich właściwości transportowe stwierdzono, że przepuszczalność membran zwiększa się wraz z ich grubością /rys. 12/. Różnice w wielkościach przepływu objętościowego wody są tym większe, im grubsze są membrany i im większe jest wywierane ciśnienie. Uzyskane wyniki wskazują na większą porowatość grubszych membran, co również zostało potwierdzone /rozdział 19.2/.

16. WSTĘPNE BADANIA WŁAŚCIWOŚCI SEPARACYJNYCH MEMBRAN

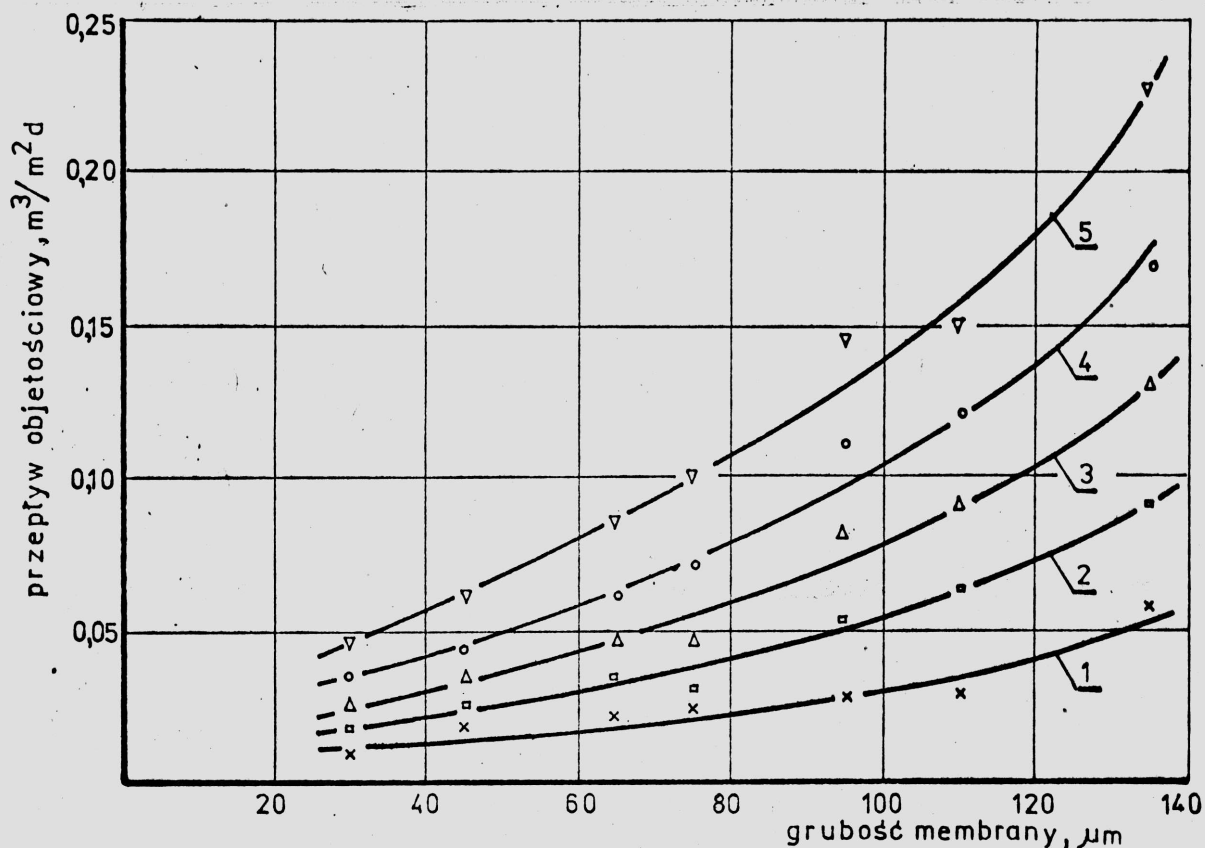
Membrany polisulfonowe stosowane do ultrafiltracji i odwróconej osmozy są najczęściej odpowiednio modyfikowane w celu wytworzenia na ich powierzchni cienkiej i gęstej warstewki [33, 84].

Celem tej serii badań była wstępna ocena przydatności membran polisulfonowych w otrzymanej formie /niemodyfikowanych/ do ultrafiltracyjnego oddzielania barwników z roztworów wodnych. Zamierzano przekonać się, czy membrany będą wykazywały zadowalającą selektywność w stosunku do barwników i czy w czasie przepuszczania przez membrany roztworów barwników ich właściwości transportowe nie będą się gwałtownie pogarszały.

Wstępne badania właściwości separacyjnych membran przeprowadzono w instalacji do badań w układzie statycznym /rys. 7/. Do badań wybrano jeden barwnik - czerń bezpośrednią Meta /tabela 9/ - o względnie dużej masie cząsteczkowej /781,2/.



Rys.11. Zależność przepływu objętościowego wody od ciśnienia dla wybranych membran o różnej grubości: 30/1/, 65/2/, 80/3/, 110/4/, 135 μm /5/. Temperatura roztworu odlewniczego: 318 K. Czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s. Pomiary wykonano przy ciśnieniach wzrastających /↗/ i malejących /↖/.



Rys.12. Zależność przepływu objętościowego wody od grubości membrany przy różnych ciśnieniach: 0,5/1/, 1,0/2/, 1,5/3/, 2,0/4/, 2,5 MPa /5/. Temperatura roztworu odlewniczego: 318 K. Czas odparowania rozpuszczalnika-

Sądzone, że przy takiej wielkości masy cząsteczkowej eliminacja barwnika będzie widoczna. Początkowe stężenie barwnika w roztworze wodnym wynosiło: 50, 100 i 150 g/m³.

16.1. Wpływ parametrów formowania membran na selektywność -membran

Badaniom poddano wybrane grupy membran sekwencji I i II wszystkich serii /tabela 8/. Średnia grubość membran w każdej grupie wynosiła 65 μ m.

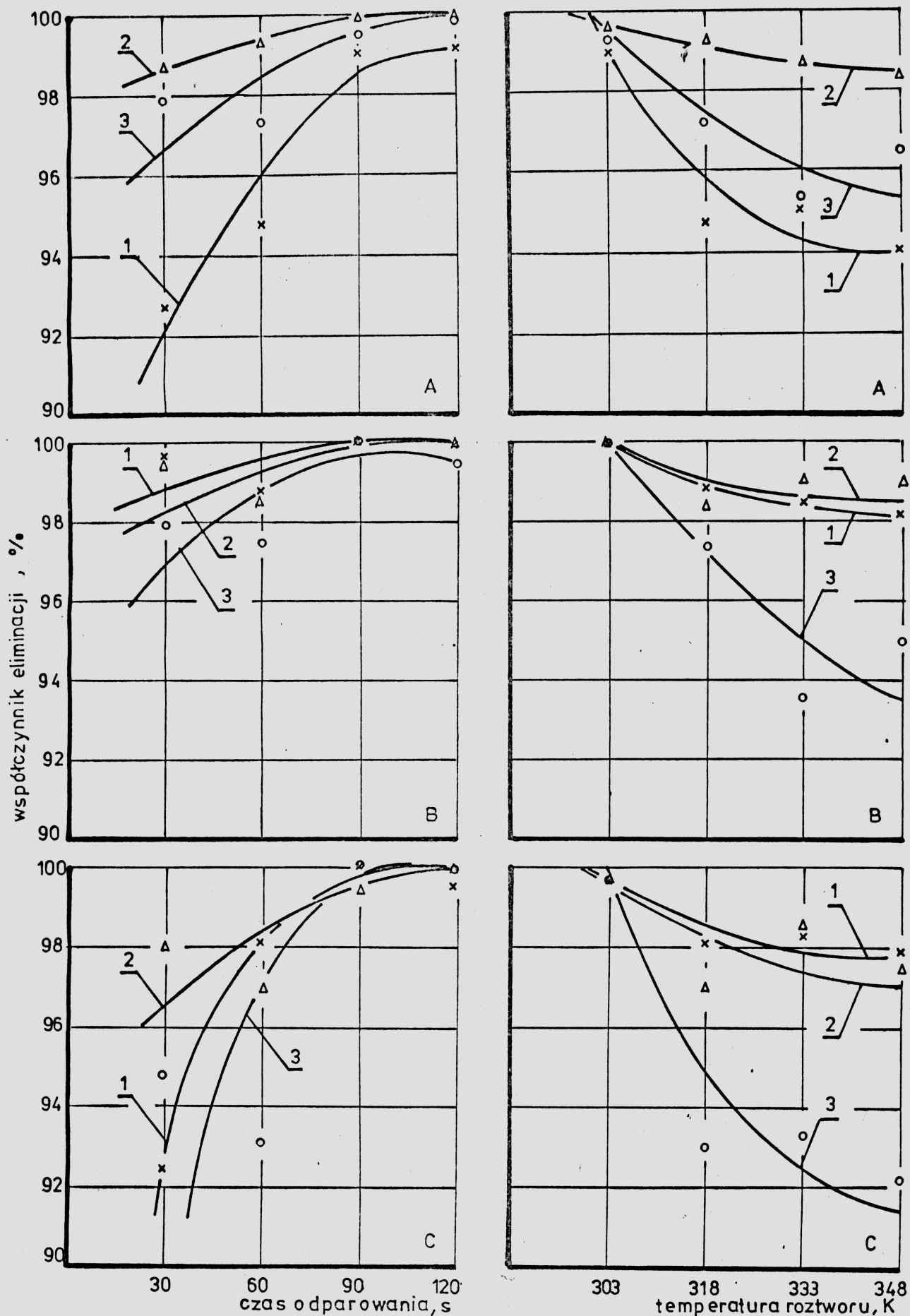
Stwierdzono, że czas odparowania rozpuszczalnika i temperatura roztworu odlewniczego wpływają istotnie na właściwości separacyjne membran. Eliminacja barwnika jest tym większa, im dłuższy jest czas odparowania rozpuszczalnika i im niższa jest temperatura roztworu odlewniczego /rys. 13/. Dla membran formowanych z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 120 s i dla membran formowanych z roztworu o temperaturze 303 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s eliminacja barwnika wynosi 99 + 100 % niezależnie od ciśnienia i stężenia barwnika. Należy zwrócić uwagę, że są to membrany o bardzo małych przepływach objętościowych roztworu barwnika /odpowiednio 0,02 i 0,045 m³/m²d przy ciśnieniu 2,5 MPa/, a więc pod względem ekonomicznym niezbyt korzystne, pomimo bardzo wysokich wartości współczynnika eliminacji.

Ze względu na przejrzystość wykresów na rys. 13 zaznaczono punkty pomiarowe dla ciśnień 0,5; 1,5 i 2,5 MPa, pomijając ciśnienie 1,0 i 2,0 MPa.

16.2. Wpływ ciśnienia i grubości membran na selektywność membran

Badaniom poddano membrany formowane z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s o grubości 30 do 135 μ m /membrany sekwencji I, seria 2 - tabela 8/. Membrany podzielono na sześć grup o średniej grubości membran w grupie: 30, 45, 65, 80, 110, 135 μ m.

Zależność współczynnika eliminacji barwnika od ciśnienia dla wybranych z każdej grupy membran przedstawiono na rys. 14.



Rys.13. Zależność współczynnika eliminacji barwnika od czasu odparowania rozpuszczalnika i temperatury roztworu odlewniczego dla różnych początkowych stężeń roztworu barwnika: 50/A/, 100/B/, 150 g/m³ /C/. Pomiary wykonano przy ciśnieniach: 0,5/1/, 1,5/2/, 2,5 MPa /3/ dla membran o grubości 65 μm i dla barwnika-czerni bezpośredniej Meta / m.cz. 781,2 /.

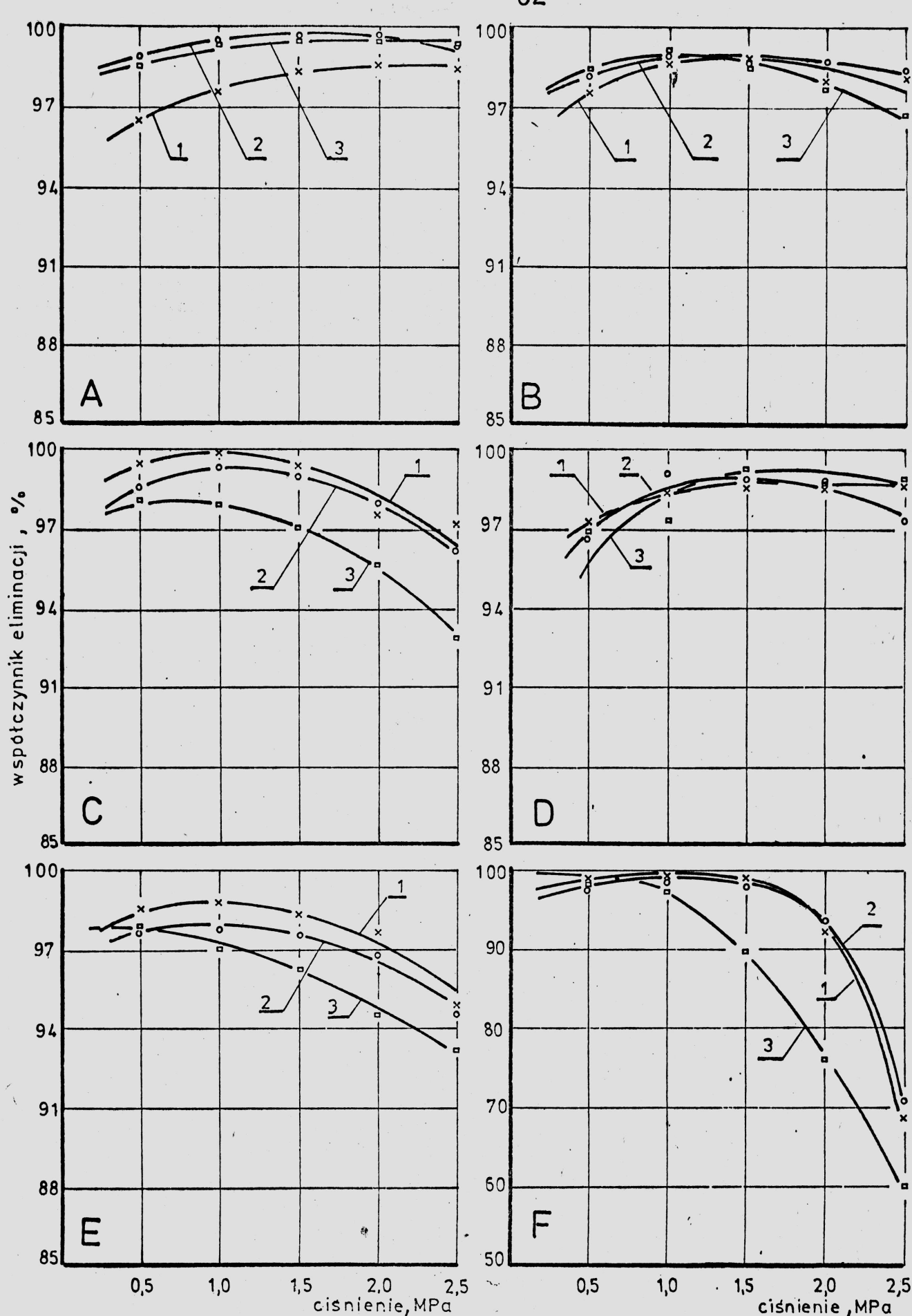
Stwierdzono, że badane membrany wykazują przy pewnych ciśnieniach maksimum eliminacji barwnika, przy czym maksimum to przesunę się tym bardziej w stronę niższych ciśnień, im grubsza jest membrana. Dla membran grubszych widać wyraźnie, zwłaszcza przy wyższych stężeniach barwnika, że współczynnik eliminacji maleje wraz ze wzrostem ciśnienia, natomiast dla pozostałych membran najpierw rośnie, a potem maleje. Nie zaobserwowano wyraźnej zależności pomiędzy współczynnikiem eliminacji a stężeniem barwnika dla membran cieńszych, natomiast dla membran grubszych stwierdzono, że im większe jest stężenie barwnika, tym współczynnik eliminacji jest mniejszy.

Zaobserwowano, że właściwości separacyjne membran zależą od ich grubości, ale widać to wyraźnie dopiero dla grubych membran i przy wyższych ciśnieniach /rys. 15/. Zwiększenie grubości membran powoduje zmniejszenie współczynnika eliminacji tym większe, im wyższe jest ciśnienie wywierane na membranę. Na rysunku zaznaczono punkty pomiarowe dla ciśnień 1,0; 2,0 i 2,5 MPa, pomijając ciśnienie 0,5 i 1,5 MPa, gdyż współczynnik eliminacji przy tych ciśnieniach dla każdego stężenia barwnika nie różni się w zasadzie od wartości zmierzonych przy ciśnieniu 1,0 MPa.

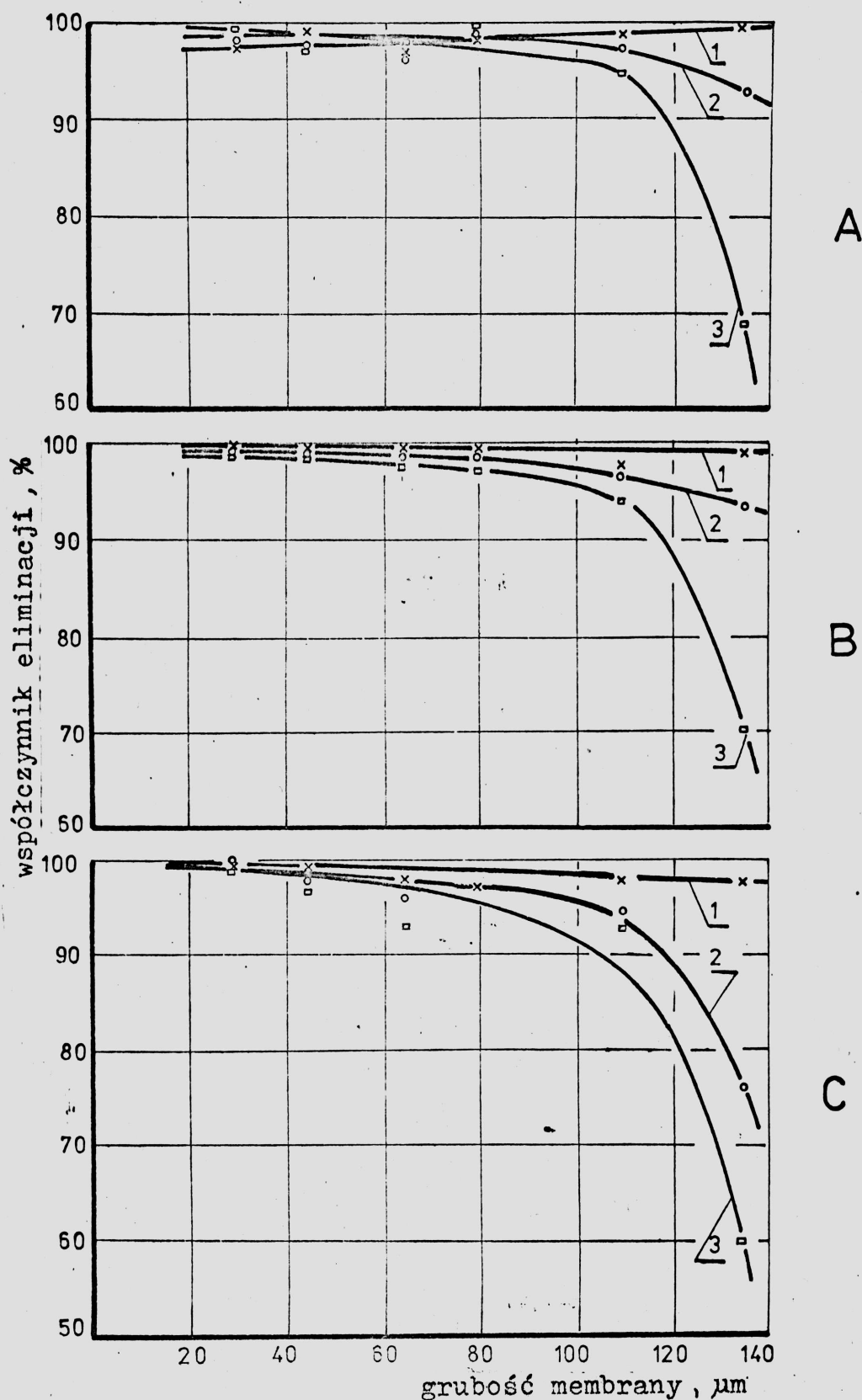
Można stwierdzić, że membrany formowane z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s o grubości nie przekraczającej 100 μm wykazują zdolność do eliminacji czerni bezpośrednio z roztworów wodnych w 95 + 100 % niezależnie od ciśnienia wywieranego na membranę i stężenia barwnika.

Na podstawie prowadzonych równocześnie pomiarów przepływu objętościowego roztworu barwnika zaobserwowano, że był on mniejszy od przepływu wody destylowanej średnio o 15 % niezależnie od stężenia barwnika i w zasadzie nie zmieniał się w ciągu całego cyklu badawczego dla danej membrany /43,5 godziny/.

Reasumując można stwierdzić, że przeprowadzone próby wstępne dały pozytywne rezultaty, a uzyskane wartości współczynnika eliminacji barwnika /dla większości membran ponad 90 %, a w niektórych przypadkach 100 %/ skłaniają do dalszych badań nad wykorzystaniem membran polisulfonowych w procesie ultrafiltracyjnego oczyszczania wodnych roztworów z barwników.



Rys.14. Zależność współczynnika eliminacji barwnika od ciśnienia dla wybranych membran o różnej grubości: 30/A/, 50/B/, 65/C/, 80/D/, 110/E/, 135 μ m /F/. Pomiary wykonano dla barwnika - czerni bezpośredniej Meta / m.cz. 781,2 / przy stężeniu początkowym roztworu barwnika: 50/1/, 100/2/, 150 g/m³/3/. Temperatura roztworu odlewniczego: 318 K. Czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s.



Rys.15. Zależność współczynnika eliminacji barwnika od grubości membran dla różnych początkowych stężeń roztworu barwnika: 50/A/, 100/B/, 150 g/m³ /C/. Pomiary wykonano dla barwnika - czerni bezpośredniej Meta / m.cz. 781,2 / przy ciśnieniach: 1,0/1/, 2,0/2/, 2,5 MPa /3/. Temperatura roztworu odlewniczego: 318 K. Czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s.

17. SZCZEGÓŁOWE BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MEMBRAN W UKŁADZIE STATYCZNYM

Opierając się na wynikach prób wstępnych do dalszych badań wybrano membrany sekwencji I o grubości nie przekraczającej 110 μm formowane z roztworów o różnych temperaturach /303, 318, 333, 348 K/ przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s. Zrezygnowano z membran sekwencji II formowanych przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 90 i 120 s /seria 2 i 3/ z roztworu o temperaturze 318 K, ze względu na ich bardzo małą przepuszczalność w stosunku do roztworów barwników. Zrezygnowano również z membran uzyskiwanych przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 30 s /seria 1/. Membrany tej ostatniej serii wyeliminowano z przyczyn natury technicznej. Formowanie membran przez odparowanie rozpuszczalnika w tak krótkim czasie jest możliwe, ale sprawia dużo trudności ze względu na konstrukcję urządzenia do wylewania membran /rozdział 8.2/ oraz ze względu na zbyt małą lepkość wylanego filmu w momencie zanurzania w kąpieli żelującej. Produkcja tych membran w większej skali byłaby więc znacznie utrudniona.

Założono, że temperatura roztworu odlewniczego i grubość membrany będą wystarczającymi parametrami pozwalającymi na płynną regulację zarówno selektywności, jak i przepuszczalności hydraulicznej membran.

Ze względu na korzystne warunki prowadzenia procesu /stabilność przepływu przez membranę/ zdecydowano się na przeprowadzenie dalszych doświadczeń w instalacji do badań w układzie statycznym. Badania w tej instalacji nie wymagają żadnych nakładów energetycznych, a pozwalają na sprawdzenie przydatności membran w procesie ciśnieniowej separacji określonych związków.

Celem tej serii pomiarów było:

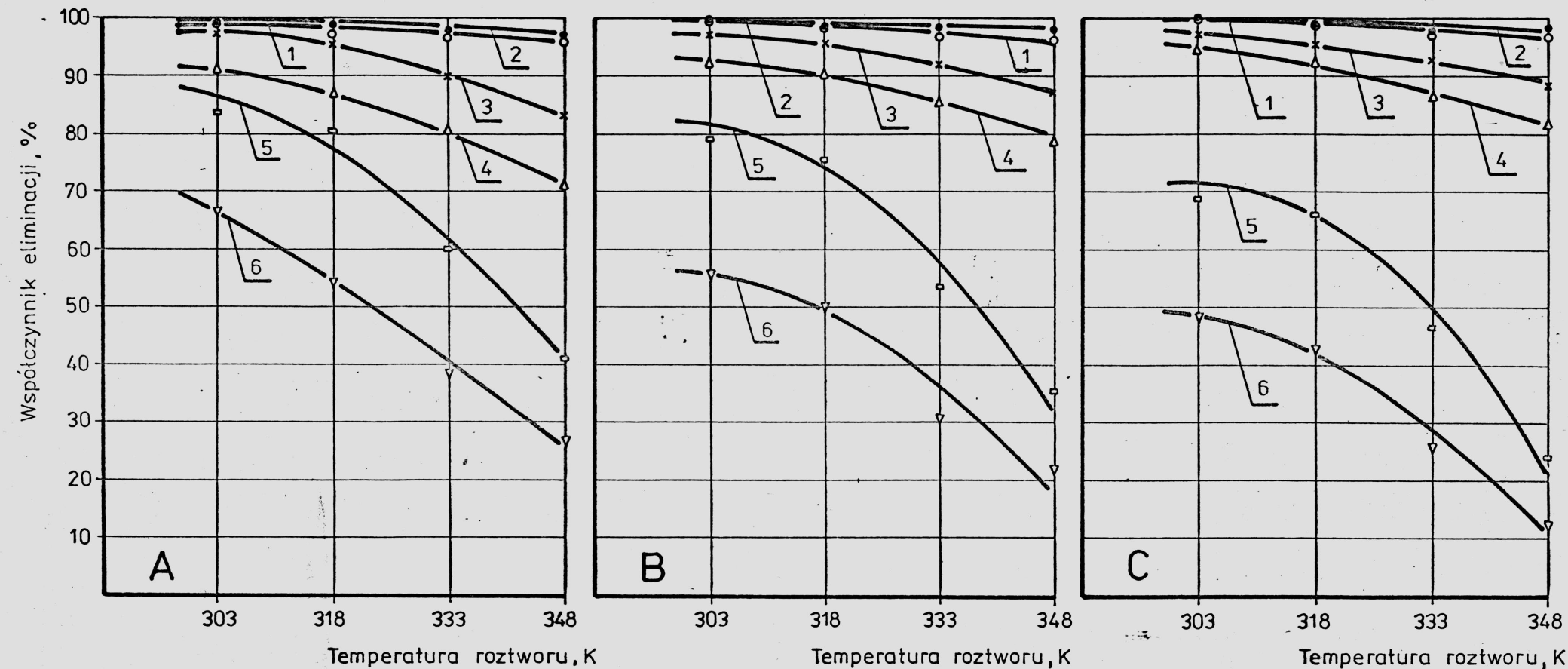
- określenie właściwości separacyjnych membran w stosunku do wybranych barwników o różnej masie cząsteczkowej,
- sporządzenie zależności współczynnika eliminacji od masy cząsteczkowej barwników /charakterystyki eliminacyjne membran/,
- określenie wpływu stężenia barwników w roztworach wodnych na efektywność procesu ultrafiltracji.

17.1. Wpływ temperatury roztworu odlewniczego na selektywność membran

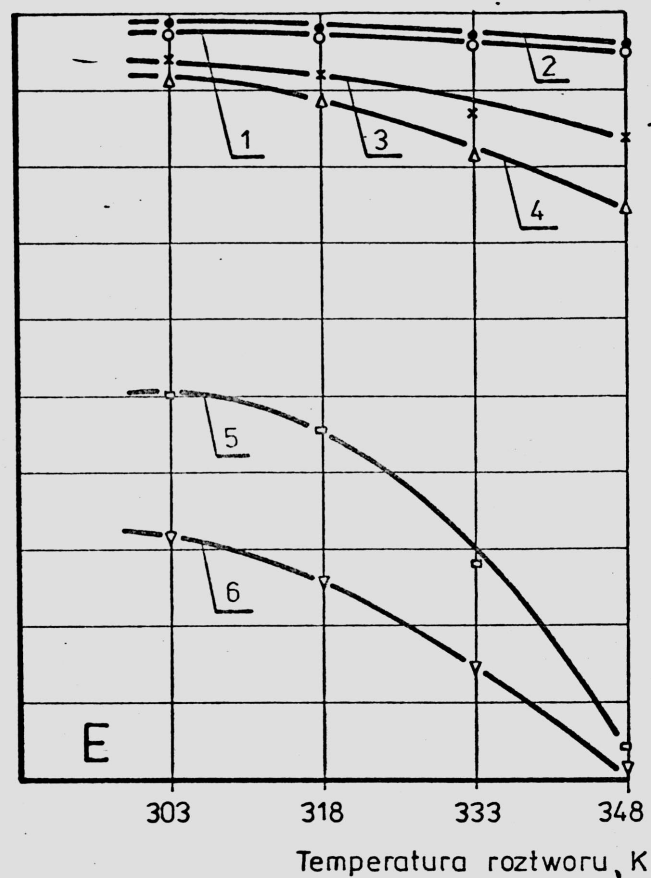
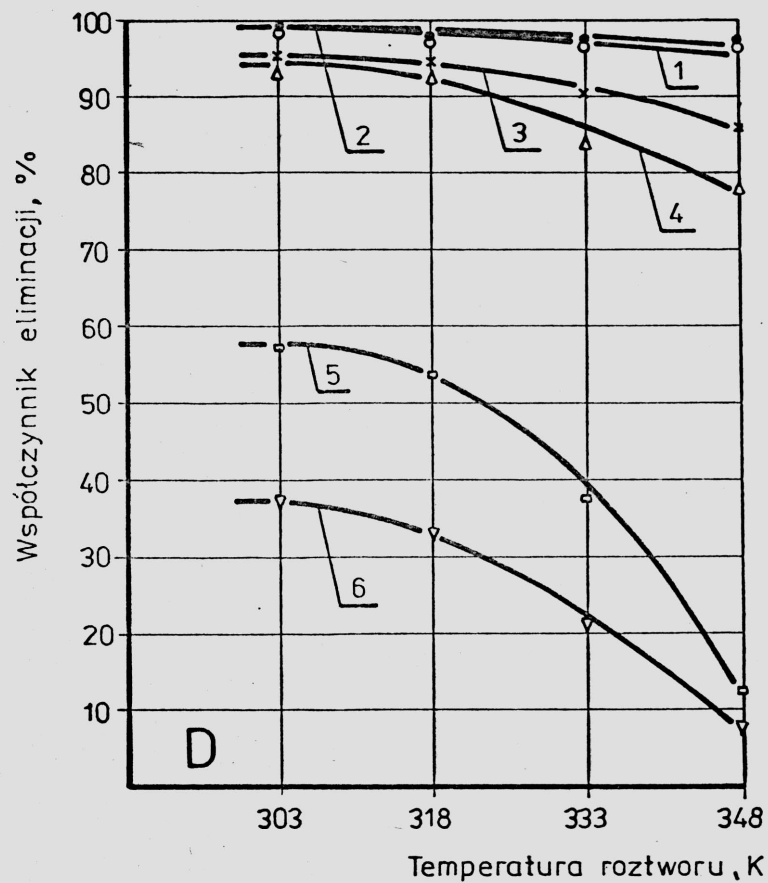
Badaniom poddano wybrane grupy membran sekwencji I wszystkich serii /tabela 8/. Średnia grubość membran w każdej grupie wynosiła 65 μm . Pomiary przeprowadzono w stosunku do wszystkich barwników scharakteryzowanych w tabeli 9 z wyjątkiem czerni bezpośredniej, którą wykorzystano w próbach wstępnych. Stężenie barwników w roztworze wodnym wynosiło 100 g/m³.

Zaobserwowana wcześniej zależność właściwości separacyjnych od temperatury roztworu odlewniczego dla barwnika o masie cząsteczkowej 781,2 została potwierdzona również dla innych barwników /rys. 16a i 16b/. Podwyższenie temperatury roztworu odlewniczego powoduje zmniejszenie współczynnika eliminacji tym większe, im wyższe ciśnienie jest wywierane na membranę i im mniejsza jest masa cząsteczkowa barwnika. Należy zwrócić uwagę, że w przypadku barwników o dużej masie cząsteczkowej /czerwień helionowa - m.cz. 1048,2, zieleń bezpośrednia - m.cz. 878,1/ współczynnik eliminacji wynosi 95 + 100 % dla wszystkich membran niezależnie od ciśnienia, przy czym zdolność do całkowitej eliminacji tych barwników przy ciśnieniu 1,0 i 1,5 MPa wykazują membrany formowane z roztworu o temperaturze 303 K. Zróżnicowanie wartości współczynników eliminacji dla barwników o małej masie cząsteczkowej /oranż metylowy - m.cz. 327, czerwień metylowa - m.cz. 291/ w zależności od temperatury roztworu i ciśnienia jest dużo większe i w skrajnym przypadku barwniki te są prawie całkowicie przepuszczane przez membranę /membrana formowana z roztworu o temperaturze 348 K; ciśnienie 2,0 i 2,5 MPa/.

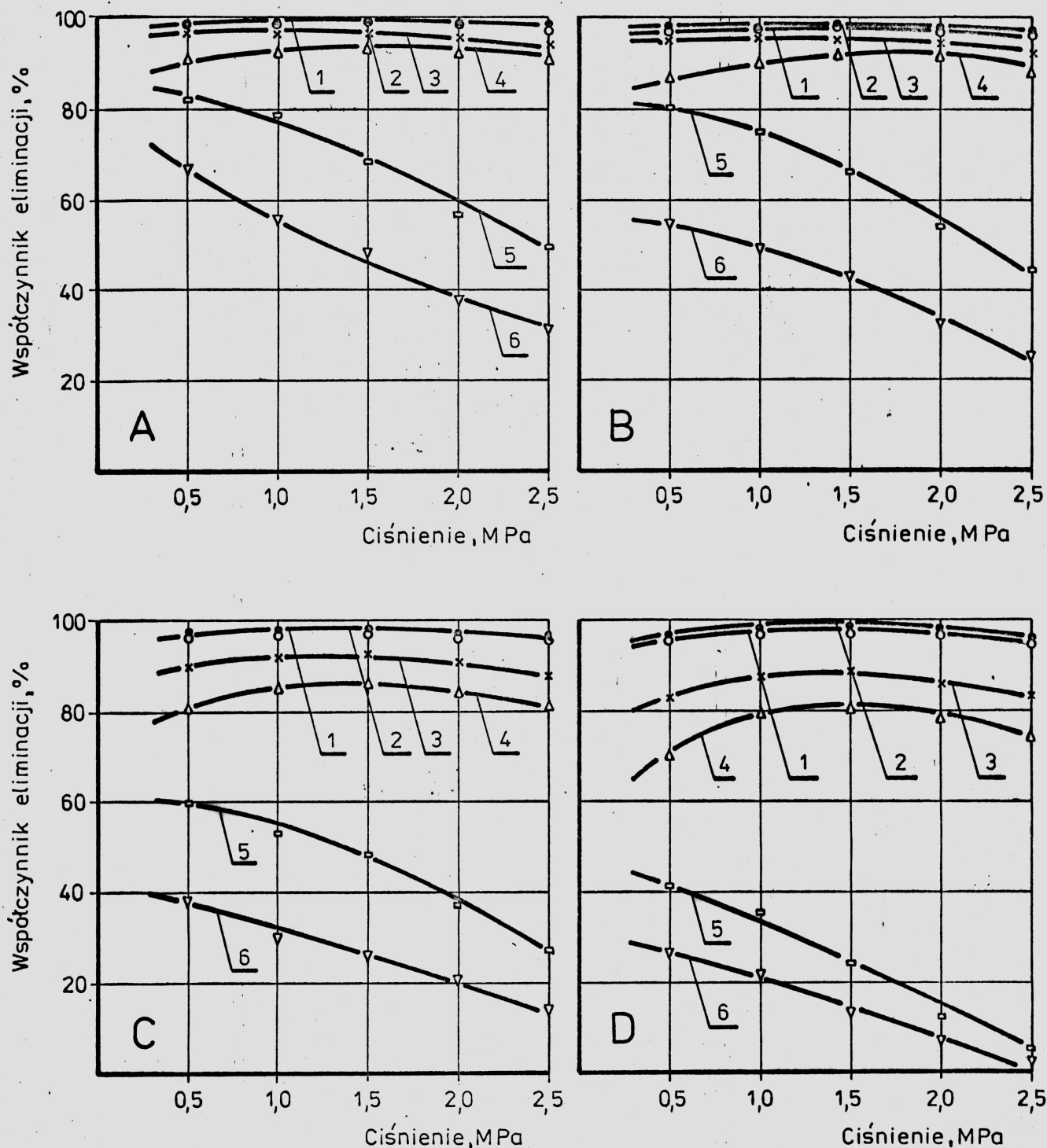
Na podstawie przeprowadzonych pomiarów sporządzono dla wybranych membran zależność współczynnika eliminacji barwnika od ciśnienia wywieranego na membranę /rys. 17/. Stwierdzono, że badane membrany wykazują przy pewnych ciśnieniach maksimum eliminacji barwników o dużej masie cząsteczkowej, przy czym dla barwników o m.cz. 1048,2 i 878,1 zależność ta jest słabo widoczna /można stwierdzić, że eliminacja tych związków praktycznie nie zależy od ciśnienia/, natomiast dla barwników o m.cz. 593,6 i 461 maksimum eliminacji jest wyraźne i przesuwa się tym bardziej w stronę niższych ciśnień, im wyższa jest temperatura



Rys.16a. Zależność współczynnika eliminacji barwnika od temperatury roztworu odlewniczego dla różnych barwników: czerwien helion. m.cz.1048,2/1/, zieleni bezp. m.cz.878,1/2/, żółcień helakt. m.cz.593,6/3/, czerni erioch. m.cz.461/4/, oranżu metyl. m.cz.327/5/, czerwieni metyl. m.cz.291/6/. Pomiary wykonano przy ciśnieniach: 0,5/A/, 1,0/B/, 1,5 MPa /C/. Stężenie początkowe roztworów barwników: 100 g/m³. Grubość membran: 65 μ m. Czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s.



Rys.16b. Zależność współczynnika eliminacji barwnika od temperatury roztworu odlewniczego dla różnych barwników: czerwień helion. m.cz.1048,2/1/, zieleń bezp. m.cz.878,1/2/, żółcień helakt. m.cz.593,6/3/, czerń erioch. m.cz.461/4/, oranż metyl. m.cz.327/5/, czerwień metyl. m.cz.291/6/. Pomiary wykonano przy ciśnieniach: 2,0/D/, 2,5 MPa /E/. Stężenie początkowe roztworów barwników: 100 g/m³. Grubość membran: 65 μm. Czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s.



Rys.17. Zależność współczynnika eliminacji barwnika od ciśnienia dla membran sporządzonych z roztworów o różnych temperaturach: 303/A/, 318/B/, 333/C/, 348 K /D/ i dla różnych barwników: czerwień helion. m.cz.1048,2/1/, zielen bezp. m.cz.878,1/2/, żółcień helakt. m.cz.593,6/3/, czerń erioch. m.cz.461/4/, oranż metyl. m.cz.327/5/, czerwień metyl. m.cz.291/6/. Stężenie początkowe roztworów barwników: 100 g/m³. Grubość membran: 65 μ m. Czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s.

roztworu odlewniczego. W przypadku barwników o małej masie cząsteczkowej /327 i 291/ eliminacja wyraźnie zmniejsza się wraz ze zwiększaniem ciśnienia wywieranego na membranę.

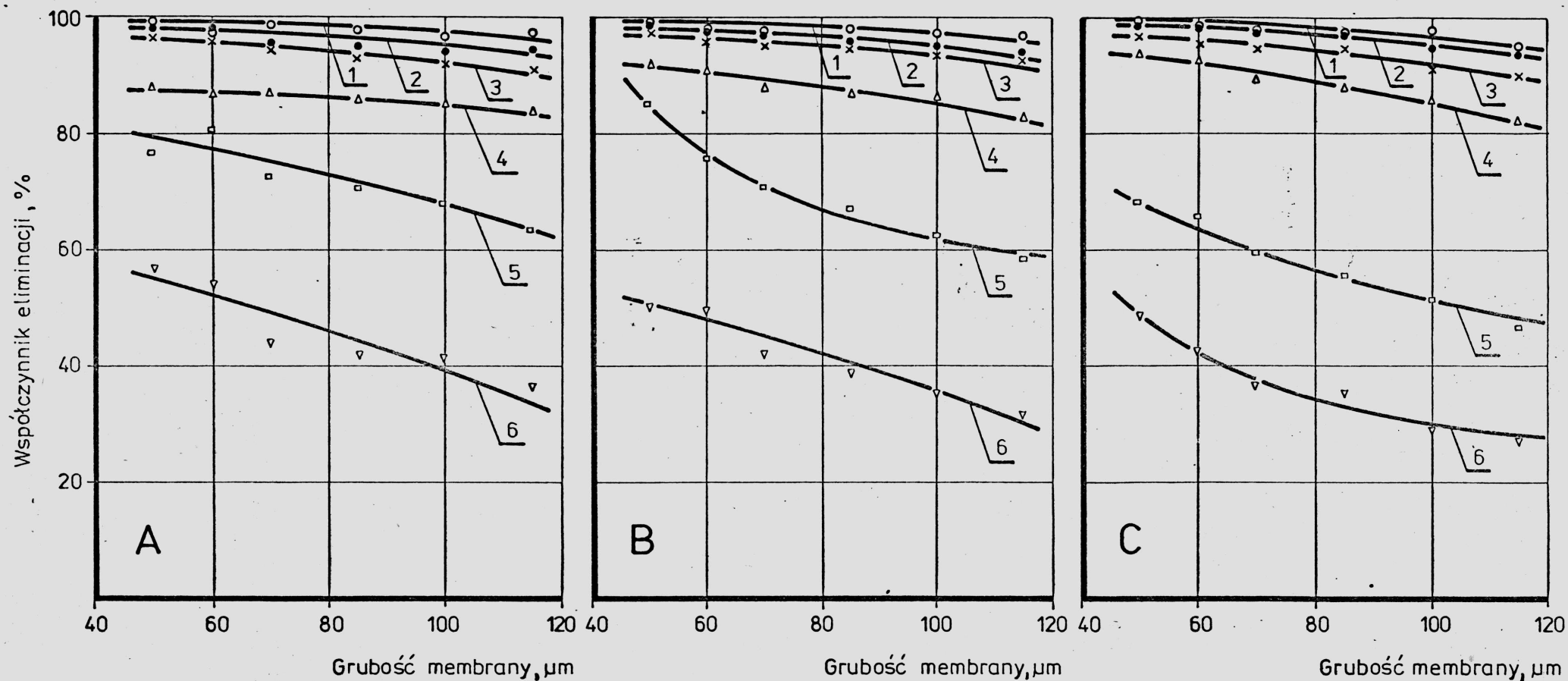
Uzyskane wyniki wskazują, że średni promień porów rośnie wraz z temperaturą roztworu, z którego formowane są membrany. Przypuszczenie to zostało potwierdzone przez późniejsze badania /rozdział 19.2/.

Wydaje się, że mechanizm separacji membranowej w badanym procesie można w prosty sposób wyjaśnić w oparciu o porowy model przepływu, według którego membrana pełni rolę "sita molekularnego" /rozdział 2.4/. Zgodnie z tym modelem można sądzić, że wymiary cząsteczek barwników o dużej masie cząsteczkowej są większe od średnicy porów badanych membran /brak w pewnych przypadkach 100 % eliminacji tych związków może wynikać z rozrzutu wymiarów porów membrany/, natomiast wymiary cząsteczek barwników o małej masie cząsteczkowej są porównywalne ze średnicą porów membran formowanych z roztworów o temperaturach 303 i 318 K, a dużo mniejsze od średnicy porów membran formowanych z roztworów o temperaturach 333 i 348 K /niecałkowite przepuszczanie tych związków może wynikać z rozrzutu wymiarów porów membrany/.

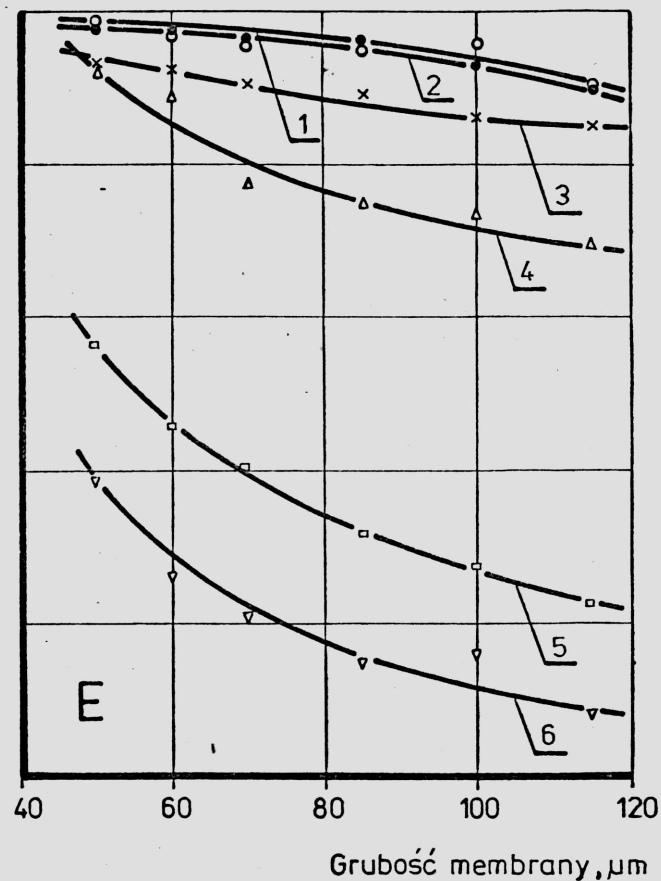
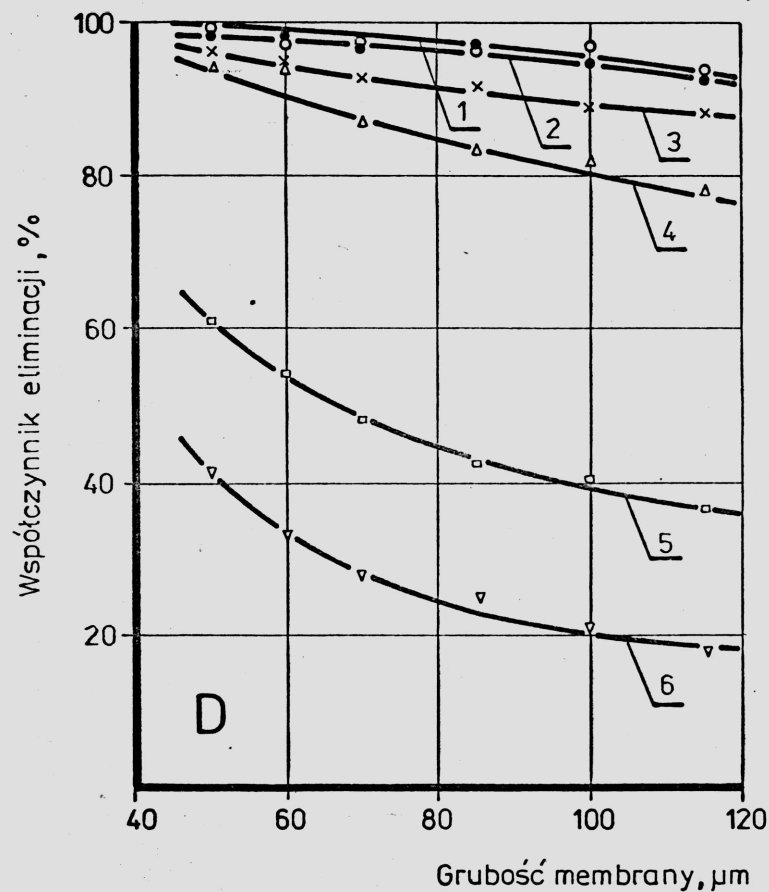
17.2. Wpływ grubości membran na ich właściwości

Badaniom poddano membrany formowane z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s o grubości od 50 do 115 μm /sekwencja I, seria 2 - tabela 8/. Membrany podzielono na sześć grup o średniej grubości membran w grupie: 50, 60, 70, 85, 100, 115 μm . Pomiarów przeprowadzono, podobnie jak w przypadku badań przedstawionych w rozdziale 17.1, w stosunku do wszystkich barwników scharakteryzowanych w tabeli 9 z wyjątkiem czerni bezpośredniej, którą wykorzystano w próbach wstępnych. Stężenie barwników w roztworze wynosiło 100 g/m^3 .

Zaobserwowana wcześniej zależność właściwości separacyjnych od grubości membran dla barwnika o masie cząsteczkowej 781,2 została potwierdzona również dla innych barwników /rys. 18 a i 18 b/. Wzrost grubości membran powoduje zmniejszenie współczynnika eliminacji tym większe, im wyższe ciśnienie jest wywierane



Rys.18a. Zależność współczynnika eliminacji barwnika od grubości membran dla różnych barwników: czerwień helion. m.cz.1048,2/1/, zielenć bezp. m.cz.878,1/2/, żółcień helakt. m.cz.593,6/3/, czerń erioch. m.cz.461/4/, oranż metyl. m.cz.327/5/, czerwień metyl. m.cz.291/6/. Pomiary wykonano przy ciśnieniach: 0,5/A/, 1,0/B/, 1,5 MPa /C/. Stężenie początkowe roztworów barwników: 100 g/m^3 . Temperatura roztworu odlewniczego: 318 K. Czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s.



Rys. 18b. Zależność współczynnika eliminacji barwnika od grubości membran dla różnych barwników: czerwien helion. m.cz.1048,2/1/, zieleni bezp. m.cz.878,1/2/, żółcień helakt. m.cz.593,6/3/, czerń erioch. m.cz.461/4/, oranż metyl. m.cz.327/5/, czerwien metyl. m.cz.291/6/. Pomiar wykonano przy ciśnieniach: 2,0/D/, 2,5 MPa /E/. Stężenie początkowe roztworów barwników: 100 g/m³. Temperatura roztworu odlewniczego: 318 K. Czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s.

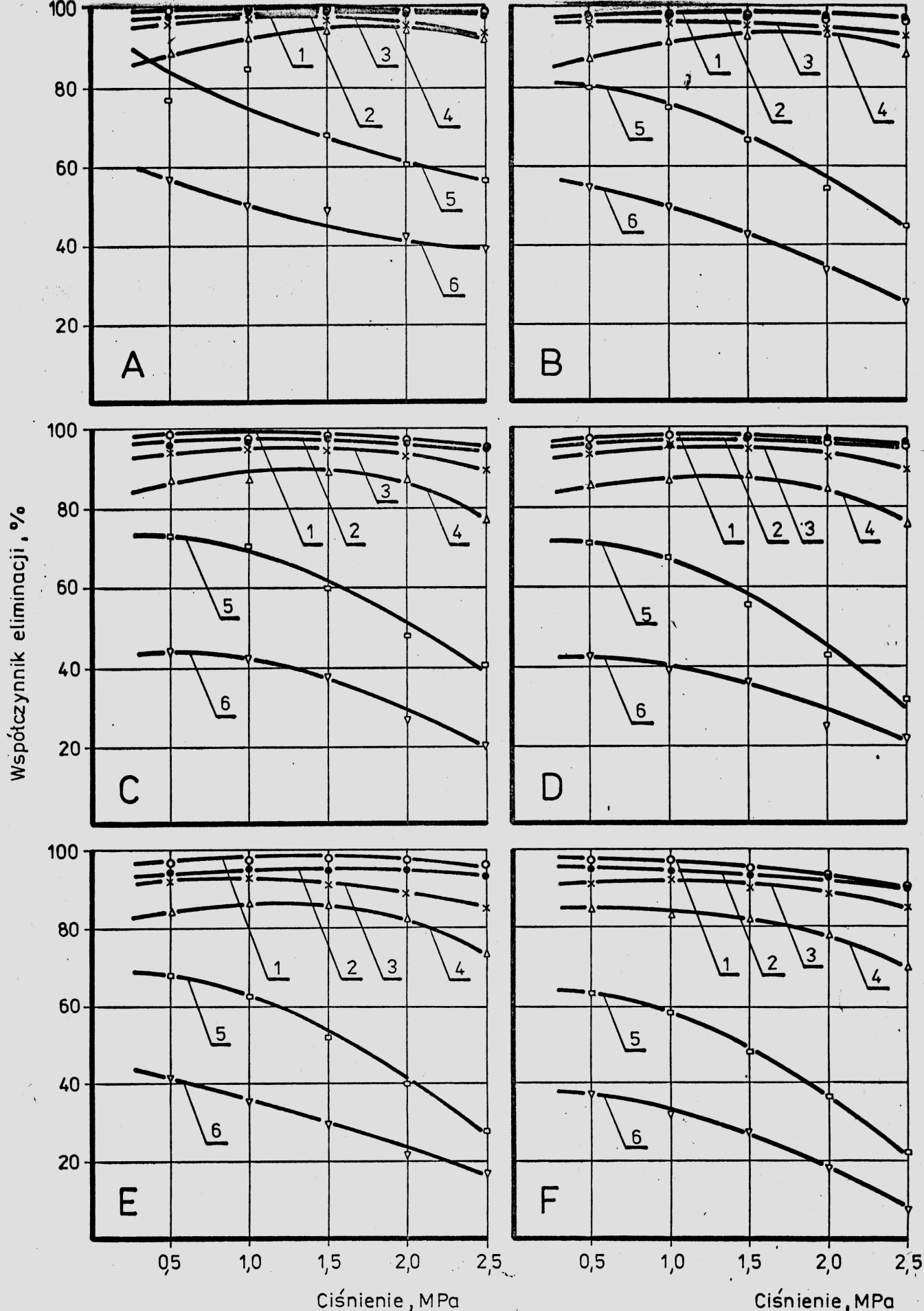
na membranę i im mniejsza jest masa cząsteczkowa barwnika. Należy zwrócić uwagę, że w przypadku barwników o dużej masie cząsteczkowej współczynnik eliminacji dla membran o grubości nie przekraczającej $100\text{ }\mu\text{m}$ wynosi $95 \pm 100\%$, a zmniejsza się do 90% dla membran o grubości $115\text{ }\mu\text{m}$, niezależnie od ciśnienia. Natomiast w przypadku barwników o małej masie cząsteczkowej eliminacja maleje z $55 \pm 75\%$, dla membran o grubości $50\text{ }\mu\text{m}$ przy ciśnieniu $0,5\text{ MPa}$, do $10 \pm 20\%$ dla membran o grubości $115\text{ }\mu\text{m}$ przy ciśnieniu $2,5\text{ MPa}$.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów sporządzono dla wybranych membran zależność współczynnika eliminacji barwnika od ciśnienia wywieranego na membranę /rys. 19/. Podobnie jak w rozdziale 17.1, stwierdzono, że badane membrany wykazują przy pewnych ciśnieniach maksimum eliminacji barwników o dużej masie cząsteczkowej, przy czym dla barwników o m.cz. 1048,2 i 878,1 zależność ta jest słabo widoczna /można stwierdzić, że eliminacja tych związków praktycznie nie zależy od ciśnienia/, natomiast dla barwników o m.cz. 593,6 i 461 maksimum eliminacji jest wyraźne i przesuwa się tym bardziej w stronę niższych ciśnień, im grubsza jest membrana. W przypadku barwników o małej masie cząsteczkowej /327 i 291/ eliminacja wyraźnie zmniejsza się wraz ze zwiększaniem ciśnienia wywieranego na membranę.

Uzyskane wyniki wskazują, że średni promień porów rośnie wraz z grubością membrany. Wniosek ten został potwierdzony w późniejszych badaniach /rozdział 19.2/.

Zakładając, że w badanym procesie spełniony jest porowy model przepływu, można sądzić, że wymiary cząsteczek barwników o dużej masie cząsteczkowej są większe od średnicy porów badanych membran /brak w pewnych przypadkach 100% eliminacji tych związków może wynikać z rozrzutu wymiarów porów membrany/, natomiast wymiary cząsteczek barwników o małej masie cząsteczkowej są porównywalne ze średnicą porów membran o grubości $50 \pm 70\text{ }\mu\text{m}$, a dużo mniejsze od średnicy porów membran grubszych niż $80\text{ }\mu\text{m}$ /niecałkowite przepuszczanie tych związków może wynikać z rozrzutu wymiarów porów/.

W czasie badań właściwości separacyjnych membran określano również ich właściwości transportowe. Zaobserwowano, że na początku procesu przepływ objętościowy roztworu barwnika był



Rys.19. Zależność współczynnika eliminacji barwnika od ciśnienia dla membran o różnej grubości: 50/A/, 60/B/, 70/C/, 85/D/, 100/E/, 115 μm /F/ i dla różnych barwników: czerwień helion. m.cz.1048,2/1/, zielen bezp. m.cz.878,1/2/, żółcień helakt. m.cz.593,6/3/, czern erioch. m.cz.461/4/, oranż metyl. m.cz.327/5/, czerwień metyl. m.cz.291/6/. Stężenie początkowe roztworów barwników: 100 g/m³. Temperatura roztworu odlewniczego: 318 K. Czas odparowania rozpuszczalnika: 60

mniej od przepływu wody destylowanej średnio o 15 %, natomiast pod koniec procesu ultrafiltracji serii barwników /a więc po około 100 godzinach pracy membrany/ przepływ roztworu barwnika był mniej średnio o 20 ÷ 25 % od przepływu wody destylowanej.

Z reguły właściwości transportowe membran w czasie ich długiej pracy znacznie się pogarszają [82]. Dotyczy to zwłaszcza membran o niecałkowicie ustabilizowanym przepływie w końcowej fazie ich pracowania. Stałe działanie ciśnienia na membranę sprzyjające powolnym zmianom w jej strukturze wewnętrznej, jak również wnikanie cząsteczek związków separowanych w pory i gromadzenie się ich przy powierzchni błony, powodują systematyczne zmniejszanie przepuszczalności.

W opisywanych badaniach względnie stały przepływ przez membranę można wytłumaczyć częstym płukaniem aparatu i membrany, co oczywiście wymagało przerywania działania ciśnienia na membranę. Czynność tą wykonywano zawsze przed rozpoczęciem cyklu badawczego z nowym barwnikiem. Późniejsze badania wykazały, że przy ciągłej pracy membrany w układzie statycznym /bez mieszania roztworu przy powierzchni membrany/ właściwości membran nie zmieniają się w ciągu pierwszych 30 + 40 godzin pracy, a potem gwałtownie się pogarszają /rozdział 18.2/.

17.3. Charakterystyki eliminacyjne membran

Na podstawie otrzymanych wyników /rozdział 17.1 i 17.2/ sporządzono charakterystyki eliminacyjne badanych membran, czyli zależności współczynnika eliminacji od masy cząsteczkowej przepuszczanego barwnika /rys. 20 a, b, c i 21 a, b, c/.

Ze względu na to, że charakterystyki eliminacyjne membran o różnych grubościach są bardzo zbliżone, wyniki badań przedstawiono na rysunkach dla trzech wybranych grup membran o grubościach 50, 85, 115 μm /rys. 21 a, b, c/.

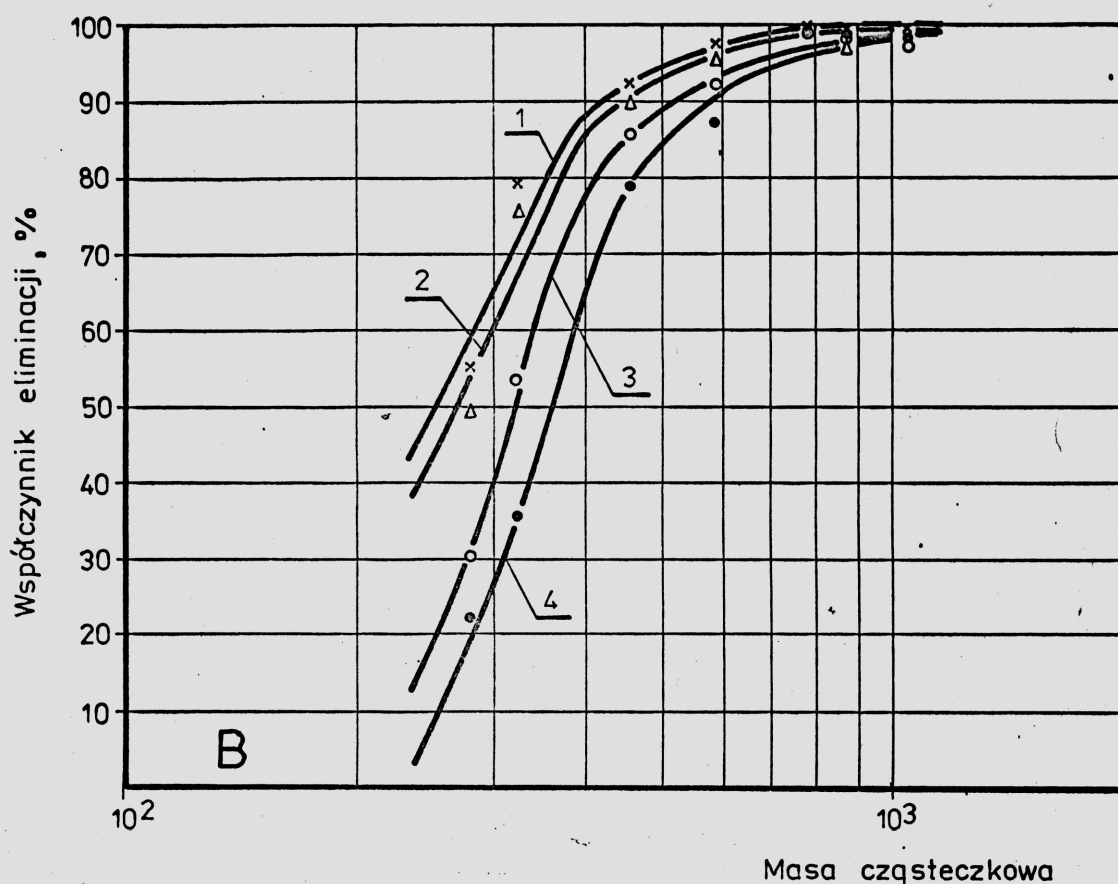
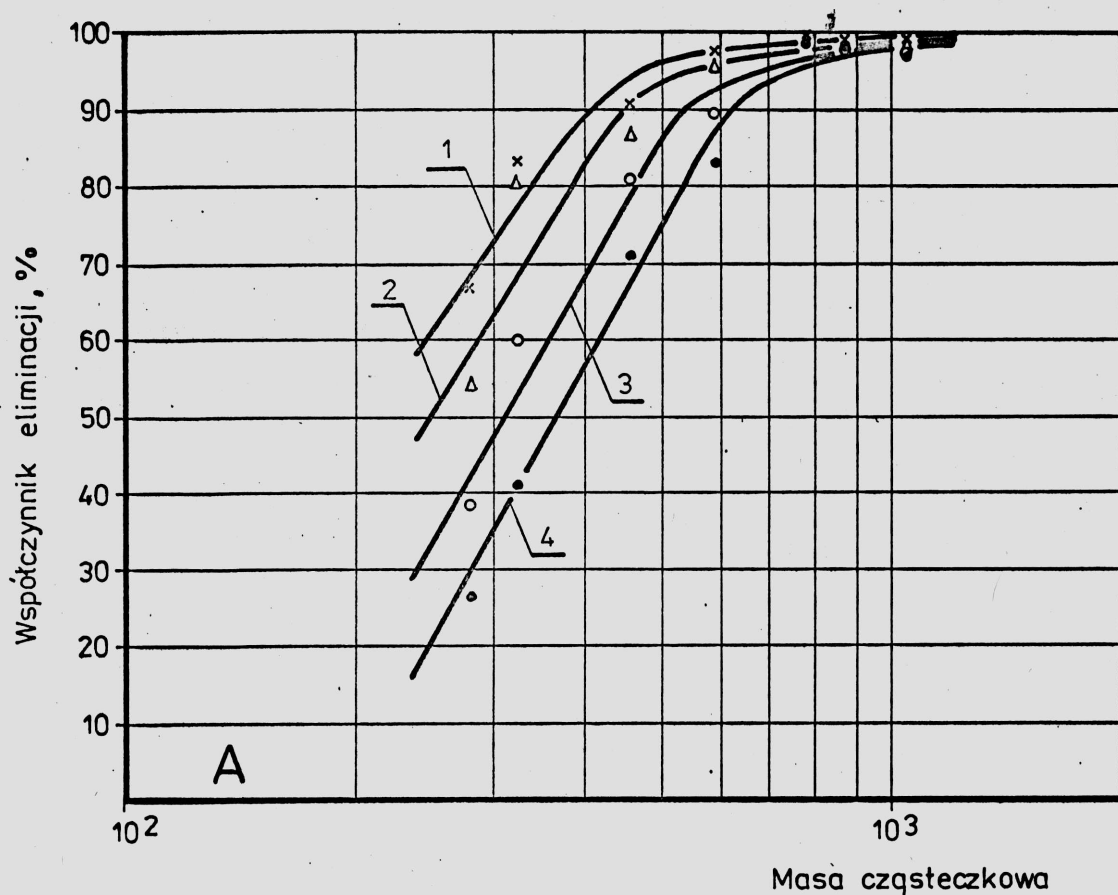
Na rysunkach widać wyraźną zależność współczynnika eliminacji od masy cząsteczkowej barwnika. Zwiększenie grubości membrany, jak również podwyższenie temperatury roztworu odlewniczego, powoduje przesunięcie charakterystyki eliminacyjnej w prawo, co oznacza zwiększenie GMC /GMC - graniczna masa cząsteczkowa, tj.

najmniejsza masa cząsteczkowa substancji całkowicie zatrzymywanej przez membranę/, natomiast wzrost ciśnienia w zakresie od 0,5 do 2,0 MPa nie powoduje dużych zmian w wielkości GMC. Można przyjąć, że wartości GMC wynoszą: dla membran o grubości 50, 85, 115 μm formowanych z roztworu o temperaturze 318 K odpowiednio 770, 1100 i około 1600, dla membran o grubości 65 μm formowanych z roztworów o temperaturach 303, 318, 333, 348 K odpowiednio 700, 800, 1100 i około 1500. Przy ciśnieniu 2,5 MPa wartości GMC znacznie się zwiększają, zwłaszcza dla grubych membran /rys. 21 c/.

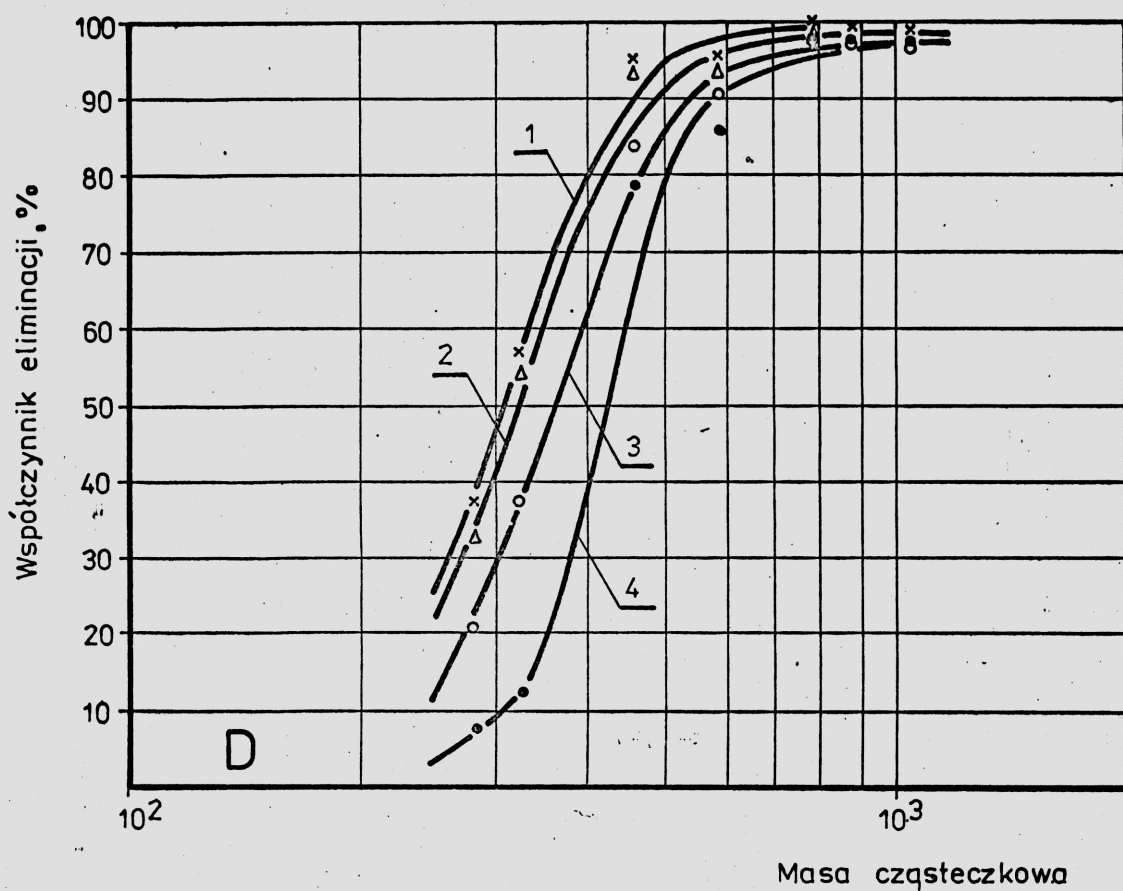
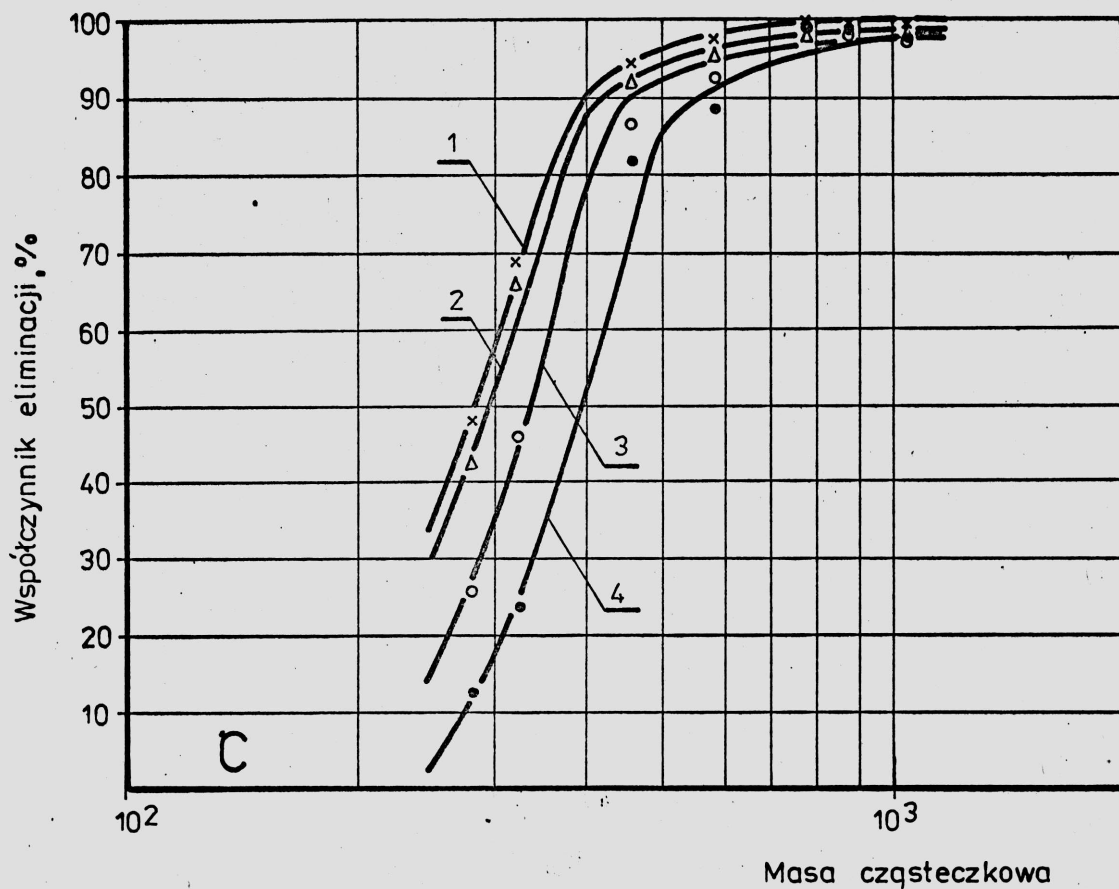
Kształt otrzymanych krzywych pozwala przypuszczać, że zwiększenie ciśnienia spowoduje zwiększenie MCp / MCp - największa masa cząsteczkowa substancji całkowicie przepuszczanej przez membranę/. Na podstawie przeprowadzonych badań trudno jest podać dokładne wartości MCp /co zresztą nie było celem badań, gdyż skoncentrowano się na wartościach GMC/, ale szacunkowo można przyjąć, że wynoszą one około 100÷300.

Kształt charakterystyk eliminacyjnych daje pewną informację o wielkości rozrzutu wymiarów porów w membranie. Im bardziej "ostra" jest charakterystyka /większe nachylenie krzywej/, tym mniejszy jest rozrzut wymiarów porów. Z rysunków widać, że przy wyższych ciśnieniach charakterystyki stają się bardziej "ostre", co spowodowane jest głównie zwiększeniem MCp . Wskazywałoby to na zmiany strukturalne zachodzące wewnątrz membrany pod wpływem wysokich ciśnień.

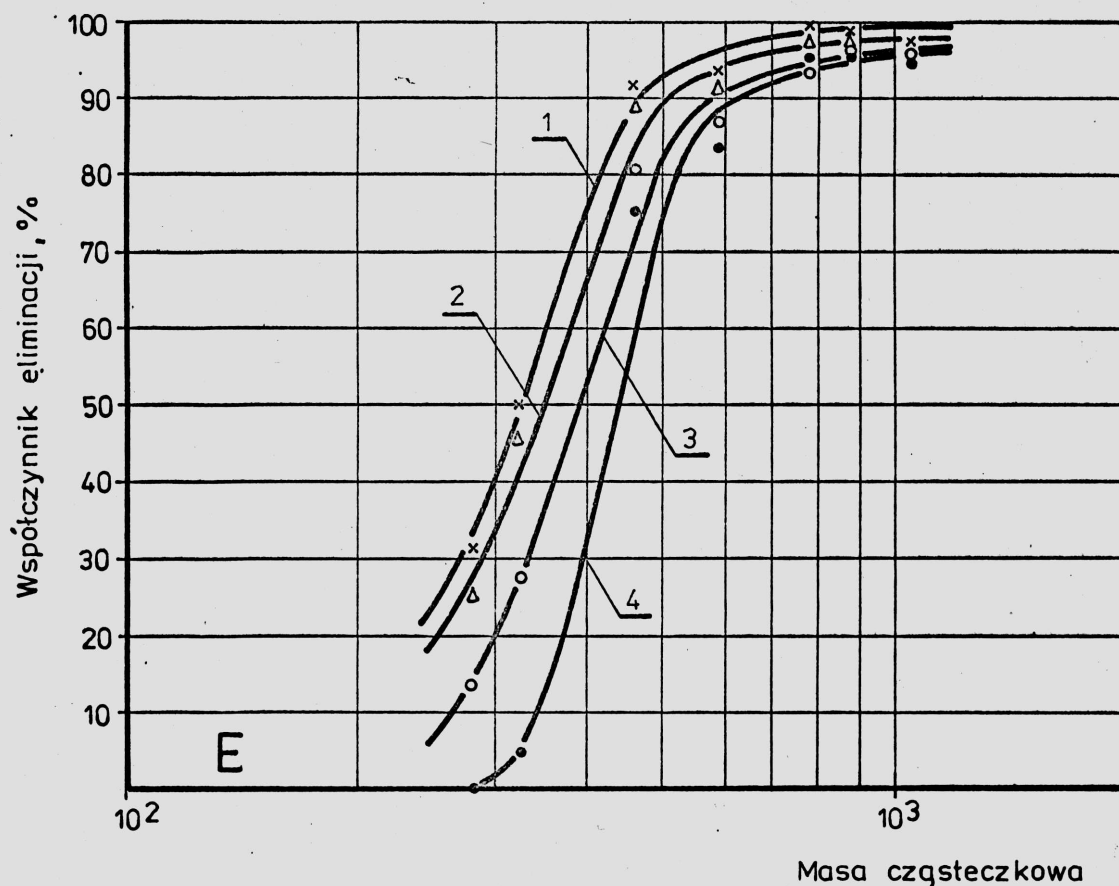
Badania Kukushkiny i in. [57] wykazały, że w przypadku barwników azowych, współczynnik eliminacji jest tym większy, im większa jest liczba grup azowych w cząsteczce barwnika, a przy jednakowej liczbie tych grup - im większa jest masa cząsteczkowa barwnika. Wyniki badań prezentowane w niniejszej pracy w zasadzie potwierdzają te wnioski, chociaż, zgodnie z powyższym, eliminacja czerwieni helionowej /barwnik disazowy/ powinna być mniejsza niż zieleni bezpośredniej i czerni bezpośredniej /barwniki trisazowe/. Jednakże zależność tą zaobserwowano tylko w kilku przypadkach /rys. 20 aA, 20 c/, przy czym różnice pomiędzy wartościami współczynników eliminacji wyżej wymienionych barwników są minimalne, co przy prawie całkowitym zatrzymywaniu tych barwników przez badane membrany nie ma większego wpływu na kształt charakterystyk eliminacyjnych.



Rys.20a. Zależność współczynnika eliminacji od masy cząsteczkowej barwników dla membran sporządzonych z roztworów polisulfonu o temperaturach: 303/1/, 318/2/, 333/3/, 348 K /4/. Pomiary wykonano przy ciśnieniach: 0,5/A/, 1,0 MPa /B/. Stężenie początkowe roztworów barwników: 100 g/m³. Czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s, grubość membran: 65 μm.



Rys.20b. Zależność współczynnika eliminacji od masy cząsteczkowej barwników dla membran sporządzonych z roztworów polisulfonu o temperaturach: 303/1/, 318/2/, 333/3/, 348 K /4/. Pomiaru wykonano przy ciśnieniach: 1,5/C/, 2,0 MPa /D/. Stężenie początkowe roztworów barwników: 100 g/m³. Czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s, grubość membran: 65 μ m.

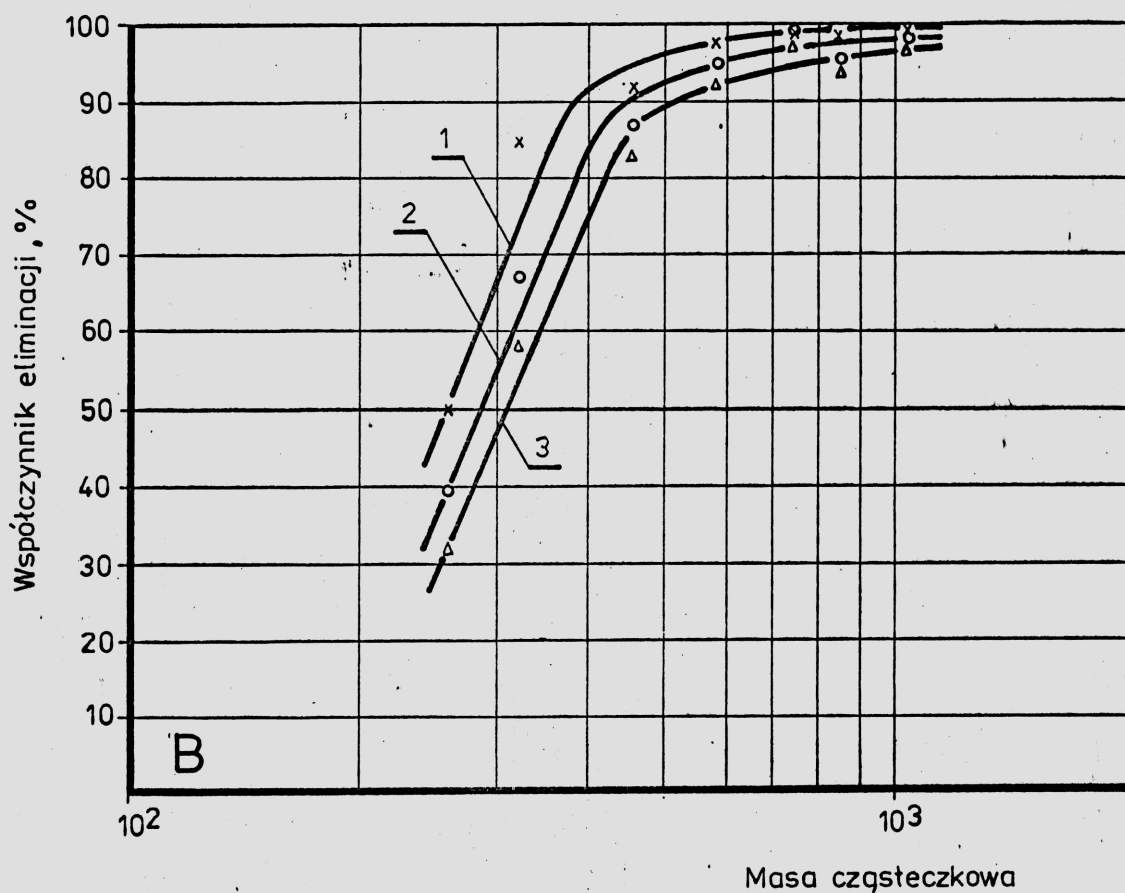
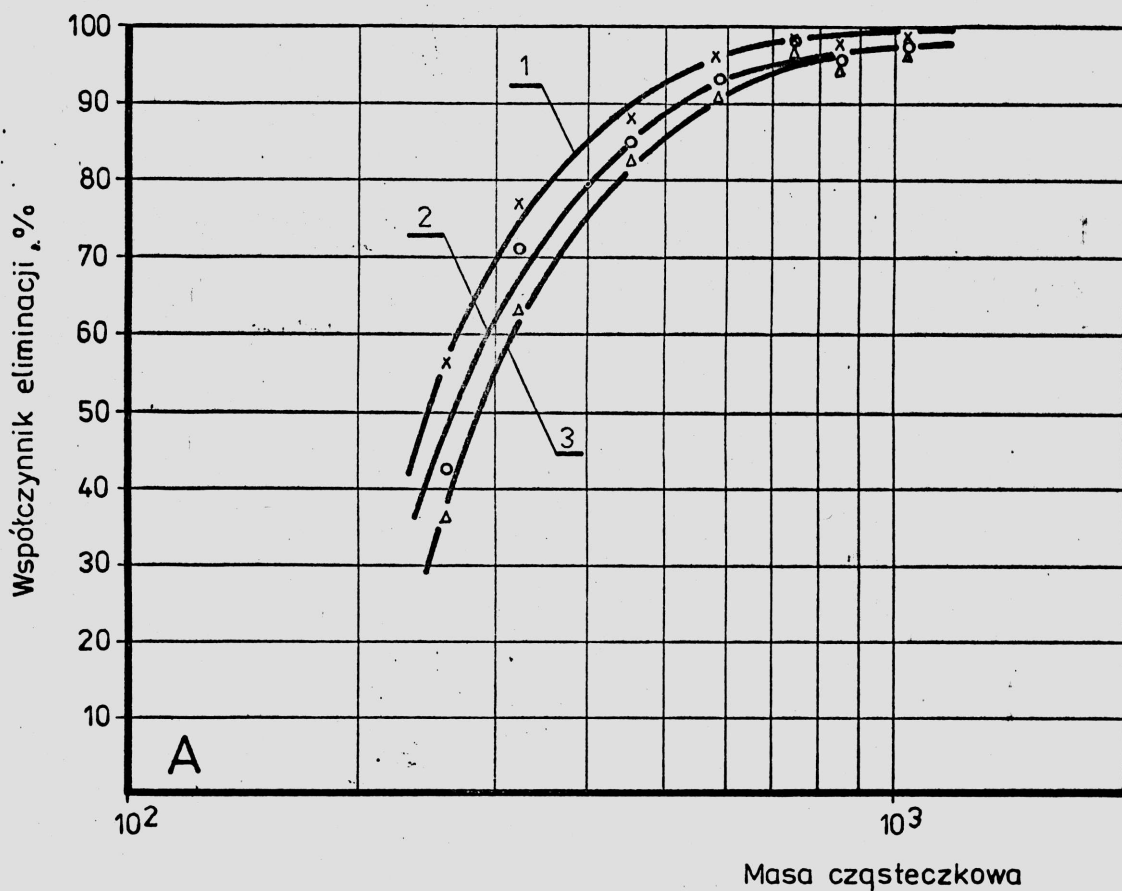


Rys.20c. Zależność współczynnika eliminacji od masy cząsteczkowej barwników dla membran sporządzonych z roztworów polisulfonu o temperaturach: 303/1/, 318/2/, 333/3/, 348 K /4/. Pomiary wykonano przy ciśnieniu 2,5 MPa. Stężenie roztworów barwników: 100 g/m³. Czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s, grubość membran: 65 μ m.

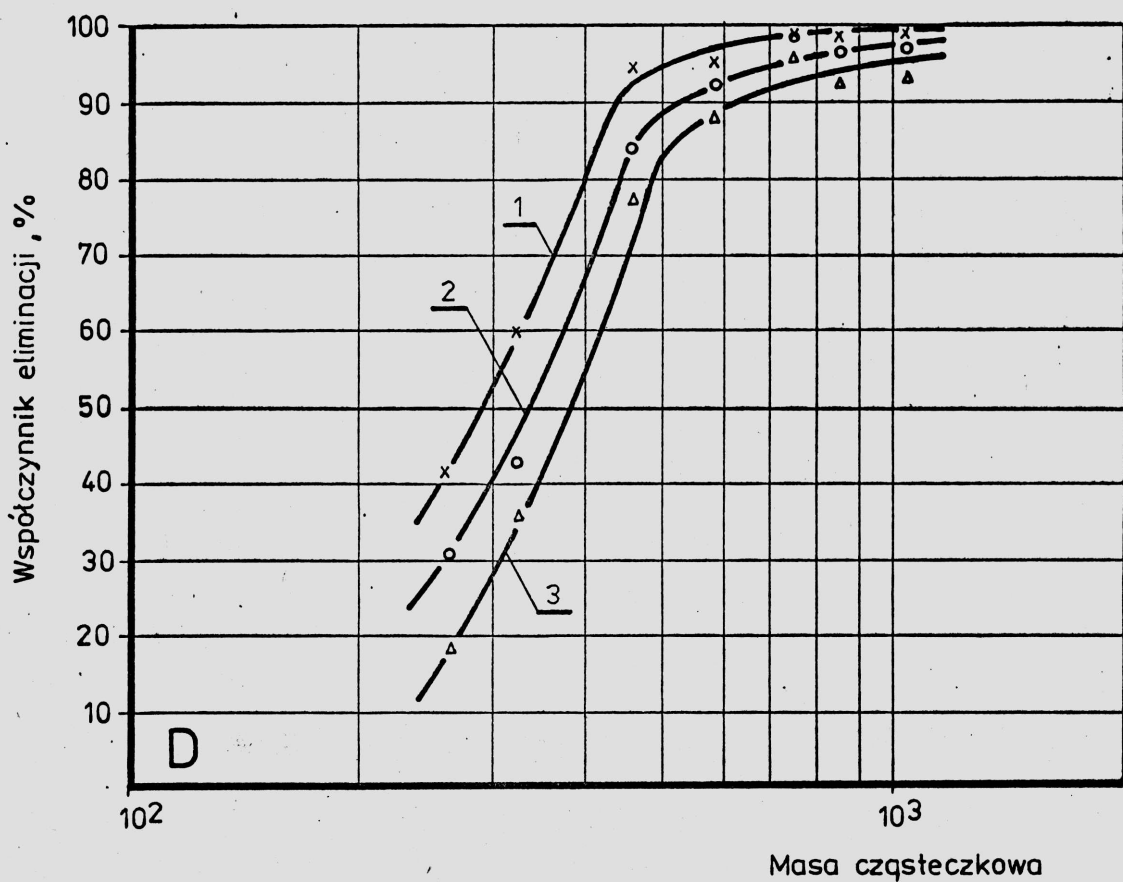
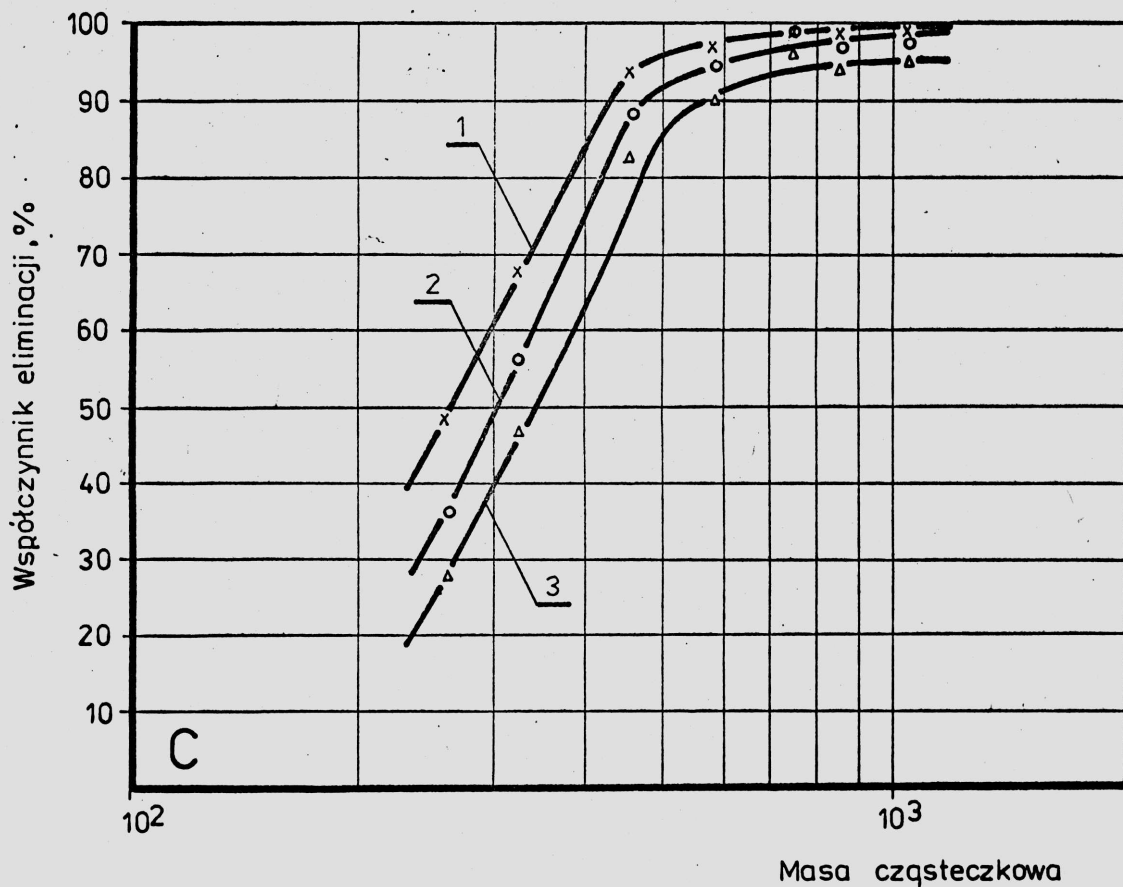
17.4. Wpływ stężenia barwników na właściwości membran

Badaniom poddano trzy wybrane membrany charakteryzujące się dobrymi właściwościami separacyjnymi: o grubości 85 i 115 μ m formowane z roztworu o temperaturze 318 K i o grubości 65 μ m formowaną z roztworu o temperaturze 303 K. Pomiary dla każdej membrany przeprowadzono dla pięciu wybranych barwników. Stężenie barwników w roztworze wodnym wynosiło 100, 200, 400, 600, 1000 g/m³.

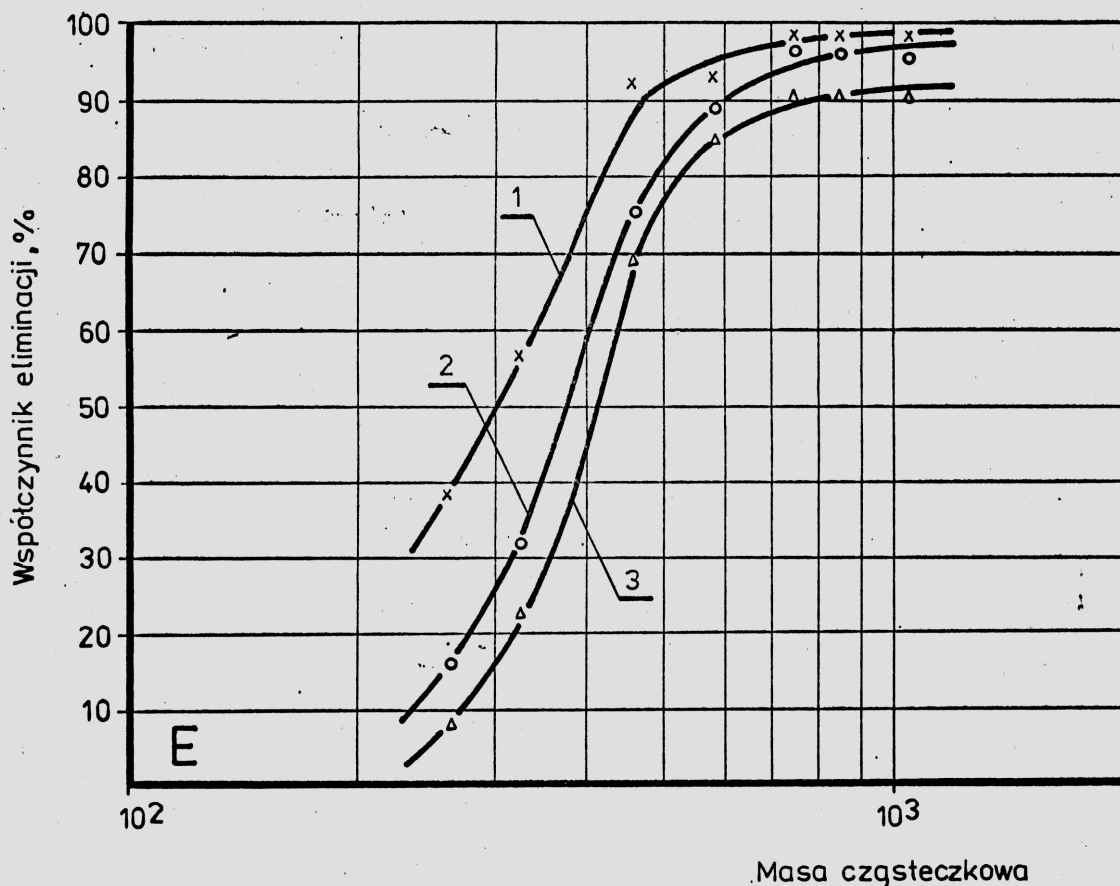
Wyniki badań wpływu stężenia barwników na właściwości separacyjne membran przedstawione na rys. 22, 23, 24, a na właściwości transportowe na rys. 25, 26, 27.



Rys. 21a Zależność współczynnika eliminacji od masy cząsteczkowej barwników dla wybranych membran o różnej grubości: 50/1/, 85/2/, 115 μ m /3/. Pomiary wykonano przy ciśnieniach: 0,5/A/, 1,0 MPa /B/. Stężenie początkowe roztworów barwników: 100 g/m³. Temperatura roztworu polisulfonu: 318 K, czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s.

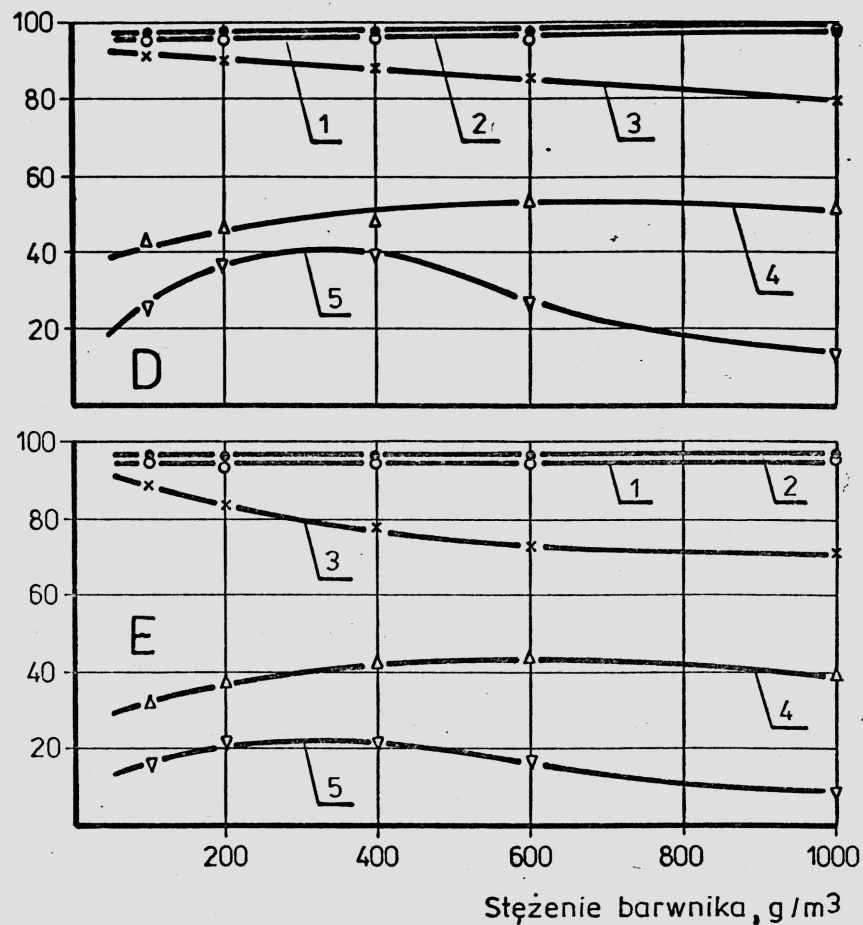
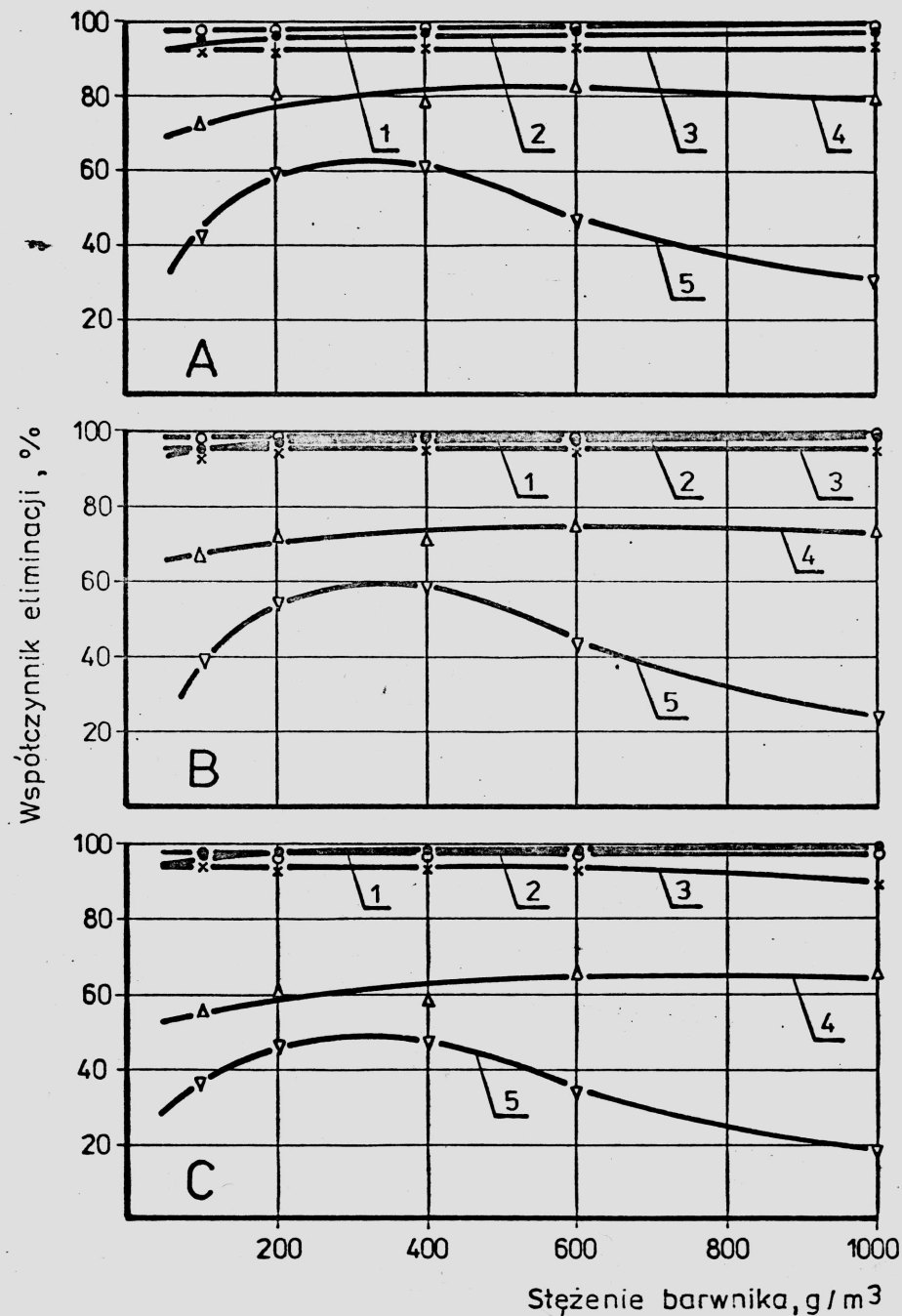


Rys.21b. Zależność współczynnika eliminacji od masy cząsteczkowej barwników dla wybranych membran o różnej grubości: 50/1/, 85/2/, 115 μm/3/. Pomiary wykonano przy ciśnieniach: 1,5/C/, 2,0 MPa /D/. Stężenie początkowe roztworów barwników: 100 g/m³. Temperatura roztworu polisulfonu: 318 K, czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s.



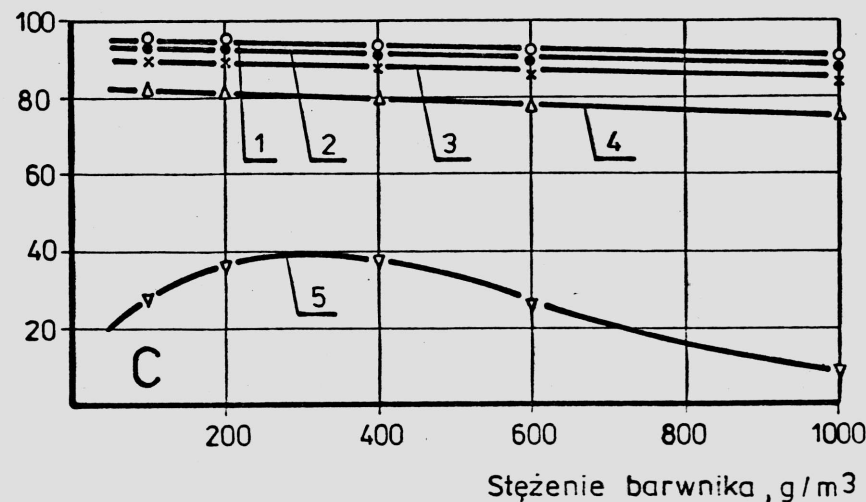
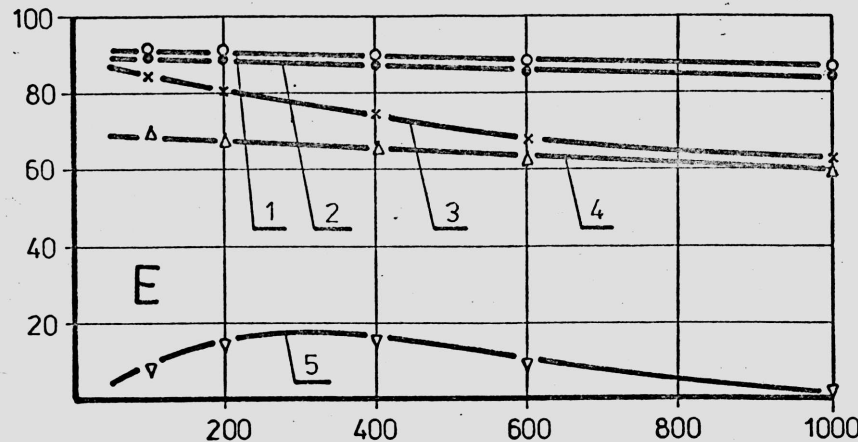
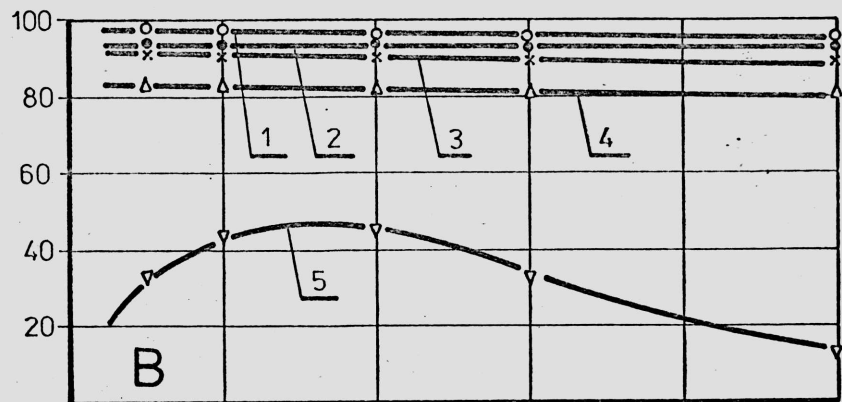
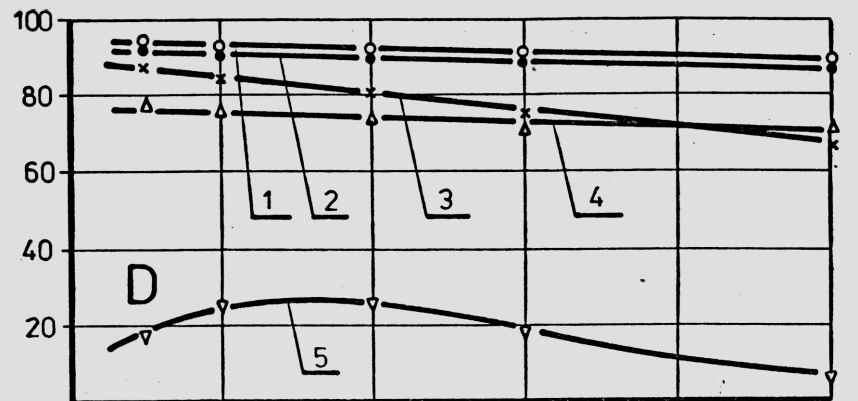
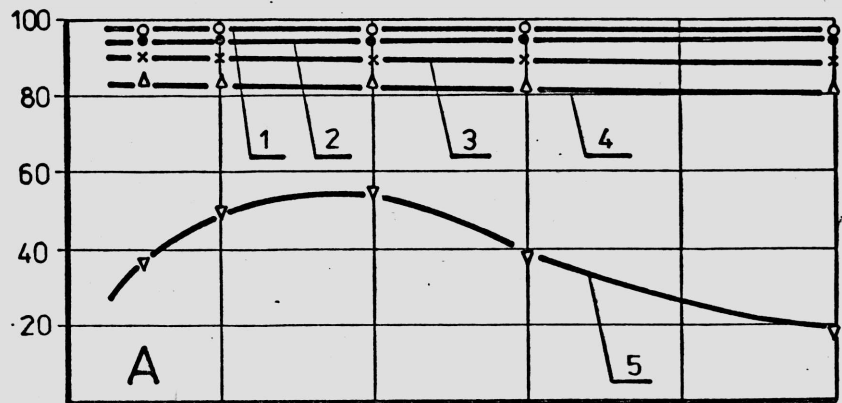
Rys.21c. Zależność współczynnika eliminacji od masy cząsteczkowej barwników dla wybranych membran o różnej grubości: 50/1/, 85/2/, 115 μ m /3/. Pomiary wykonano przy ciśnieniu 2,5 MPa. Stężenie początkowe roztworów barwników: 100 g/m³. Temperatura roztworu polisulfonu: 318 K, czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s.

Zaobserwowano, że eliminacja barwników o dużej masie cząsteczkowej /czerwień helionowa, zieleń bezpośrednia, czerń bezpośrednia/ w zasadzie nie zależy od stężenia barwników. Jest to zrozumiałe przy założeniu, że wymiary cząsteczek tych barwników są dużo większe od średniego promienia porów membran, na co zresztą wskazywałaby bardzo duża eliminacja. Późniejsze badania potwierdziły to założenie /rozdział 20/. Barwniki bezpośrednie w wodnych roztworach dysocjują z utworzeniem barwnych anionów charakteryzujących się wybitną zdolnością do asocjacji przy stężeniach powyżej 0,4 mol/m³ [24, 42, 52, 93] /co przy m.cz. rzędu 800 + 1000 odpowiada stężeniom większym od 400 g/m³/.



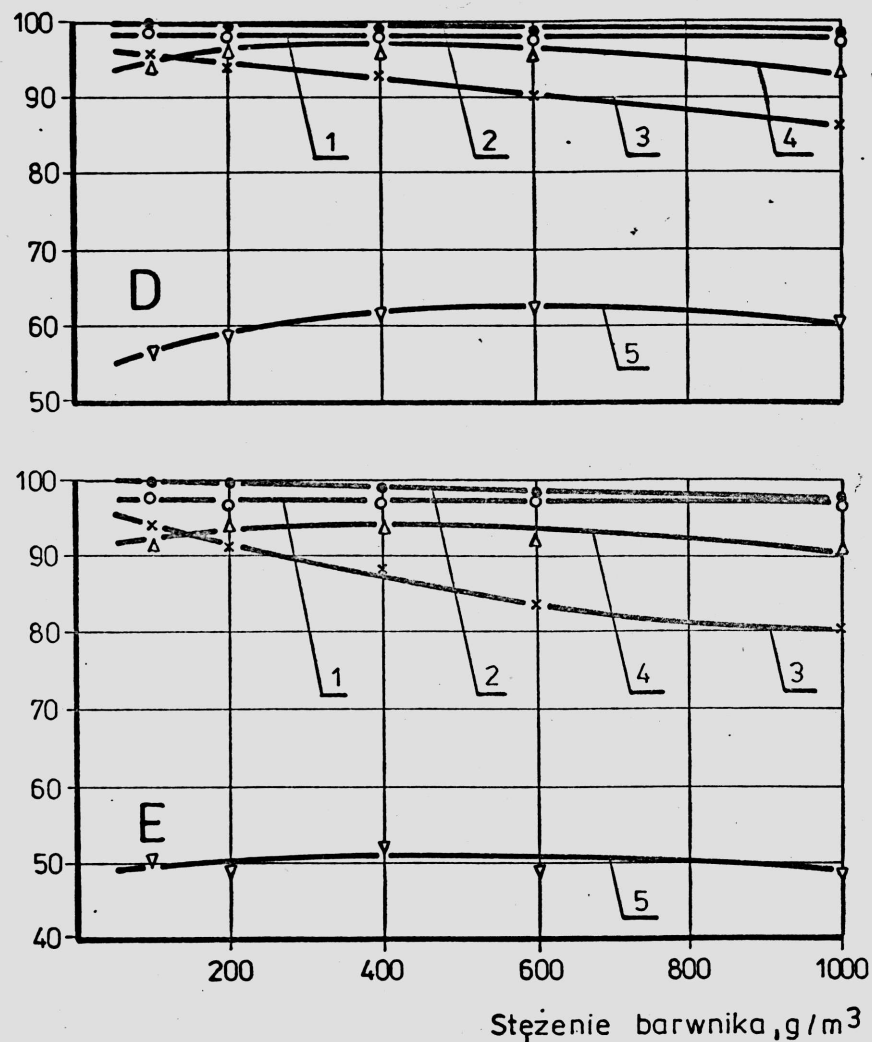
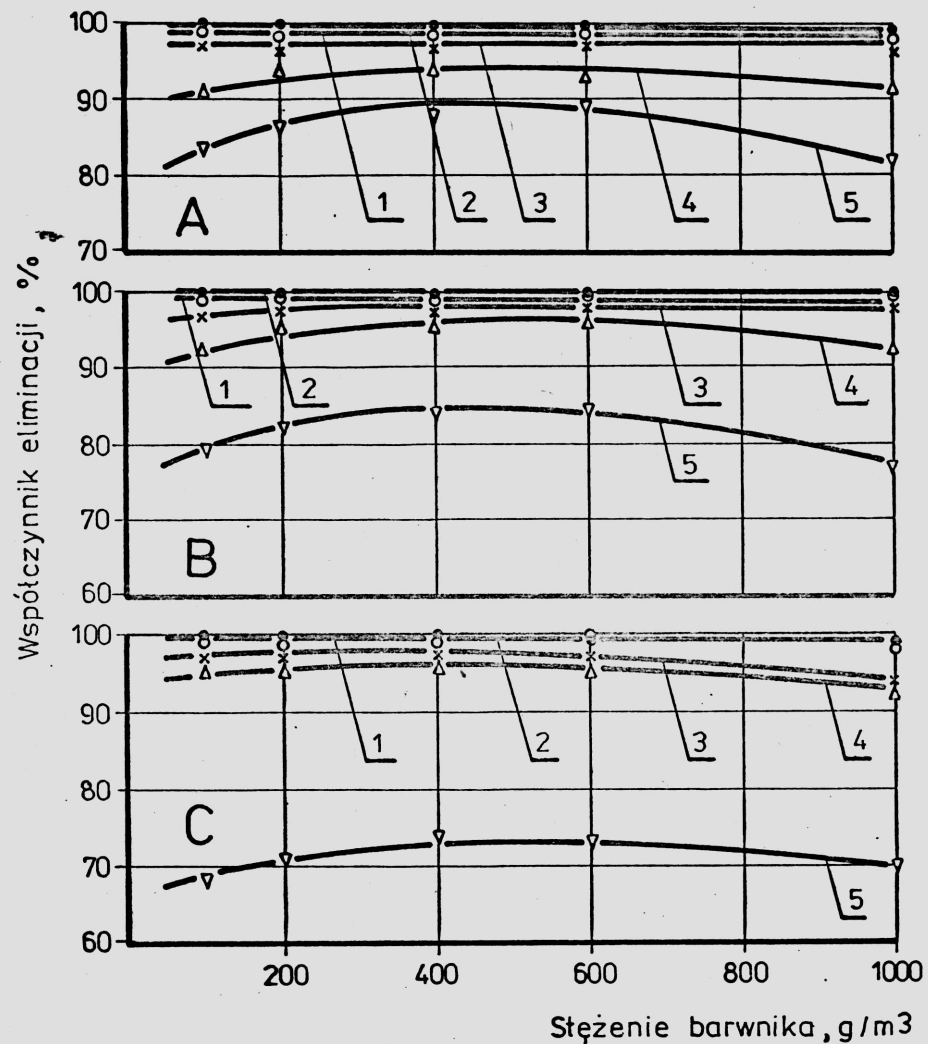
Rys.22. Zależność współczynnika eliminacji od stężenia barwnika w roztworze wodnym dla czerwieni helion m.cz.1048,2 /1/, zieleni bezp. m.cz.878,1 /2/, żółcieni helakt. m.cz.593,6 /3/, oranżu metyl. m.cz.327 /4/, czerwieni metyl. m.cz. 291 /5/. Pomiary wykonano przy ciśnieniach: 0,5/A/, 1,0/B/, 1,5/C/, 2,0/D/, 2,5 MPa/E/. Grubość membrany: 85 μ m. Temperatura roztworu odlewniczego: 318 K czas odparowania rozpuszczalnika: 60s.

Współczynnik eliminacji, %



Stężenie barwnika, g/m³

Rys.23. Zależność współczynnika eliminacji od stężenia barwnika w roztworze wodnym dla czerwieni helion. m.cz.1048,2 /1/, zieleni bezp. m.cz.878,1 /2/, żółci helakt. m.cz.593,6 /3/, czerni erioch. m.cz.461 /4/, czerwieni metyl. m.cz. 291 /5/. Pomiary wykonano przy ciśnieniach: 0,5/A/, 1,0/B/, 1,5/C/, 2,0/D/, 2,5 MPa/E/. Grubość membrany: 115 μ m. Temperatura roztworu odlewniczego: 318 K, czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s.

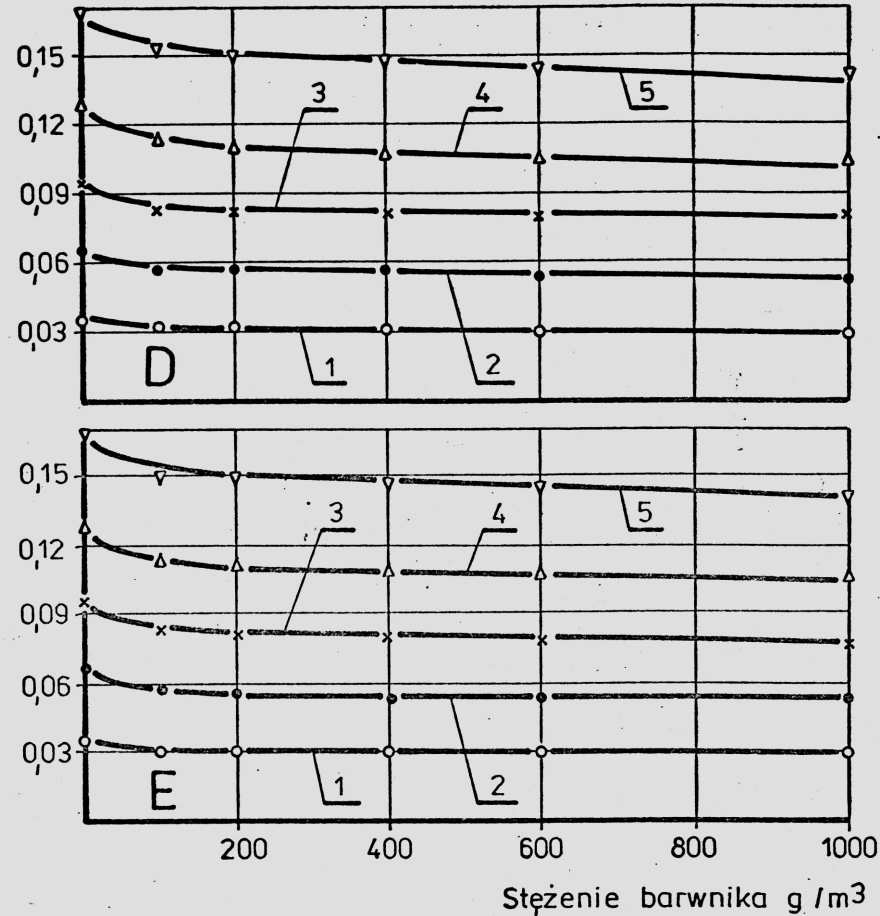
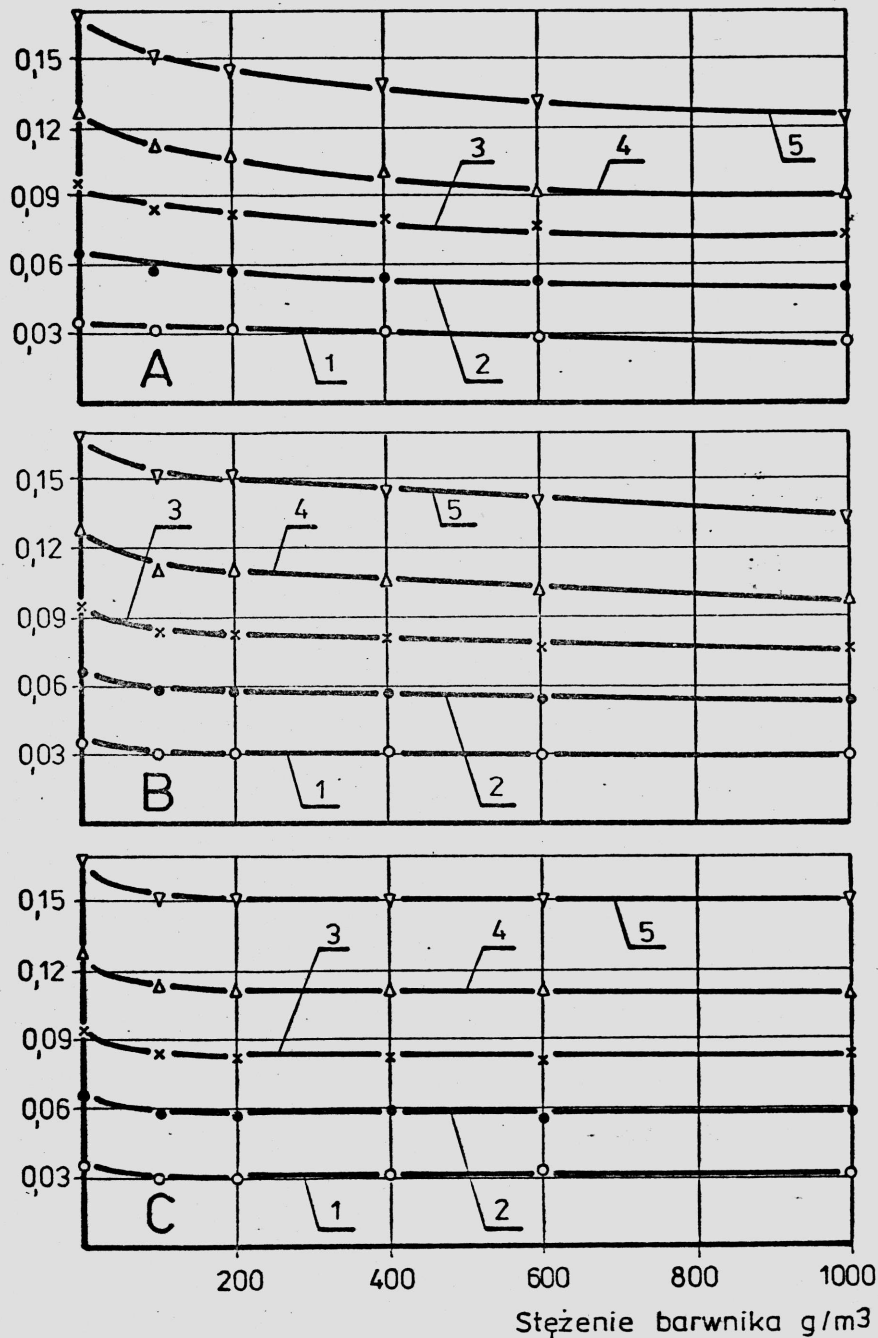


Rys.24. Zależność współczynnika eliminacji od stężenia barwnika w roztworze wodnym dla różnych barwników: czerwień helion. m.cz.1048,2/1/, czern bezp. m.cz.781,2/2/, żółcień helakt. m.cz.593,6/3/, czern erioch. m.cz.461/4/, oranż metyl. m.cz.327/5/. Pomiary wykonano przy ciśnieniach: 0,5/A/, 1,0/B/, 1,5/C/, 2,0/D/, 2,5 MPa /E/. Grubość membrany: 65 μ m. Temperatura roztworu odlewniczego: 318 K. Czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s.

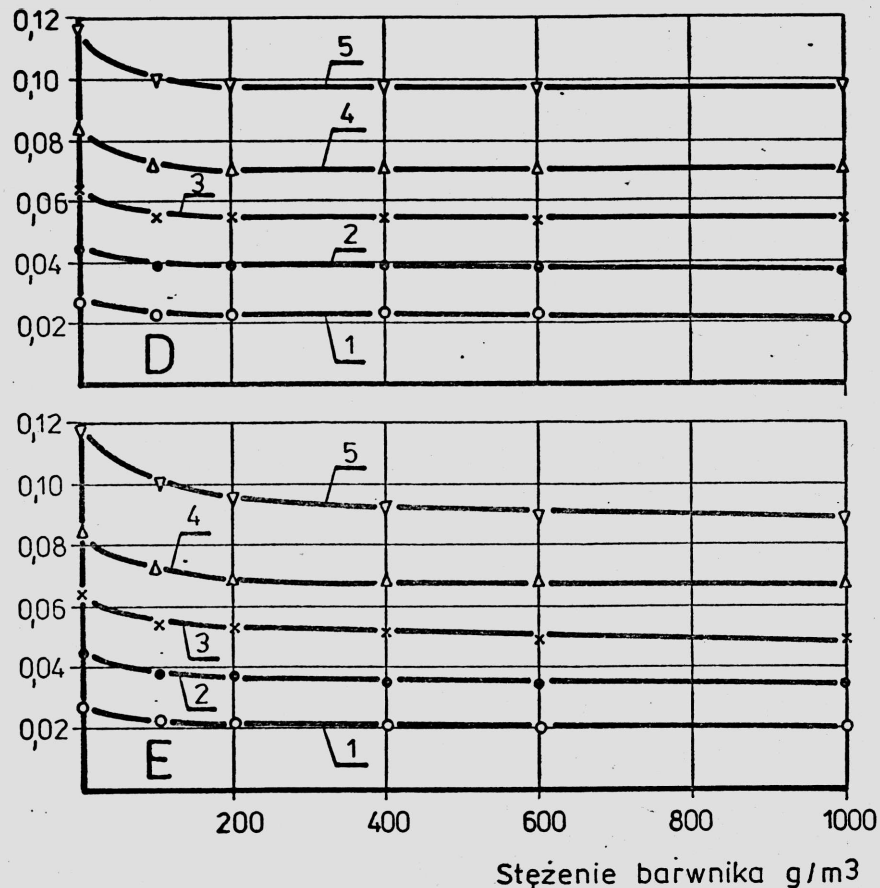
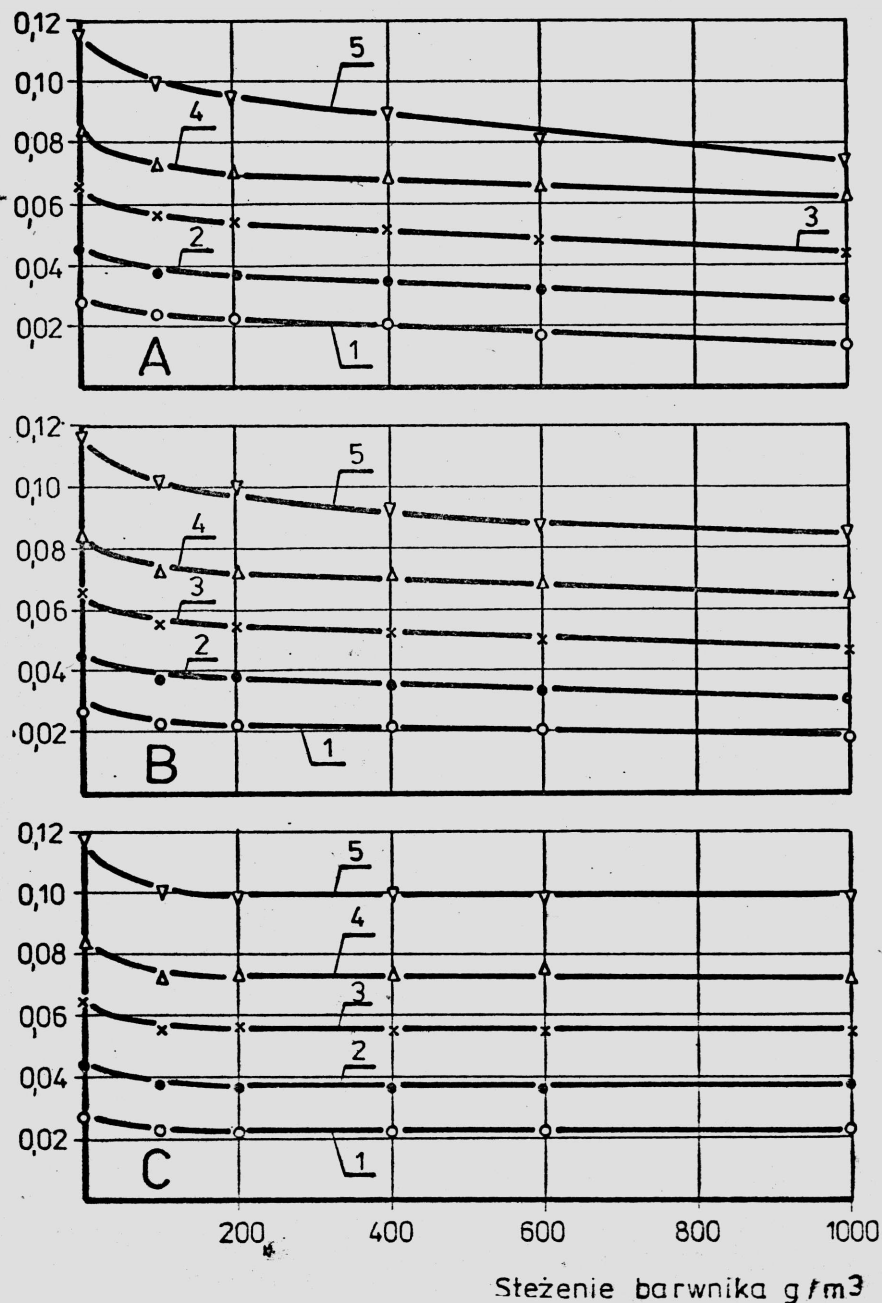
Dla żółcieni helaktynowej obserwuje się zmniejszenie współczynnika eliminacji wraz ze zwiększeniem stężenia, tym większe, im wyższe jest ciśnienie i im większa jest przepuszczalność membran. Żółcień helaktynowa należy do barwników reaktywnych i jej cząsteczki nie wykazują zdolności do agregacji w roztworach wodnych [93]. Zmniejszanie się współczynnika eliminacji wraz ze zwiększaniem stężenia barwnika można wytłumaczyć w oparciu o hipotezę sorpcyjno-kapilarną [65], zgodnie z którą na powierzchni membrany znajdującej się w wodnym roztworze elektrolitu powstaje warstewka czystego rozpuszczalnika. Zwiększenie stężenia barwnika powoduje zmniejszenie grubości tej warstwy i zwiększenie ilości porów dostępnych dla przenikania cząsteczek barwników, co w konsekwencji prowadzi do obniżenia współczynnika eliminacji.

Współczynnik eliminacji barwników o małej masie cząsteczkowej /oranż metylowy, czerwień metylowa/ wraz ze zwiększaniem stężenia początkowo wzrasta, a następnie - powyżej stężenia 400 g/m^3 - maleje, przy czym różnice pomiędzy wartościami współczynnika eliminacji przy poszczególnych stężeniach są dużo większe dla czerwieni metylowej niż dla oranżu metylowego. Podobną zależność obserwuje się dla czerni eriochromowej w przypadku membrany o małej przepuszczalności, przy czym maksimum eliminacji jest przy stężeniu 600 g/m^3 , natomiast w przypadku membrany o dużej przepuszczalności współczynnik eliminacji tego barwnika wraz ze zwiększeniem stężenia zmniejsza się. Cząsteczki monoazowych barwników kwasowych wykazują zdolność do agregacji w roztworach wodnych przy stężeniach powyżej $0,6 \text{ mol/m}^3$ [42] /co przy m.cz. rzędu 300 odpowiada stężeniu powyżej 200 g/m^3 /. Zwiększenie rozmiarów cząsteczek barwników na skutek ich agregacji powoduje zwiększenie eliminacji w początkowym zakresie stężeń. Przy większych stężeniach ma miejsce zmniejszenie grubości warstewki wody przy powierzchni membrany i pogorszenie selektywności membran. Według Kukushkiny i in. [57], gdy rozmiary cząsteczek barwników są porównywalne lub mniejsze od średniego promienia porów membrany, przy małych stężeniach barwników w roztworze warstwa wody jest silnie związana z powierzchnią membrany i dyfuzyjne przenikanie cząsteczek barwnika jest małe w porównaniu z kapilarnym przepływem wody pod wpływem gradientu

Przepływ objętościowy $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$

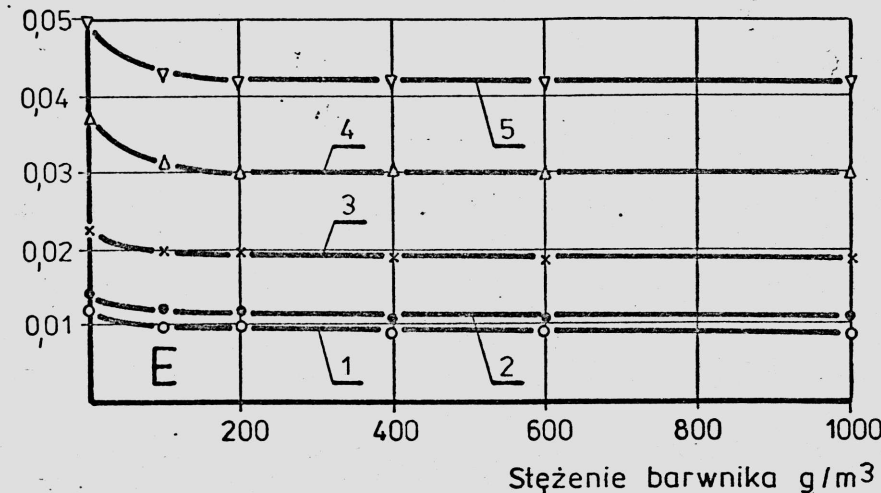
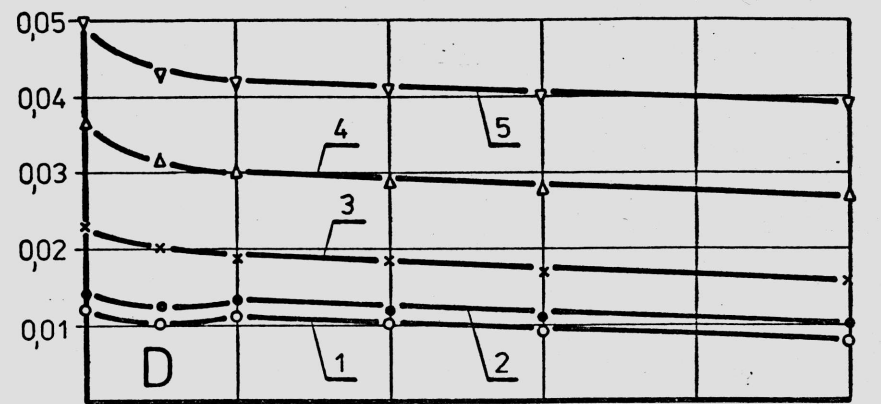
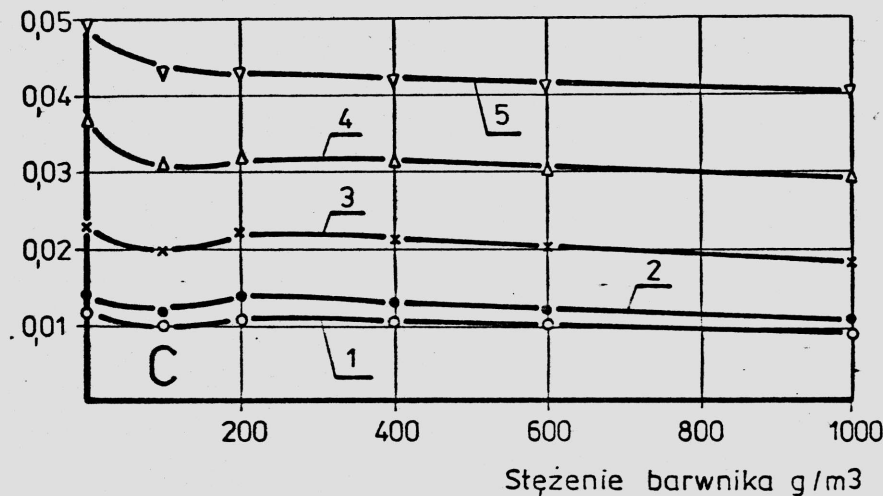
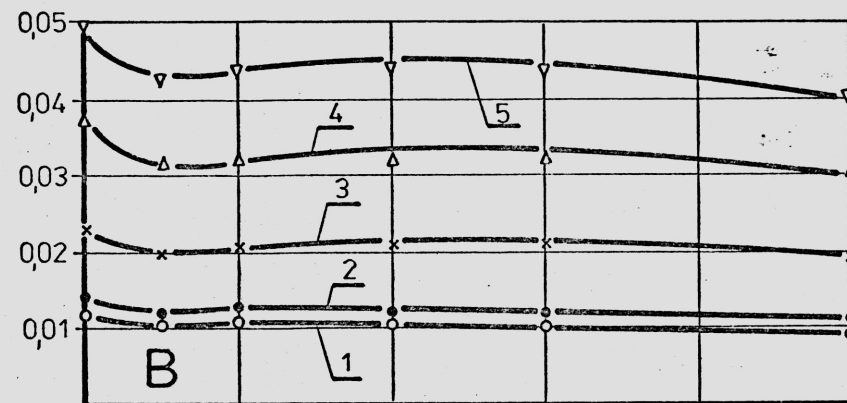
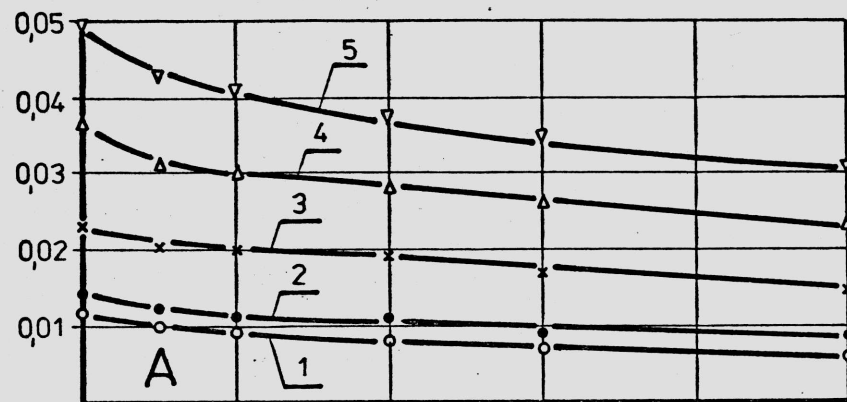


Rys.25. Zależność przepływu objętościowego przez membranę od stężenia barwnika w roztworze wodnym dla czerwieni helion. m.c.z.1048,2 /A/, zieleni bezp. m.c.z.878,1 /B/, żółcień helakt. m.c.z.593,6 /C/, czerni erioch. m.c.z.461 /D/, czerwieni metyl. m.c.z.291 /E/. Pomiary wykonano przy ciśnieniach: 0,5/1/, 1,0/2/, 1,5/3/, 2,0/4/, 2,5 MPa/5/. Grubość membrany: 115 μm . Temperatura roztworu odlewniczego: 318 K, czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s.



Rys.26. Zależność przepływu objętościowego przez membranę od stężenia barwnika w roztworze wodnym dla czerwieni helion. m.cz. 1048,2 /A/, zieleni bezp. m.cz. 878,1 /B/, żółcień helakt. m.cz. 593,6 /C/, oranżu metyl. m.cz. 327 /D/, czerwieni metyl. m.cz. 291 /E/. Pomiary wykonano przy ciśnieniach: 0,5/1/, 1,0/2/, 1,5/3/, 2,0/4/, 2,5 MPa/5/. Grubość membrany: 85 μm . Temperatura roztworu odlewniczego: 318 K, czas odparowania rozpuszczalnika: 60 s.

Przepływ objętościowy $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ d}$



Rys.27. Zależność przepływu objętościowego przez membranę od stężenia barwnika w roztworze wodnym dla czerwieni helion. m.cz.1048,2 /A/, czerni bezp. m.cz.781,2 /B/, żółci helakt. m.cz.593,6 /C/, czerni erioch. m.cz.461 /D/, oranżu metyl. m.cz.327 /E/. Pomia-ry wykonano przy ciśnieniach: 0,5/1/, 1,0 /2/, 1,5/3/, 2,0/4/, 2,5 MPa/5/. Grubość membrany: 65 μm . Temperatura roztworu odlew-niczego: 303 K, czas odparowania rozpusz-czalnika: 60 s.

ciśnienia. Maksimum eliminacji jest tym bardziej przesunięte w stronę mniejszych stężeń, im mniejszy jest stopień agregacji barwnika. W przypadku membrany o dużej przepuszczalności, stałe zmniejszanie się eliminacji czerni eriochromowej wraz ze zwiększaniem stężenia może być spowodowane tym, że pomimo agregacji cząsteczki barwnika są zbyt małe w porównaniu ze średnim promieniem porów membrany.

Stwierdzono, że zwiększenie stężenia roztworu powoduje zmniejszenie przepływu objętościowego przez membranę, przy czym zjawisko to jest najbardziej widoczne dla membrany o najmniejszej przepuszczalności i dla barwnika o największej masie cząsteczkowej /rys. 27/. W tym przypadku zmniejszenie przepływu objętościowego przy stężeniu 1000 g/m^3 w porównaniu z przepływem przy stężeniu 100 g/m^3 wynosi 30 %. Dla pozostałych membran i barwników pogorszenie właściwości transportowych przy większych stężeniach jest dużo mniejsze lub wcale niewidoczne. Zmniejszenie przepuszczalności membran wraz ze wzrostem stężenia roztworu tłumaczy się zwiększeniem ciśnienia osmotycznego roztworu, a więc zmniejszeniem siły napędowej procesu /różnicy ciśnień po obu stronach membrany/ [65] .

18. BADANIA W UKŁADZIE DYNAMICZNYM

Badania przeprowadzone w układzie statycznym dały w zasadzie pozytywne rezultaty. Eliminacja barwników o masie cząsteczkowej większej od 700 dla większości membran wynosiła ponad 90 %, a w niektórych przypadkach i 100 %, co jest wystarczające z praktycznego punktu widzenia. Przepływy objętościowe roztworów barwników o stężeniu 100 g/m^3 były mniejsze od przepływu wody destylowanej średnio o 15 %, co wskazuje, że wpływ ciśnienia osmotycznego roztworów na przepuszczalność membran przy tym stężeniu jest niewielki. Niemniej jednak zaobserwowano pogorszenie się właściwości transportowych membran w czasie ich pracy /pomimo częstego płukania aparatu/, jak i wraz ze zwiększaniem stężenia barwnika w roztworze. Wydaje się więc, że przy dłuższej nieprzerwanej pracy membrany w warunkach statycznych wpływ polaryzacji stężeniowej /tworzenie się przymembranowej

warstewki granicznej o stężeniu większym niż stężenie głównej objętości roztworu/ będzie dużo większy i znacznie obniży się zarówno selektywność, jak i przepuszczalność membran.

Badania w układzie dynamicznym przeprowadzono w celu:

- sprawdzenia efektywności procesu ultrafiltracji modelowych roztworów wybranych barwników organicznych w zależności od warunków hydraulicznych panujących w układzie /intensywności mieszania roztworu przy powierzchni membrany/,
- sprawdzenia efektywności procesu ultrafiltracji w zależności od czasu pracy membrany,
- zbadania procesu ultrafiltracyjnego odbarwiania ścieków pochodzących z kąpieli farbiarskich.

Ponadto instalacja do badań w układzie dynamicznym, ze względu na dużą pojemność układu, umożliwiła dokładne prześledzenie procesu wpracowania membran.

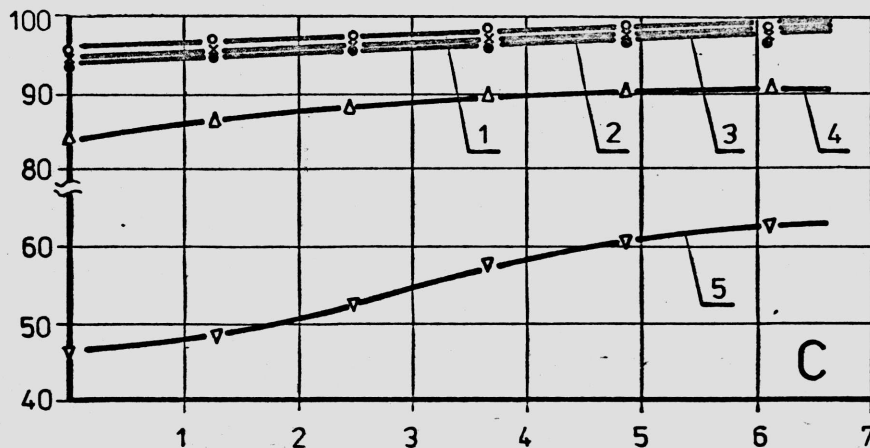
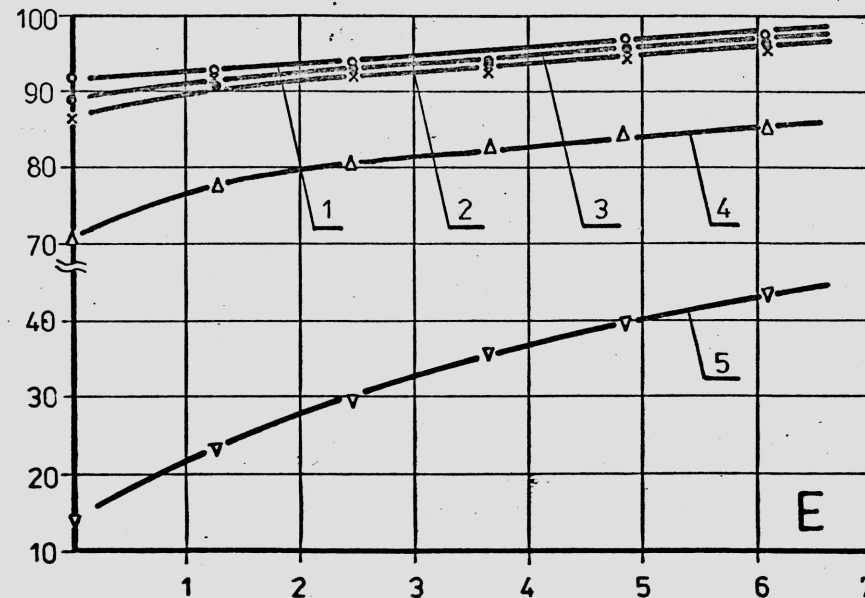
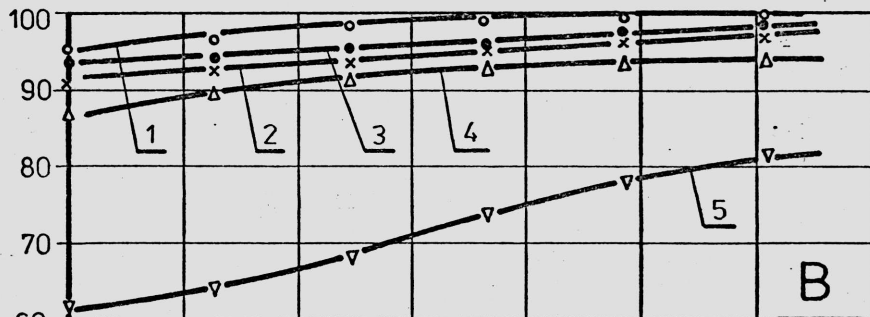
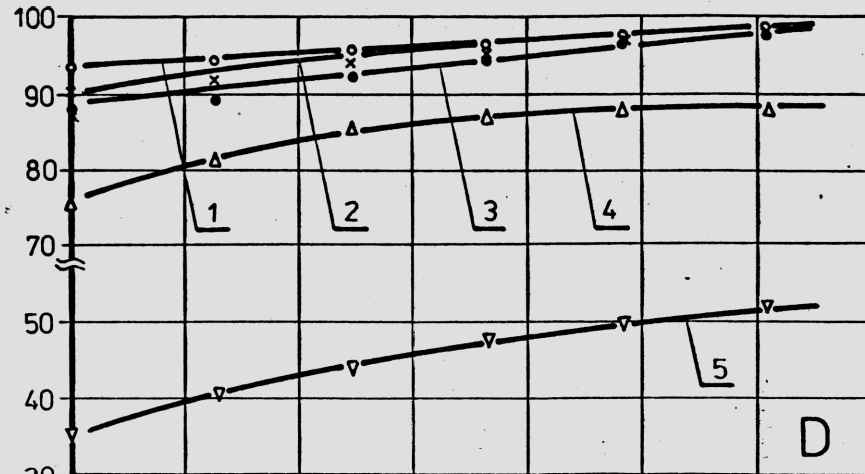
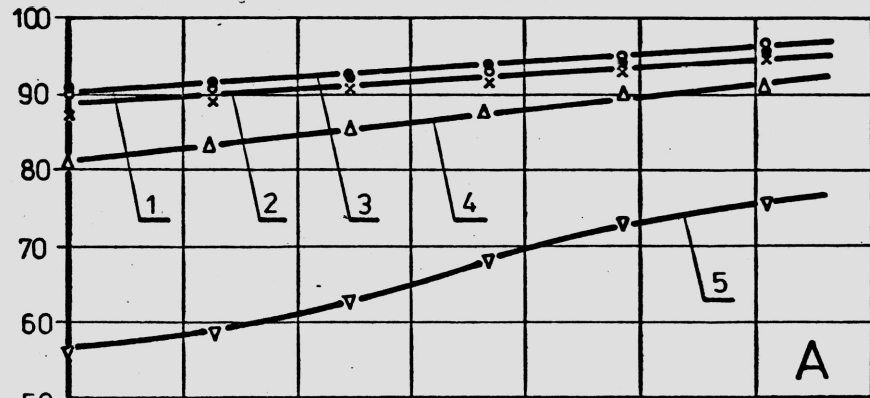
18.1. Efektywność procesu ultrafiltracji w zależności od warunków hydraulicznych panujących w układzie

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń w układzie statycznym do dalszych badań w układzie dynamicznym wybrano membrany charakteryzujące się względnie dużą przepuszczalnością, ale niezbyt dobrymi właściwościami separacyjnymi. Badaniom poddano pięć membran formowanych z roztworów o różnej temperaturze i o różnej grubości: z roztworu o temperaturze 303 K /grubość 135 μm /, 318 K /grubość 100 μm /, 333 K /grubość 70 i 115 μm /, 348 K /grubość 105 μm /. Badania przeprowadzono w stosunku do pięciu barwników: czerwieni helionowej, zieleni bezpośredniej, czerni bezpośredniej, żółcieni helaktynowej i oranżu metylowego.

Zależność współczynnika eliminacji i przepływu objętościowego roztworu barwnika od współczynnika krotności wymiany przedstawiono na rys. 28 i 29.

Stwierdzono, że zwiększenie współczynnika krotności wymiany /zwiększenie intensywności mieszania roztworu przy powierzchni membrany/ powoduje polepszenie zarówno właściwości separa-

Współczynnik eliminacji, %

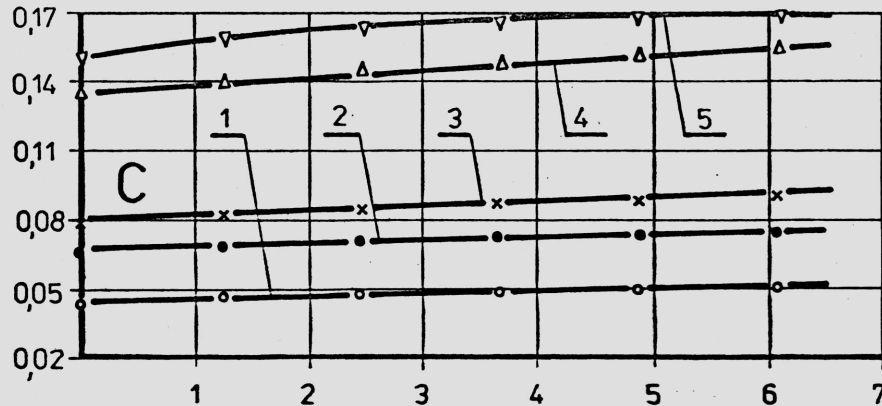
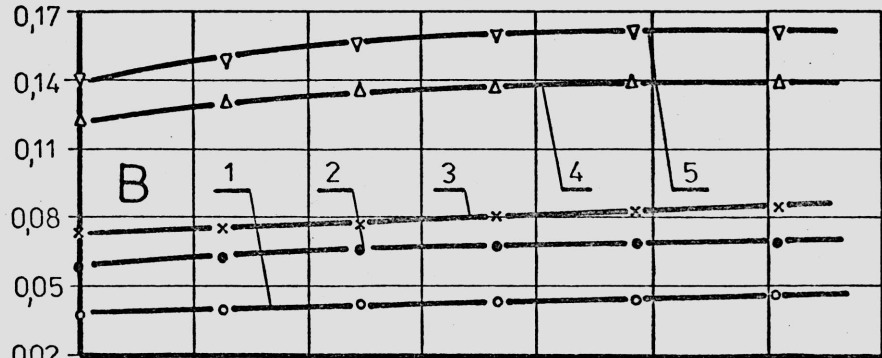
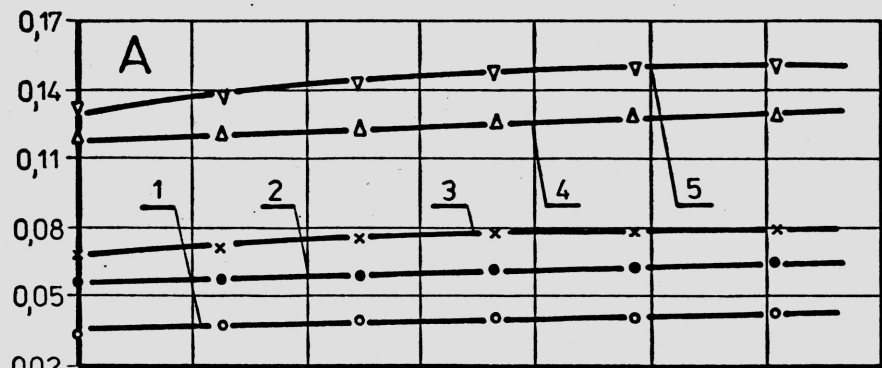


Współczynnik krotności wymiany, min^{-1}

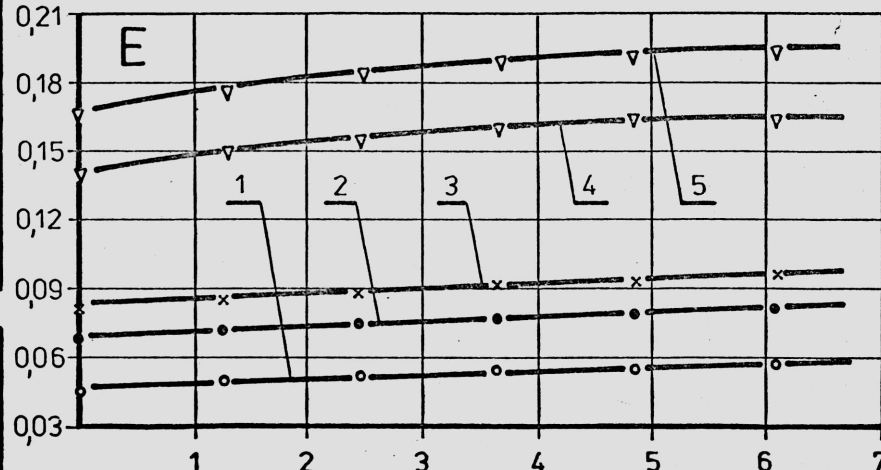
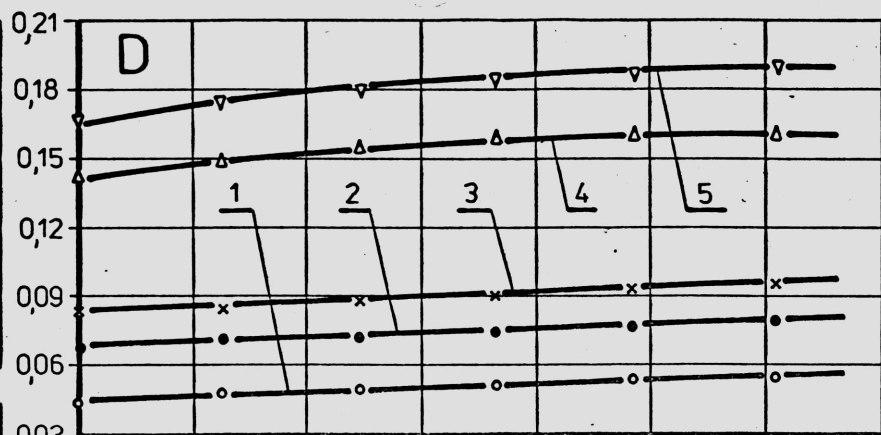
Współczynnik krotności wymiany, min^{-1}

Rys.28. Zależność współczynnika eliminacji barwnika od współczynnika krotności wymiany dla czerwieni helion.m.cz.1048,2/1/, zieleni bezp.m.cz.878,1/2/, czerni bezp.m.cz.781,2/3/, żółci helakt.m.cz.

593,6/4/, oranżu metyl.m.cz.327/5/. Pomiary wykonano przy ciśnieniu 1,5MPa dla wybranych membran o różnej grubości sporządzonych z roztworów o różnych temperaturach/czas odparowania roztworu. 60s/: A-135,303; B-100,318; C-70,333; D-115,333; E-105 μm , 348K. Stężenie roztworów barwników-1000g/m³.

Współczynnik krotności wymiany, min^{-1}

nnych temperaturach/czas odparowania rozpuszczalnika 60s/: 1-135,303; 2-100,318; 3-70,333; 4-115,333 5-105 μm , 348K. Stężenie roztworów barwników-1000 g/m^3 .

Współczynnik krotności wymiany, min^{-1}

Rys.29. Zależność przepływu objętościowego przez membranę od współczynnika krotności wymiany dla czerwieni helion.m.c.z.1048,2/A/, zieleni bezp.m.c.z. 878,1/B/, czerni bezp.m.c.z.781,2/C/, żółci helakt. m.c.z.593,6/D/, oranżu metyl.m.c.z.327/E/. Pomiary wykonano przy ciśnieniu 1,5 MPa dla wybranych membran o różnej grubości sporządzonych z roztworów o róż-

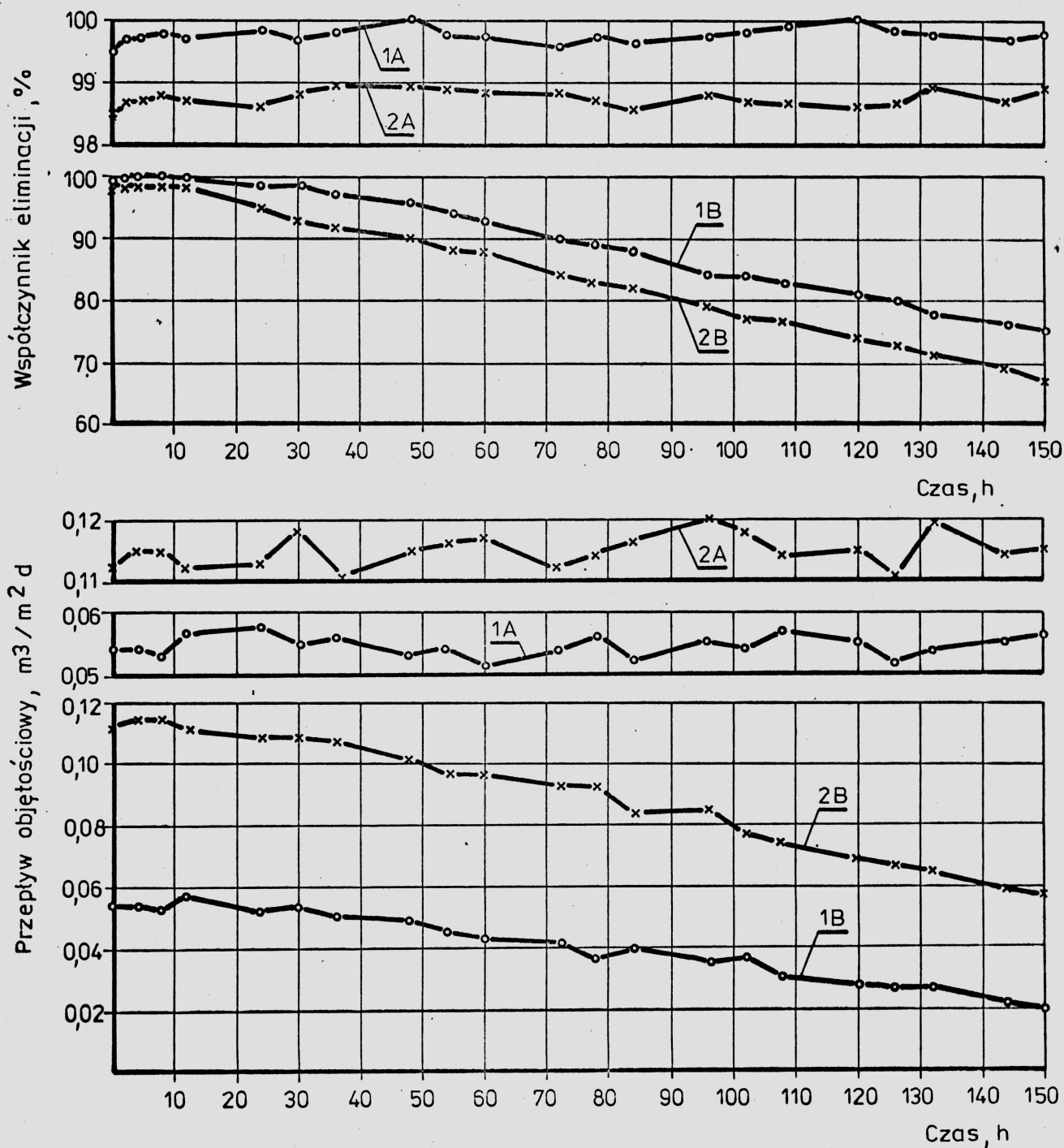
cyjnych, jak i transportowych membran. Dla barwników o dużej masie cząsteczkowej uzyskano zwiększenie współczynnika eliminacji z 90 + 95 % w warunkach statycznych do 95 + 100 % przy największym współczynniku krotności wymiany. Dla barwników o małej masie cząsteczkowej zależność współczynnika eliminacji od współczynnika krotności wymiany jest dużo bardziej widoczna niż dla barwników o dużej masie cząsteczkowej. Widać również, że największy wzrost przepuszczalności w porównaniu do przepuszczalności w warunkach statycznych uzyskuje się przy najmniejszym stosowanym współczynniku krotności wymiany. Świadczy to o tym, że prowadzenie procesu w warunkach dynamicznych, nawet przy najmniejszej intensywności mieszania, znacznie polepsza właściwości transportowe membran w porównaniu z ich właściwościami w warunkach statycznych.

Uzyskane wyniki wskazują, że prowadzenie procesu ultrafiltracji w warunkach dynamicznych jest dużo korzystniejsze niż w warunkach statycznych, ze względu na lepszą selektywność i przepuszczalność membran. Intensywne mieszanie roztworu przy powierzchni membrany /uzyskane przez doprowadzenie króćca wlotowego stycznie do bocznej ściany komory i pod kątem 45° do płaszczyzny membrany/ jest jednym ze sposobów eliminowania ujemnego wpływu polaryzacji stężeniowej, gdyż powoduje zrywanie przymembranowej warstewki granicznej, a to prowadzi do zwiększenia efektywności procesu.

18.2. Wpływ czasu pracy membrany na efektywność procesu ultrafiltracji

Do badań wybrano dwie membrany, jedną o względnie dużej przepuszczalności, ale gorszej selektywności, formowaną z roztworu o temperaturze 348 K /grubość $105\ \mu\text{m}$ / i drugą - o bardzo dobrej selektywności, ale małej przepuszczalności, formowaną z roztworu o temperaturze 318 K /grubość $80\ \mu\text{m}$ /. Przez membrany przepuszczano roztwór jednego barwnika - czerni bezpośredniej.

Zależność współczynnika eliminacji i przepływu objętościowego od czasu pracy membrany w układzie dynamicznym i w układzie statycznym przedstawiono na rys. 30.



Rys.30. Zależność współczynnika eliminacji i przepływu objętościowego od czasu pracy membrany dla dwóch wybranych membran o różnej grubości sporządzonych z roztworów o różnych temperaturach przy czasie odparowania rozpuszczalnika 60 s : 1-80 μm , 318 K, 2-105 μm , 348 K. Pomiary wykonano przy ciśnieniu 1,5 MPa. Stężenie początkowe barwnika (czerń bezpośrednia) w roztworze wodnym - 500 g/m³; objętość początkowa roztworu barwnika - 4 dm³.

A - układ z cyrkulacją roztworu $I_w = 4,8 \text{ min}^{-1}$
 B - układ bez cyrkulacji roztworu

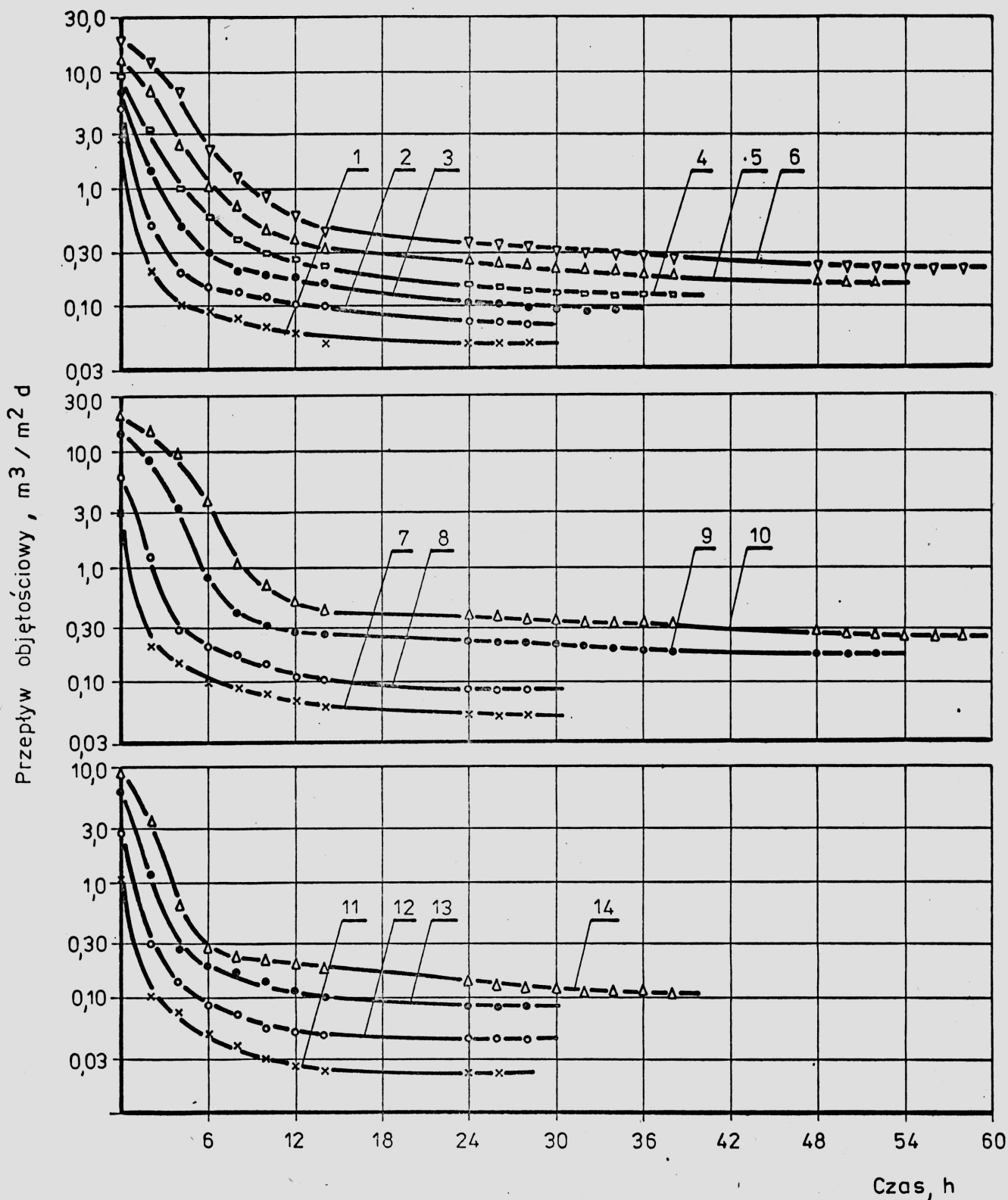
Zaobserwowano, że w warunkach dynamicznych współczynnik eliminacji i przepuszczalność membrany utrzymują się na stałym poziomie w czasie pracy membrany przez okres 150 godzin, pomimo stałego zwiększania się w tym czasie stężenia cyrkulowanego roztworu. Przy stężeniu początkowym roztworu barwnika 500 g/m^3 i objętości początkowej roztworu 4 dm^3 uzyskano po 150 godzinach współczynnik zateżenia $\alpha = 2,3$ dla membrany o większej przepuszczalności i $\alpha = 1,4$ dla membrany o mniejszej przepuszczalności.

Dla tych samych membran pracujących w warunkach statycznych, wartość współczynnika eliminacji jest stała przez pierwsze 12 godzin pracy, a następnie znacznie się zmniejsza /z prawie 100 % na początku procesu do około 70 % po 150 godzinach/. Przepływ objętościowy utrzymuje się na stałym poziomie przez pierwsze 30 godzin pracy membrany, a następnie maleje i po 150 godzinach osiąga wartość o 50 % mniejszą od przepływu na początku procesu.

Przeprowadzone badania wykazały przydatność membran polisulfonowych nie tylko do ultrafiltracyjnego oczyszczania wodnych roztworów z barwników /o m.cz. większej od 700/, ale także do zateżenia tych roztworów, pod warunkiem, że proces prowadzony jest w warunkach dynamicznych /tzn. z intensywnym mieszaniem roztworu przy powierzchni membrany/. Otrzymane wartości współczynników zateżenia nie są największe, ale wynika to przede wszystkim ze zbyt małej powierzchni membrany. Wydaje się, że będzie możliwe uzyskanie większych wartości współczynnika zateżenia, i to w krótszym czasie, jeśli przyszłe rozwiązania techniczne będą uwzględniać maksymalne zwiększenie powierzchni membrany.

Instalację do badań w układzie dynamicznym wykorzystano również do dokładnego prześledzenia procesu wpracowania membrany. Badaniom poddano membrany sekwencji I, serii 2 o grubościach od 30 do $130 \mu\text{m}$ oraz membrany wszystkich serii obu sekwencji o grubości $65 \mu\text{m}$.

Zależność przepływu objętościowego wody destylowanej od czasu pracy membrany przedstawiono na rys. 31.



Rys.31. Zależność przepływu objętościowego wody od czasu pracy membrany dla wybranych membran o różnej grubości formowanych z roztworów polisulfonu o różnych temperaturach i przy różnych czasach odparowania rozpuszczalnika. Pomiary wykonano przy ciśnieniu 2,5 MPa.

1- $30\mu\text{m}$, 318K, 60s
 2- $50\mu\text{m}$, 318K, 60s
 3- $70\mu\text{m}$, 318K, 60s
 4- $90\mu\text{m}$, 318K, 60s
 5- $110\mu\text{m}$, 318K, 60s
 6- $130\mu\text{m}$, 318K, 60s

7- $65\mu\text{m}$, 303K, 60s
 8- $65\mu\text{m}$, 318K, 60s
 9- $65\mu\text{m}$, 333K, 60s
 10- $65\mu\text{m}$, 345K, 60s

11- $65\mu\text{m}$, 318K, 120s
 12- $65\mu\text{m}$, 318K, 90s
 13- $65\mu\text{m}$, 318K, 60s
 14- $65\mu\text{m}$, 318K, 30s

Zaobserwowano, że ustalony przepływ objętościowy wody przez membranę jest $50 \div 85$ razy mniejszy od początkowego przepływu wody, przy czym im większa jest przepuszczalność membran na początku procesu, tym zmniejszenie przepływu jest większe i tym dłużej trwa wpracowanie /od 18 do 50 godzin/. Zmniejszenie przepuszczalności membran jest wywołane "ubijaniem się" membrany. Zjawisko to prowadzi do deformacji i zmniejszenia przekroju porów, a widocznym makroskopowym efektem tego jest zmniejszenie grubości membrany o $10 \div 30$ % w stosunku do grubości początkowej, przy czym im grubsza jest membrana, tym większemu ulega "ubicciu".

18.3. Ultrafiltracyjne oczyszczanie wybranych ścieków farbiarskich

Przeprowadzone badania właściwości membran w stosunku do modelowych roztworów barwników dały pozytywne rezultaty w przypadkach, gdy masa cząsteczkowa barwników była większa od 700. Uzyskane wartości współczynnika eliminacji /dla większości membran ponad 90 %, a w niektórych przypadkach 100 %/ zachęciły do sprawdzenia praktycznej przydatności otrzymanych membran w odbarwianiu ścieków. Do badań wybrano trzy rodzaje ścieków farbiarskich pochodzących z procesów barwienia barwnikami bezpośrednimi. Jak już wspomniano /rozdział 1.4 /, barwniki te powodują największe trudności w usuwaniu barwy ścieków metodami konwencjonalnymi. Ścieki przepuszczano przez membranę o grubości $105 \mu\text{m}$ formowaną z roztworu o temperaturze 348 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s. Membrana ta charakteryzowała się stosunkowo dużą przepuszczalnością w stosunku do wody destylowanej $/0,14 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ przy ciśnieniu 1,5 MPa/.

Wyniki badań ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków farbiarskich przedstawiono w tabeli 10. Uzyskano znaczne obniżenie barwy ścieków, o czym świadczy zmniejszenie rozcieńczenia, przy którym zanika barwa z 1:50000 do 1:250 dla kąpieli farbiarskiej oraz z 1:100 $\div$ 1:200 do 1:10 $\div$ 1:25 dla kąpieli płuczających. W przypadku przepuszczania przez membranę kąpieli farbiarskiej zmniejszenie ChZT ścieków wynosiło 93,3 %, a OWO - 87,5 %.

Tabela 10. Wyniki ultrafiltracyjnego oczyszczania wybranych ścieków farbiarskich ¹

Wskaźnik	Kąpiel farbiarska z barwienia granatem bezpośrednim			Kąpiel z pierwszego płukania po barwieniu błękitem bezpośrednim			Kąpiel z pierwszego płukania po barwieniu fioletem bezpośrednim		
	Ścieki surowe	Produkt	Eliminacja %	Ścieki surowe	Produkt	Eliminacja %	Ścieki surowe	Produkt	Eliminacja %
Odczyn, pH	3,8	3,8	-	7,0	7,0	-	7,0	7,0	-
Przewodnictwo właściwe, $\mu\text{S}/\text{cm}$	15500	13500	12,9	1820	1500	17,6	1300	1100	15,4
Rozcieńczenie przy którym zanika barwa	1:50000	1:250	-	1:200	1:25	-	1:100	1:10	-
ChZT, $\text{g O}_2/\text{m}^3$	30600	2030	93,3	890	145	83,7	307	60	80,0
OWO, $\text{g C}_{\text{org}}/\text{m}^3$	7040	880	87,5	220	48	78,2	120	27	77,5
Przepływ objętościowy przy ciśnieniu 1,5 MPa, $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$	0,09			0,11			0,12		

¹ Ścieki przepuszczano przez membranę o grubości 105 μm formowaną z roztworu o temperaturze 348 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s. Pomiary przeprowadzono w warunkach dynamicznych przy współczynniku krotności wymiany 4,8 min^{-1} .

Dla kąpieli pochodzących z procesów płukania uzyskano obniżenie ChZT o $80 + 83,7$ %, a OWO - o $77,5 + 78,2$ %. Przewodnictwo właściwe oczyszczonych ścieków zmieniło się nieznacznie w stosunku do ścieków surowych. Wskazuje to, że membrany polisulfonowe nie wykazują zdolności do zatrzymywania obecnych w ściekach zdysocjowanych soli nieorganicznych, co potwierdza przedstawione w literaturze [5, 51, 109] informacje dotyczące właściwości niemodyfikowanych membran polisulfonowych.

Przepuszczalność membran w czasie trwania procesu /48 godzin dla każdego rodzaju ścieków/ była stała, przy czym największe zmniejszenie przepływu w stosunku do przepływu wody destylowanej zaobserwowano dla kąpieli farbiarskiej.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że membrany polisulfonowe nadają się do odbarwiania ścieków metodą ultrafiltracji.

19. STRUKTURA MEMBRAN

19.1. Analiza zdjęć wykonanych za pomocą mikroskopu elektronowego

W ostatnich latach w badaniach zmierzających do poznania struktury wewnętrznej membran coraz częściej wykorzystuje się mikroskop elektronowy. Obserwacje mikroskopowe pozwalają na określenie wpływu parametrów formowania membran na ich budowę wewnętrzną, a więc także na ich właściwości transportowe i separacyjne, co ma duże znaczenie z praktycznego punktu widzenia.

W prezentowanej pracy przedstawiono zdjęcia membran polisulfonowych wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu skanninowego Jeol J.S.M. 35. Badania mikroskopowe prowadzono w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej.

Zamierzano przekonać się, czy membrany formowane na drodze niecałkowitego odparowania rozpuszczalnika rzeczywiście mają asymetryczną budowę. W tym celu obserwowano przekroje poprzeczne membran, co wymagało przygotowania odpowiednich próbek membran. Membrany zanurzano w ciekłym azocie, łamano, a następnie wycinano z nich paseczki o długości około 10 mm i szerokości 3 mm

tak, aby jeden z dłuższych boków otrzymanego paska był jednocześnie krawędzią przełomu. Tak przygotowane preparaty umieszczano w imadle stolika. Kierunek poruszania się strumieni elektronów był prostopadły do przekroju poprzecznego membrany. Stosowano napięcia przyspieszające rzędu 20 kV oraz powiększenia: 500, 1000, 2000 razy. Przy większych powiększeniach /rzędu 10000 razy/ próbki membran silnie się elektryzowały, zmniejszał się kontrast obrazu i prowadzenie obserwacji było w zasadzie niemożliwe.

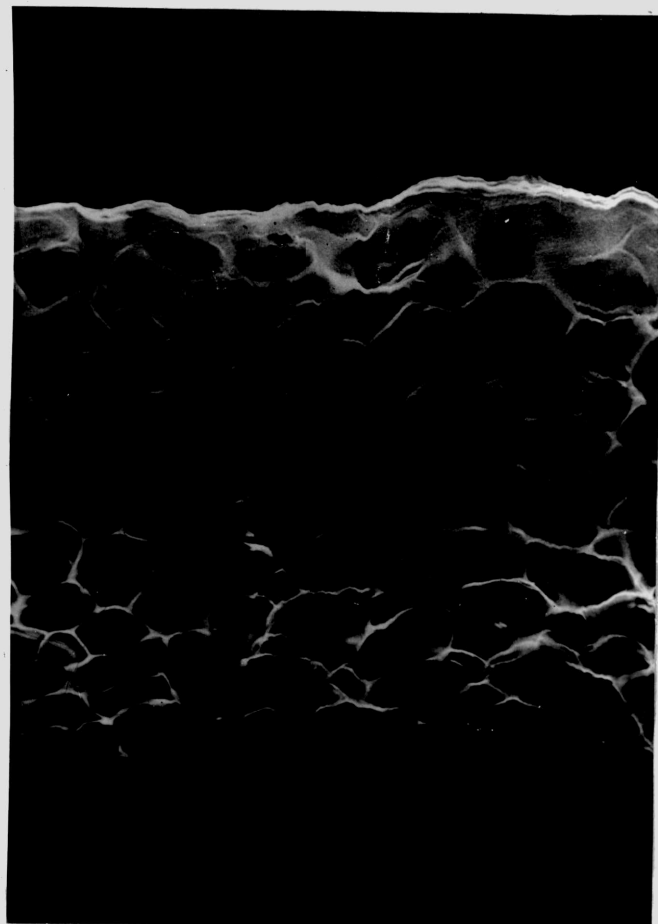
Próbowano również wykonać zdjęcia górnej i dolnej powierzchni membrany, ale w tym przypadku zjawisko elektryzowania się próbki było dużo silniejsze i występowało praktycznie przy każdym powiększeniu. Prowadziło to do bardzo dużego zniekształcenia obrazu i tylko nieliczne z wykonanych zdjęć były czytelne.

Wykonano około 60 zdjęć membran obu sekwencji /tabela 8/. Rysunki 32 - 41 przedstawiają kilka wybranych, najbardziej charakterystycznych zdjęć mikroskopowych membran polisulfonowych.

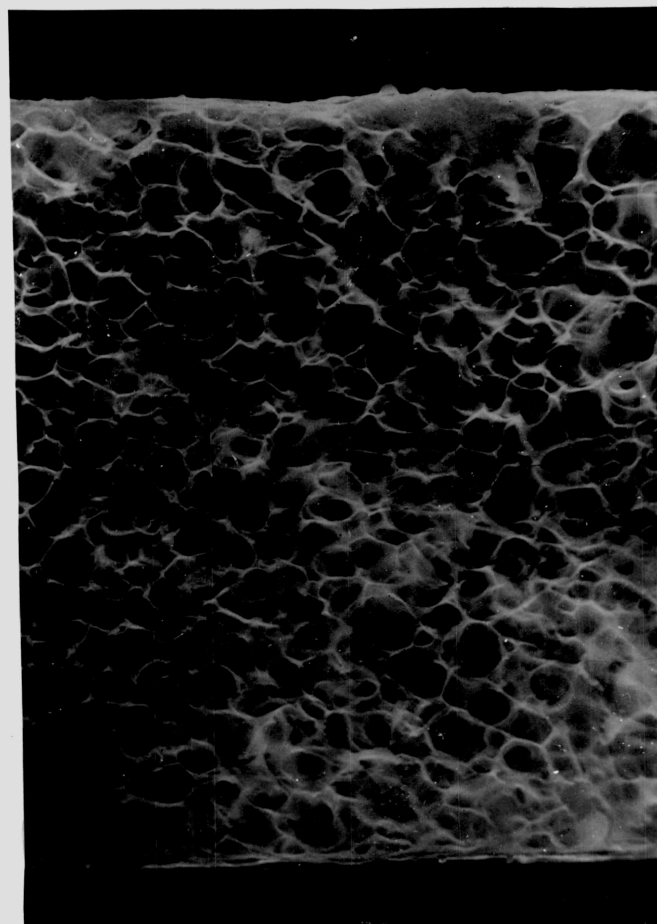
Analiza zdjęć wykazała istnienie cienkiej, gęstej powierzchniowej warstwy /"skórki"/ oraz porowatej warstwy dolnej, co szczególnie dobrze widać na rys. 32. Nie zaobserwowano wyraźnej granicy pomiędzy tymi warstwami, toteż dokładne określenie grubości "skórki" nie jest możliwe. Na podstawie wykonanych zdjęć stwierdzono, że średni promień porów w warstwie dolnej wynosi około $1 + 3 \mu\text{m}$. Obserwacje szczegółów budowy powierzchniowej warstwy wymagałyby, przy porach rzędu kilkudziesięciu nm /rozdział 19.2/, powiększeń 50000 + 100000 razy, co było niemożliwe.

Uzyskane zdjęcia pozwoliły na określenie wpływu parametrów formowania membran na ich strukturę wewnętrzną /głównie na strukturę warstwy dolnej/.

Podwyższenie temperatury roztworu odlewniczego /rys.32,33/ powoduje zmniejszenie grubości warstwy powierzchniowej oraz zmniejszenie średniego promienia porów w warstwie dolnej. Zjawisko to można wyjaśnić w oparciu o teorię fazowej separacji Bokhorsta i in. [10] /rozdział 5/. Zwiększenie temperatury roztworu powoduje zmniejszenie jego lepkości, a to zwiększa szybkość wnikania nierozpuszczalnika i ułatwia wymywanie rozpuszczalnika z górnej warstwy wylanego filmu, co z kolei prowadzi do powstawania dużych porów w tej warstwie [18, 109] . Fazowa



Rys.32. Zdjęcie mikroskopowe przekroju poprzecznego membrany o grubości $40\text{ }\mu\text{m}$ formowanej z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s . Powiększenie $2000\times$.

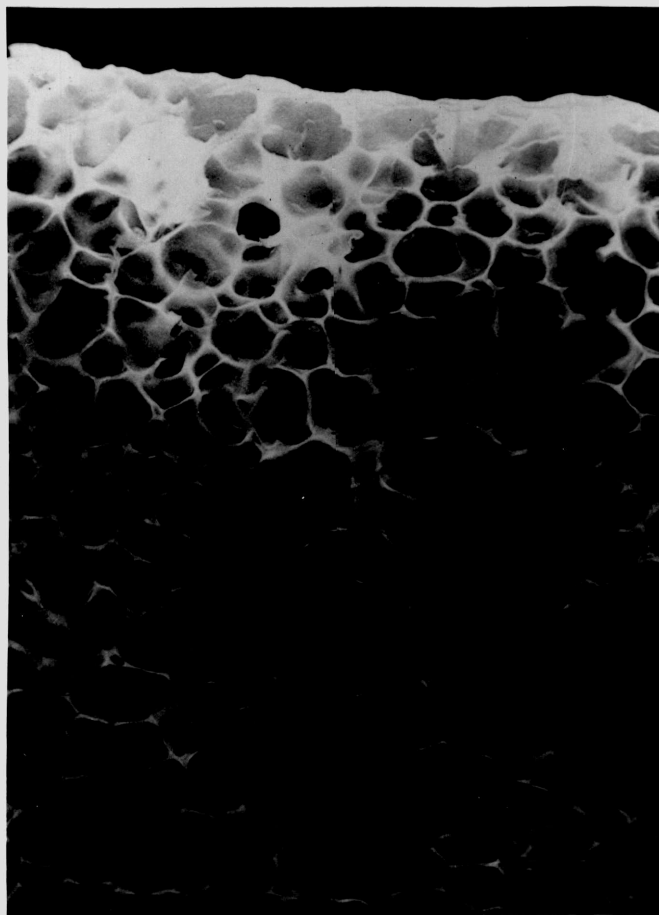


Rys.33. Zdjęcie mikroskopowe przekroju poprzecznego membrany o grubości $50\text{ }\mu\text{m}$ formowanej z roztworu o temperaturze 348 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s . Powiększenie $2000\times$.

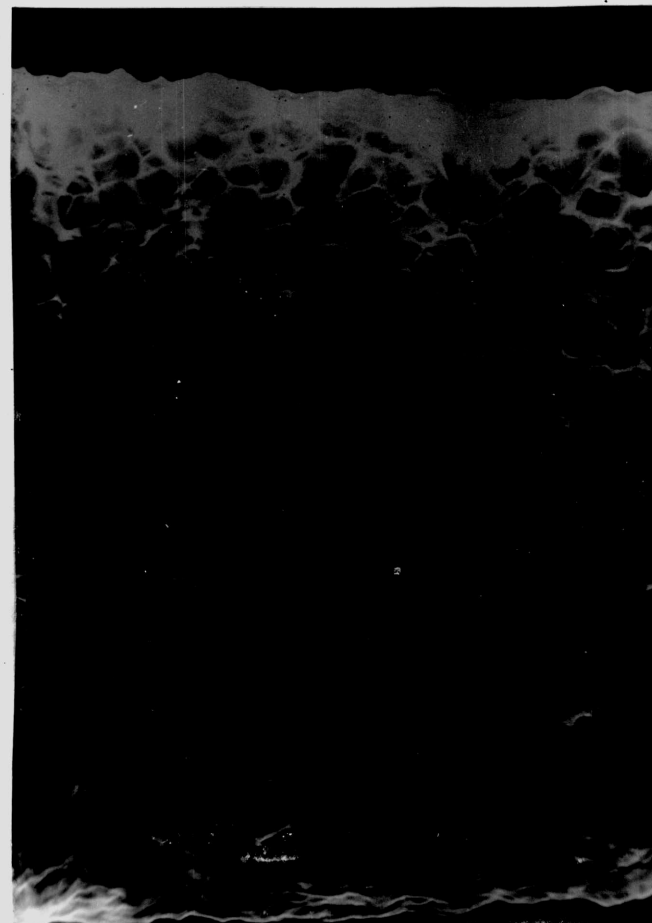
separacja ciecz - ciecz w warstwie dolnej będzie wówczas miała miejsce przy wyższym stężeniu polimeru, a więc pory w tej warstwie będą mniejsze i będzie ich więcej w porównaniu z wielkością i liczbą porów w warstwie dolnej membrany formowanej z roztworu o niższej temperaturze. Przy niższej temperaturze roztworu odlewniczego fazowa separacja ciecz - ciecz będzie zachodziła przy wyższej zawartości nierozpuszczalnika, a więc "skórka" będzie grubsza niż w przypadku membrany formowanej z roztworu o wyższej temperaturze [10].

Zgodnie z koncepcją Bokhorsta i in. [10] /rozdział 5/ podwyższenie temperatury roztworu odlewniczego powinno polepszyć właściwości transportowe membrany /cieńsza "skórka"/ oraz pogorszyć właściwości separacyjne /"skórka" mniej zwarta, większe pory/. Przypuszczenia te zostały w pełni potwierdzone /rozdział 15.1 i 17.1/. Stwierdzono również, że średni promień porów membrany zwiększa się wraz z podwyższeniem temperatury roztworu /rozdział 19.2/, co wskazywałoby, że na obliczone wartości średnie duży wpływ ma wielkość porów w "skórcie".

Zwiększenie czasu odparowania /rys. 34 i 35/ powoduje zwiększenie średniego promienia porów w warstwie dolnej membrany, natomiast uzyskane zdjęcia nie pozwalają na dokładne określenie wpływu czasu odparowania na grubość "skórki". Wydłużanie czasu odparowania rozpuszczalnika będzie powodować powstawanie bardzo gęstej i zwartej warstwy powierzchniowej /małe pory ze względu na duże stężenie polimeru w momencie żelowania [10] /, która będzie znacznie utrudniać dyfuzję rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika. Fazowa separacja ciecz - ciecz w warstwie dolnej membrany będzie miała miejsce przy niższym stężeniu polimeru, a to, zgodnie z teorią Bokhorsta i in. [10], prowadzi do powstawania dużych porów oraz grubej warstwy powierzchniowej. Tak więc, im dłuższy jest czas odparowania rozpuszczalnika, tym przepuszczalność membrany powinna być mniejsza, a selektywność większa, co również zostało potwierdzone /rozdział 15.1 i 16.1/. Ponadto stwierdzono, że średni promień porów membrany zwiększa się wraz ze skróceniem czasu odparowania /rozdział 19.2/, co znowu wskazuje, że na obliczone wartości średnie duży wpływ ma wielkość porów w "skórcie".



Rys.34. Zdjęcie mikroskopowe przekroju poprzecznego membrany o grubości $70\text{ }\mu\text{m}$ formowanej z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 120 s . Powiększenie $2000\times$.



Rys.35. Zdjęcie mikroskopowe przekroju poprzecznego membrany o grubości $60\text{ }\mu\text{m}$ formowanej z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 30 s . Powiększenie $2000\times$.

Analizując wpływ grubości membrany na jej strukturę wewnętrzną /rys. 36, 37, 38/ stwierdzono, że zwiększenie grubości membrany powoduje pojawienie się coraz większej liczby obszarów o bardzo dużych porach /rzędu kilkudziesięciu μm /. Zjawisko to spowodowane jest prawdopodobnie nagromadzeniem się w dolnej warstwie membrany dużej ilości rozpuszczalnika. Według Kestinga [46] /rozdział 5/ w takim przypadku może dojść do deformowania /pęknięcia/ struktury warstwy powierzchniowej, co z kolei tłumaczy lepszą przepuszczalność i gorszą selektywność grubszych membran /rozdział 15.2 i 17.2/. Na rys. 39 widać wyraźnie makroporowe obszary w strukturze bardzo grubej membrany /165 μm /.

Na rys. 40 przedstawiono membranę o nietypowej strukturze. Nie udało się wyjaśnić przyczyny powstawania makroporów bezpośrednio pod "skórką" w stosunkowo cienkiej membranie /45 μm /. Zjawisko takie występowało bardzo rzadko, ale wskazuje ono, że pewne niewyjaśnione mechanizmy odpowiedzialne za kształtowanie się struktury membrany mogą być przyczyną rozbieżności wyników otrzymywanych w czasie badania właściwości membran.

Na rys. 41 przedstawiono zdjęcia górnej i dolnej powierzchni tej samej membrany. Widać wyraźne różnice pomiędzy gładkością powierzchni, jak i liczbą porów, co stanowi widoczny dowód asymetryczności membran polisulfonowych.

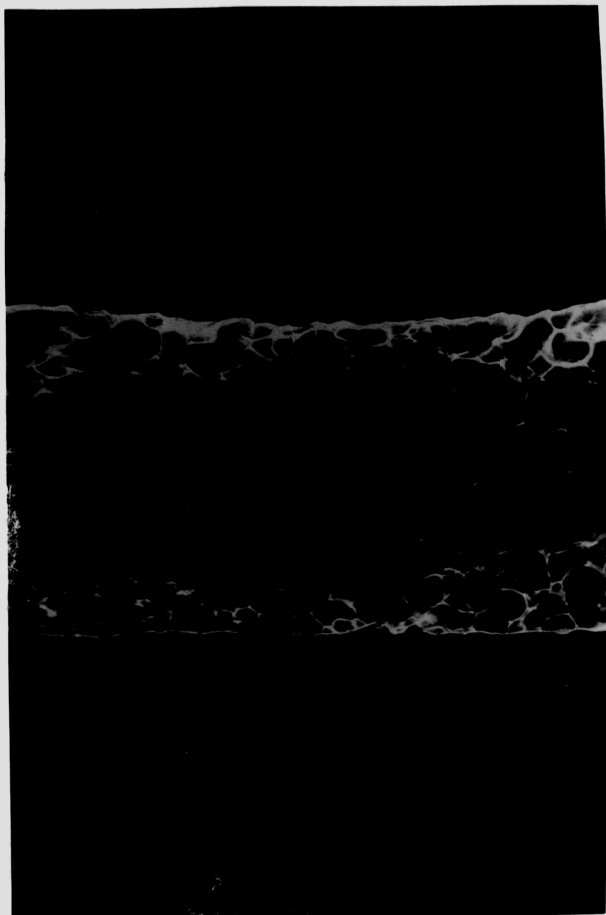
Należy zaznaczyć, że wszystkie zdjęcia przedstawiają membrany niewpracowane, tzn. nie poddane działaniu ciśnienia.

19.2. Promień porów i porowatość membran

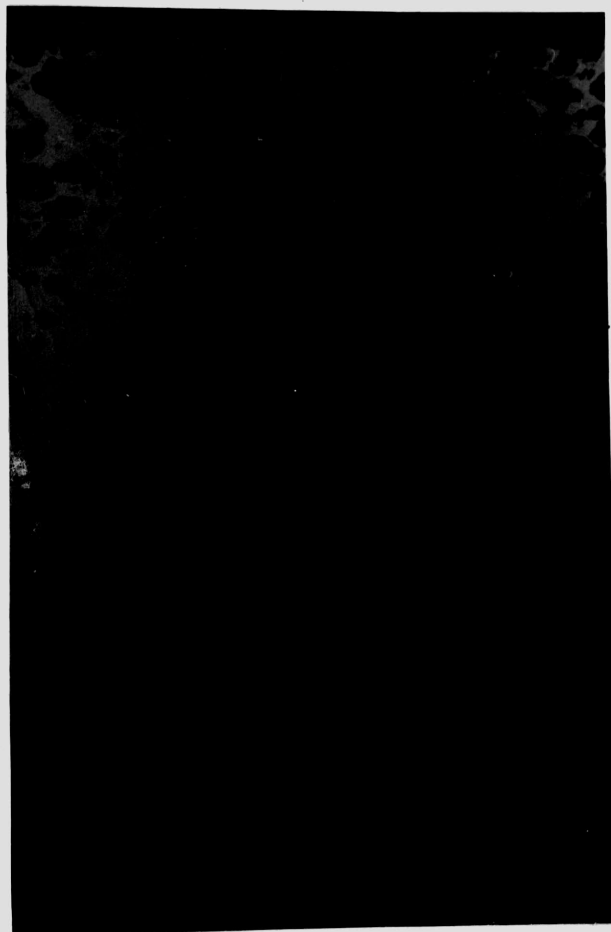
19.2.1. Średni promień porów wyznaczony w oparciu o równanie Poiseuille'a

Średni promień porów i porowatość membran wyznaczono dla membran niewpracowanych /sekwencje I i II/ i wpracowanych /sekwencja I/.

Otrzymane wyniki potwierdzają przypuszczenia wysunięte wcześniej na podstawie badań właściwości membran /rozdział 15, 16.1, 17.1, 17.2/ i na podstawie analizy zdjęć mikroskopowych /rozdział 19.1/.



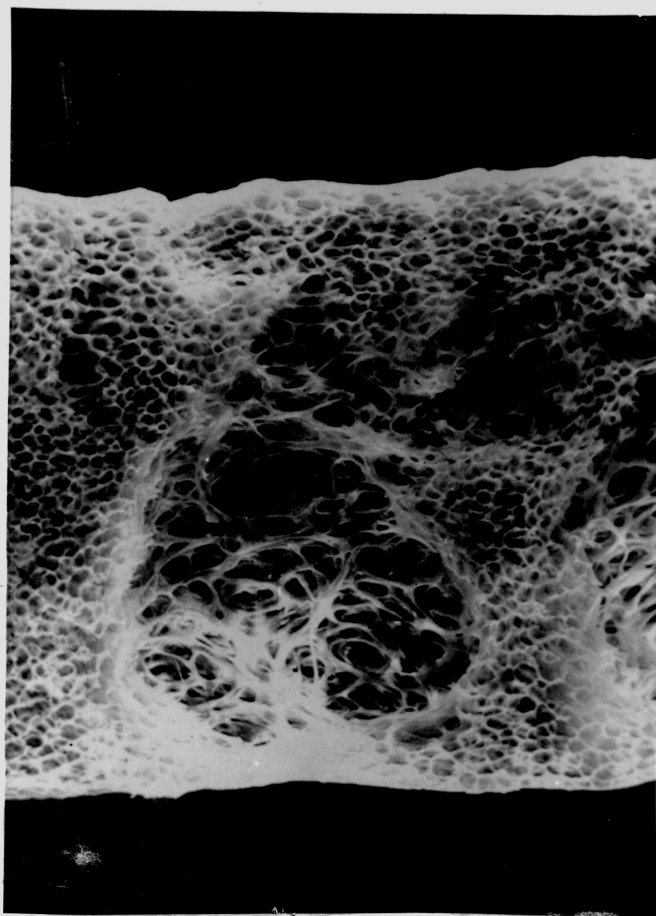
Rys.36. Zdjęcie mikroskopowe przekroju poprzecznego membrany o grubości 40 μm formowanej z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s. Powiększenie 1000 X.



Rys.37. Zdjęcie mikroskopowe przekroju poprzecznego membrany o grubości 130 μm formowanej z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s. Powiększenie 1000 X.



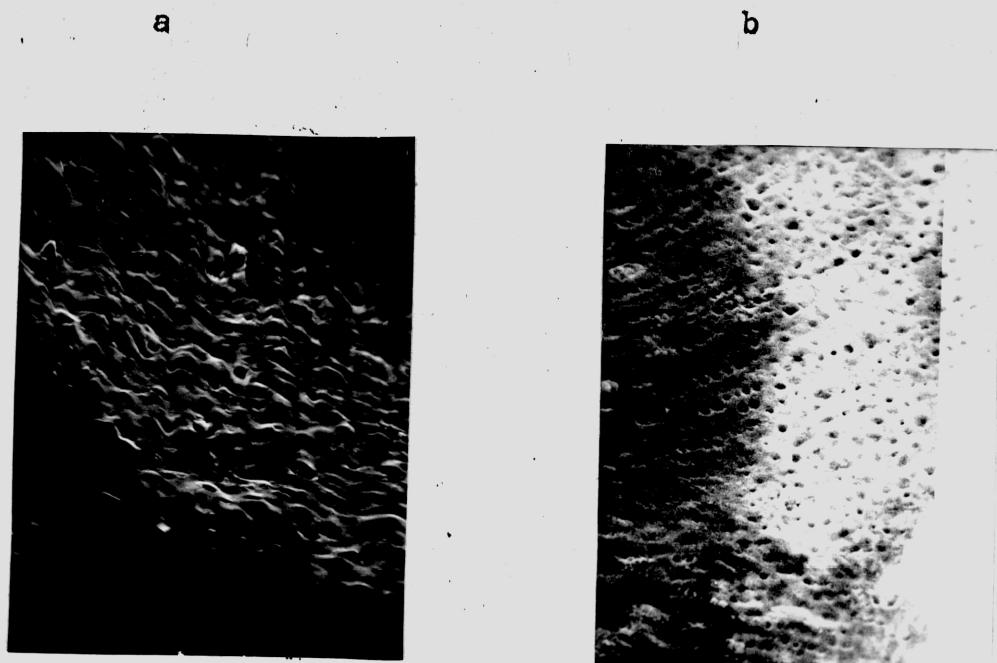
Rys.38. Zdjęcie mikroskopowe przekroju poprzecznego membrany o grubości 165 μm formowanej z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s. Powiększenie 1000 X.



Rys.39. Zdjęcie mikroskopowe przekroju poprzecznego membrany o grubości 165 μm formowanej z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s. Powiększenie 500 X.



Rys.40. Zdjęcie mikroskopowe przekroju poprzecznego membrany o grubości 45 μm formowanej z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s. Powiększenie 2000 X.

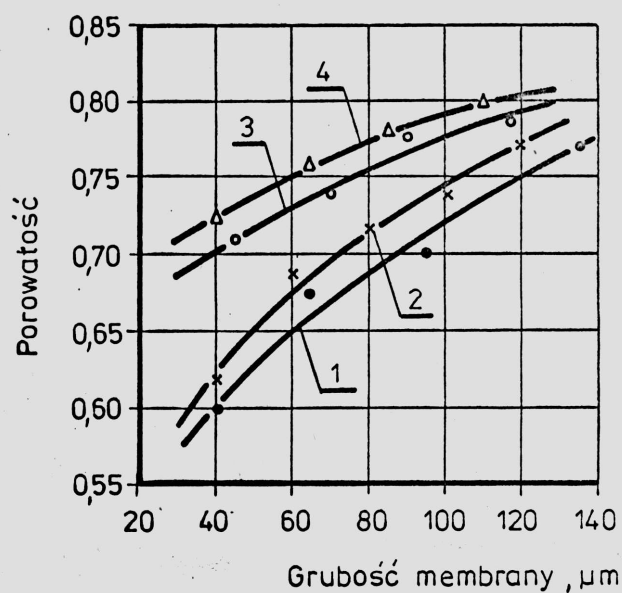
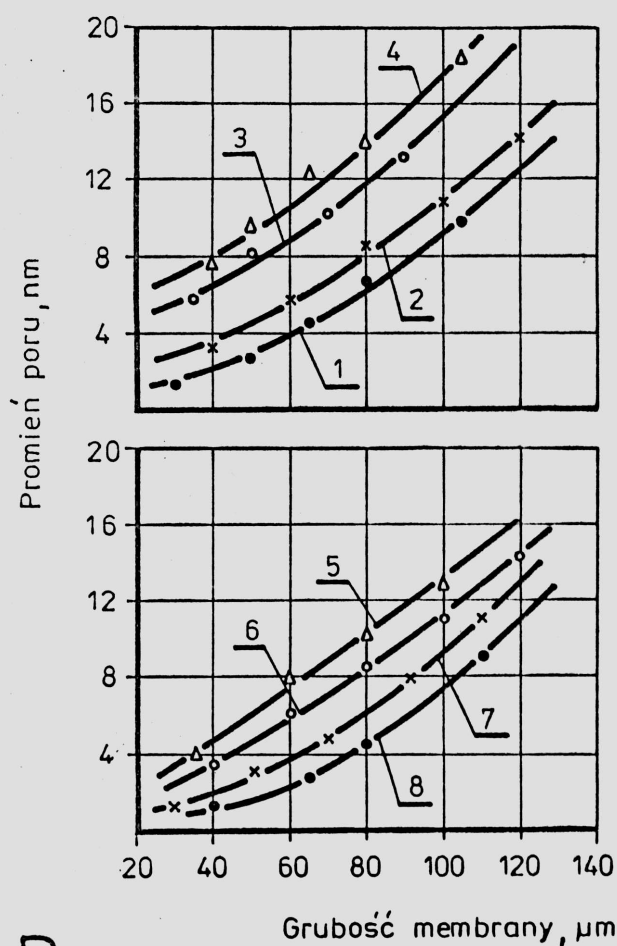
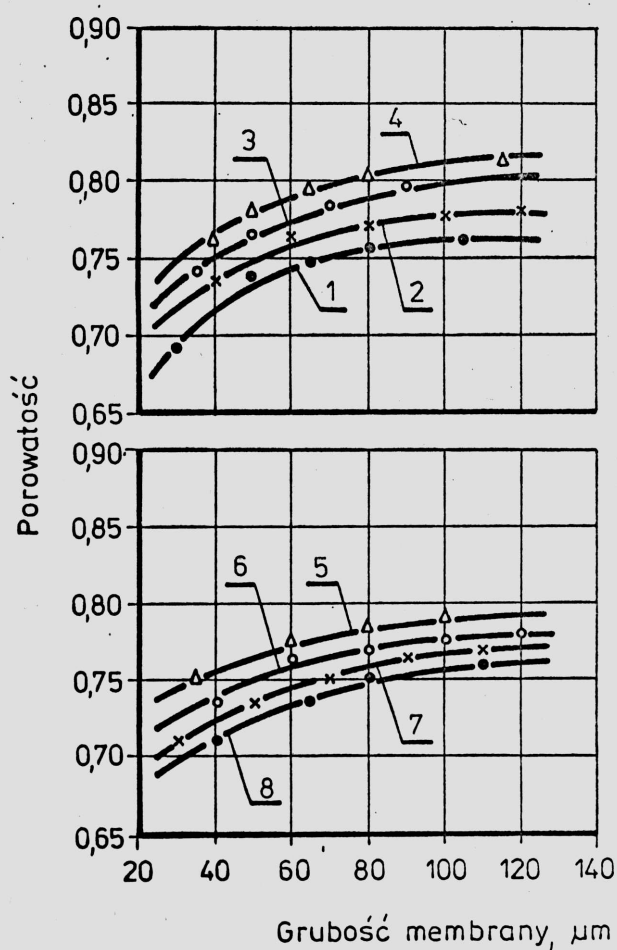


Rys.41. Zdjęcie mikroskopowe powierzchni membrany o grubości 73 μm formowanej z roztworu o temperaturze 318 K przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s. Powiększenie 1000 X.
a/ górna powierzchnia b/ dolna powierzchnia

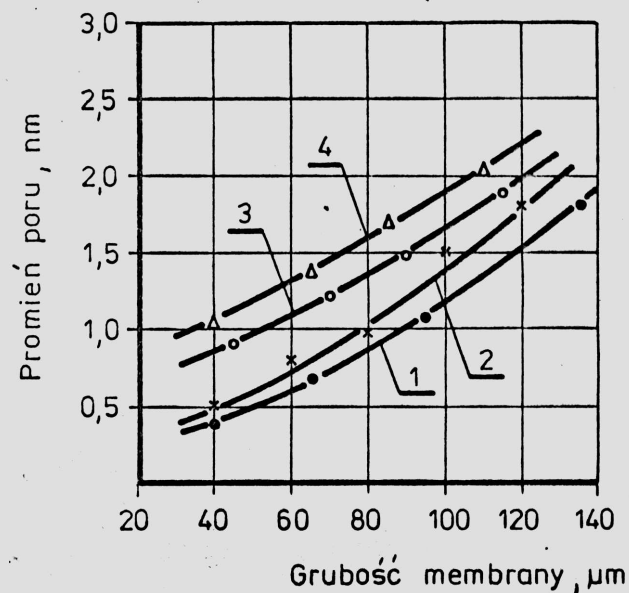
Stwierdzono, że porowatość i średni promień porów membrany zwiększają się wraz ze zwiększaniem ich grubości /rys. 42/. Zależności te są potwierdzeniem spostrzeżeń Kestinga [46], który uważa, że dla membran o różnej grubości formowanych w identycznych warunkach grubość powierzchniowej warstwy /"skórki"/ jest zawsze jednakowa, a więc porowatość membrany będzie tym większa, im grubsza będzie membrana. Z kolei wzrost średniego promienia porów wraz ze wzrostem grubości membrany polisulfonowej zaobserwowali Yasuda i Tsai [109], co może być spowodowane deformowaniem struktury "skórki" /rozdział 5/.

Stwierdzono, że średni promień porów i porowatość membrany zwiększają się wraz z podwyższeniem temperatury roztworu odlewniczego i skróceniem czasu odparowania rozpuszczalnika /rys.43/. Zależności te potwierdzają teorię fazowej separacji Bokhorsta i in. [10] /rozdział 5 i 19.1/, przy założeniu, że wartości obliczonych średnich promieni porów wynikają przede wszystkim z wielkości porów w "skórcie".

A



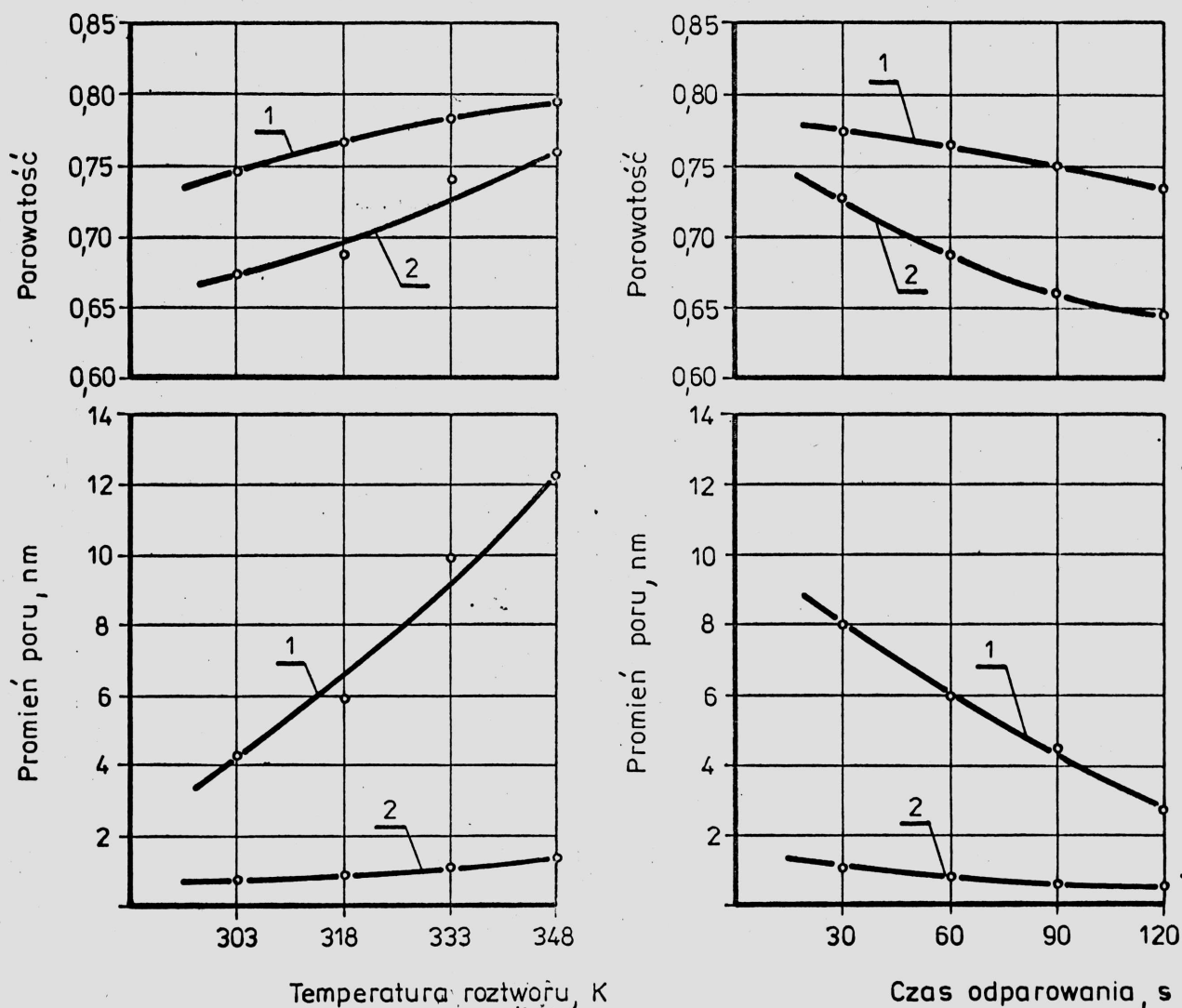
B



Rys. 42. Zależność porowatości i średniego promienia porów od grubości membrany dla membran niewpracowanych (A) i wprowacowanych (B) formowanych z roztworów o różnych temperaturach i przy różnych czasach odparowania rozpuszczalnika:

- 1 - 303 K, 60 s
- 2 - 318 K, 60 s
- 3 - 333 K, 60 s
- 4 - 348 K, 60 s

- 5 - 318 K, 30 s
- 6 - 318 K, 60 s
- 7 - 318 K, 90 s
- 8 - 318 K, 120 s



Rys. 43. Zależność porowatości i średniego promienia porów od temperatury roztworu odlewniczego i czasu odparowania rozpuszczalnika dla membran niewpracowanych (1), i wpracowanych (2) o grubości 60÷70 μm .

Zwiększenie temperatury i skrócenie czasu odparowania powoduje zmniejszenie grubości "skórki", a więc zwiększenie porowatości oraz zwiększenie porów w "skórcie" /ze względu na niskie stężenie polimeru w momencie żelowania/.

Zaobserwowano, że średni promień porów membran wpracowanych jest około 6 + 10 razy mniejszy od średniego promienia porów membran niewpracowanych, co jest spowodowane "ubijaniem się" membrany i adsorpcją barwników w porach membran. Proces "ubijania" prowadzi, jak już wspomniano /rozdział 18.2/, do znacznego zmniejszenia przepuszczalności membran.

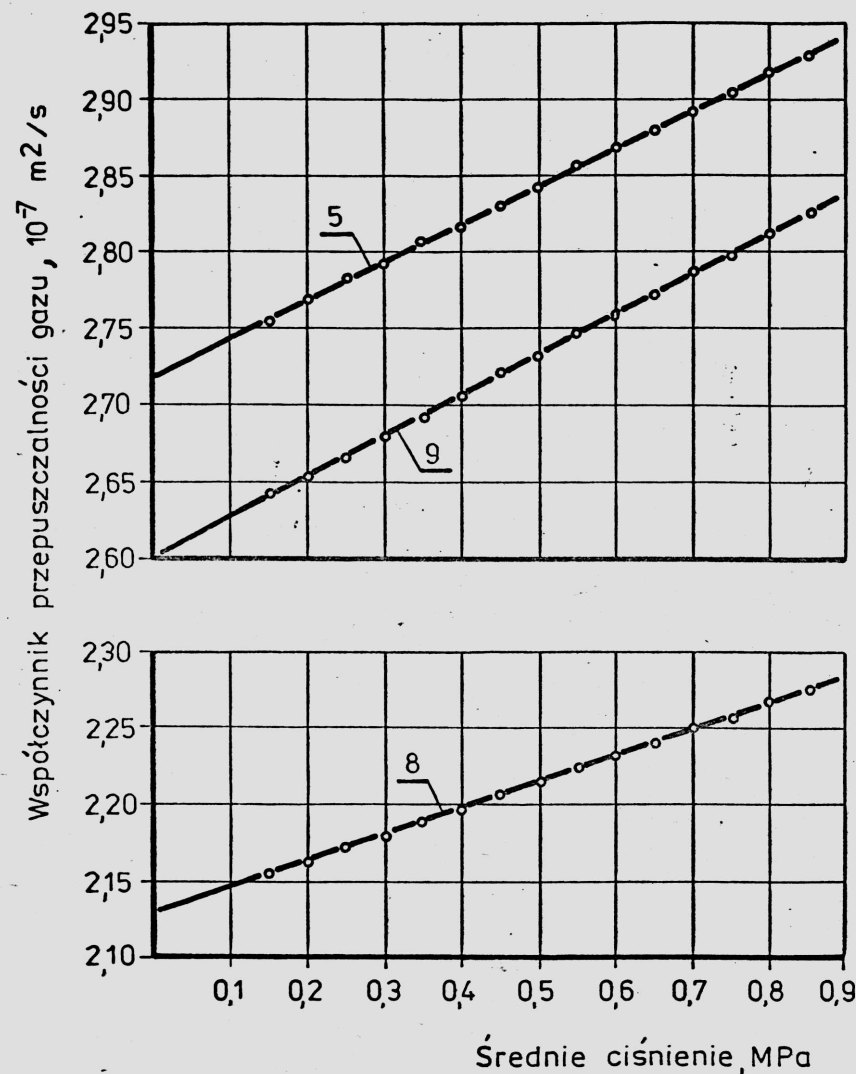
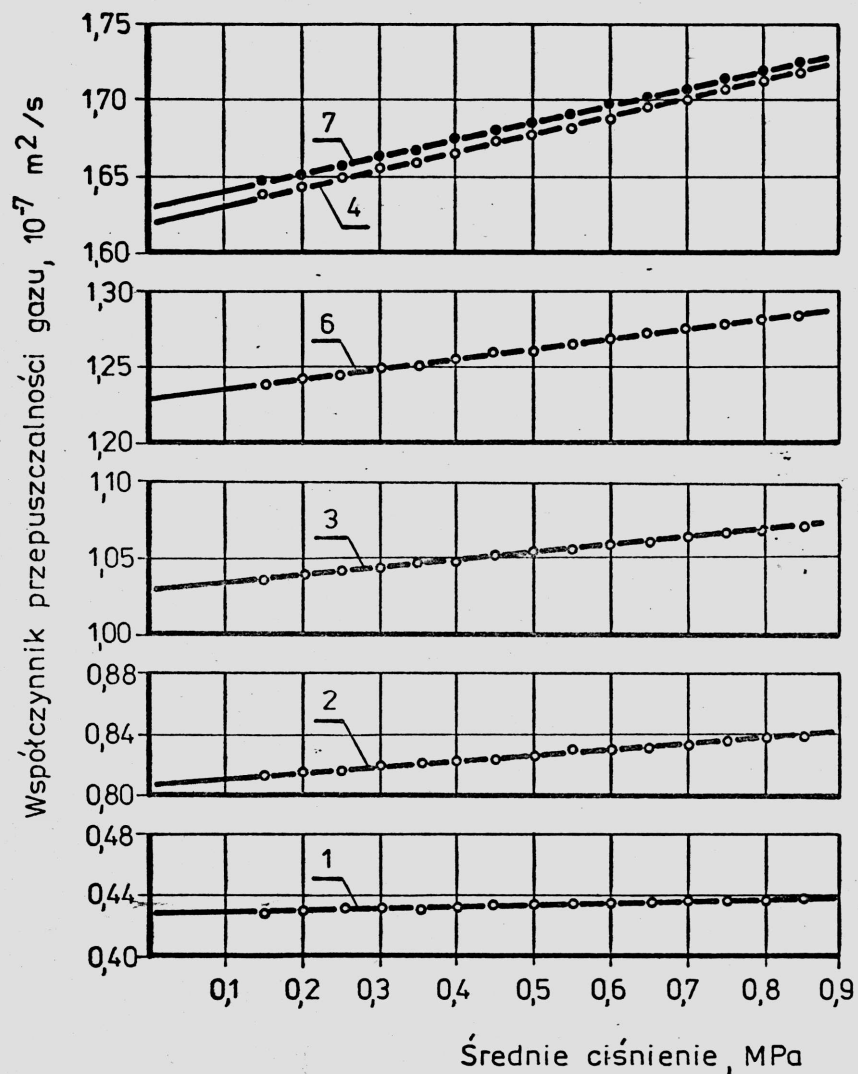
19.2.2. Średni promień porów wyznaczony na podstawie pomiarów przepuszczalności gazu

Średni promień porów wyznaczono na podstawie pomiarów przepływu gazu dla 9 wybranych membran, które scharakteryzowano w tabeli 11. Uchwycone w ten sposób zależności współczynnika przepuszczalności gazu od średniego ciśnienia po obu stronach membrany przedstawiono na rys. 44, a wyniki obliczeń umieszczono w tabeli 11.

Obliczone wartości średniego promienia porów $/m/$ są większe od wartości uzyskanych w oparciu o równanie Poiseuille'a $/r_p/$, przy założonym współczynniku krętości porów $q = 1,64$. Różnice te spowodowane są tym, że w równaniu Poiseuille'a zakłada się brak zamkniętych porów, czyli że cała wolna przestrzeń w obrębie membrany bierze udział w transporcie cieczy, natomiast metoda Cabasso i in. [19] oraz Yasudy i Tsai'ego [109] uwzględnia istnienie "ślepych" porów.

Znając porowatość ogólną membrany i korzystając z równania /32/ obliczono dla każdej membrany współczynnik krętości porów /tabela 11/. Uzyskane wartości są wyższe od założonej poprzednio wartości q i prawie we wszystkich przypadkach przewyższają wartość maksymalną, która, jak stwierdzono na podstawie badań statycznych, wynosi $\sqrt{3}$ [19]. Wskazywałoby to na istnienie "ślepych" porów. Podstawiając w równaniu /32/ $q^2 = 3$ obliczono efektywną porowatość uwzględniającą jedynie pory przepływowe. Dla badanych membran efektywna porowatość stanowi $65 \pm 83\%$ porowatości ogólnej, z wyjątkiem membrany nr 5, dla której $\xi = \xi_f$ /tabela 11/.

Uzyskane wyniki wykorzystano do skorygowania wartości r_p podstawiając w równaniu /45/ obliczoną dla danej membrany wartość współczynnika krętości i porowatość ogólną, lub podstawiając we wszystkich przypadkach $q = q_{\max} = \sqrt{3}$ /wyjątek stanowi membrana nr 5, dla której $q = 1,71/$ i obliczoną efektywną porowatość. Obie metody dają takie same wartości skorygowanego średniego promienia porów $/r_g/$ bardzo zbliżone do wartości uzyskanych na podstawie pomiarów przepływu gazu /tabela 11/.



Rys.44. Zależność współczynnika przepuszczalności gazu od średniego ciśnienia po obu stronach membrany dla wybranych membran o różnej grubości sporządzonych z roztworów o różnej temperaturze przy czasie odparowania rozpuszczalnika 60 s :

1 - 40 μm , 318 K
 2 - 60 μm , 318 K
 3 - 80 μm , 318 K

4 - 100 μm , 318 K
 5 - 120 μm , 318 K
 6 - 40 μm , 348 K

7 - 60 μm , 348 K
 8 - 80 μm , 348 K
 9 - 105 μm , 348 K

Tabela 11. Wyniki obliczeń średniego promienia porów metodą przepuszczania gazu oraz porównanie otrzymanych wartości z wynikami uzyskanymi w oparciu o równanie Poiseuille'a

Charakterystyka membran					Współczynniki			Średni promień porów	Współczynnik krętości porów	Porowatość efektywna	$\frac{\epsilon_f}{\epsilon}$	Średni promień porów obliczony wg wzoru Poiseuille'a	
Nr	Grubość	Temperatura roztworu	Czas odprowadzenia	Porowatość ogólna	Przepuszczalności gazu Knudsen	Kierunkowy prosty	Geometrii membrany					r_p^a	r_s^b
				ϵ	K_o	a	B_o	m	q	ϵ_f			
-	μm	K	s	-	$10^{-7} m^2/s$	$10^{-8} m^2/MPa$	$10^{-19} m^2$	nm	-	-	%	nm	nm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	40	318	60	0,610	0,430	0,10	0,18	0,535	1,96	0,474	77,7	0,45	0,53
2	60	318	60	0,680	0,805	0,39	0,70	1,09	2,15	0,441	64,9	0,75	0,99
3	80	318	60	0,710	1,030	0,52	0,94	1,16	2,01	0,525	73,9	0,92	1,13
4	100	318	60	0,730	1,620	1,17	2,11	1,65	1,94	0,579	79,3	1,40	1,65
5	120	318	60	0,765	2,720	2,44	4,40	2,05	1,71	0,765	100,0	1,70	1,78
6	40	348	60	0,728	1,230	0,67	1,21	1,24	1,93	0,588	80,8	1,07	1,25
7	60	348	60	0,756	1,630	1,14	2,05	1,61	1,94	0,600	79,4	1,35	1,59
8	80	348	60	0,782	2,130	1,72	3,10	1,85	1,86	0,681	87,1	1,70	1,93
9	105	348	60	0,797	2,600	2,67	4,81	2,34	1,90	0,660	82,8	2,04	2,36

a - obliczony przy założeniu jednakowej wartości współczynnika krętości porów dla wszystkich membran $q = 1,64$ i uwzględnieniu porowatości ogólnej membrany.

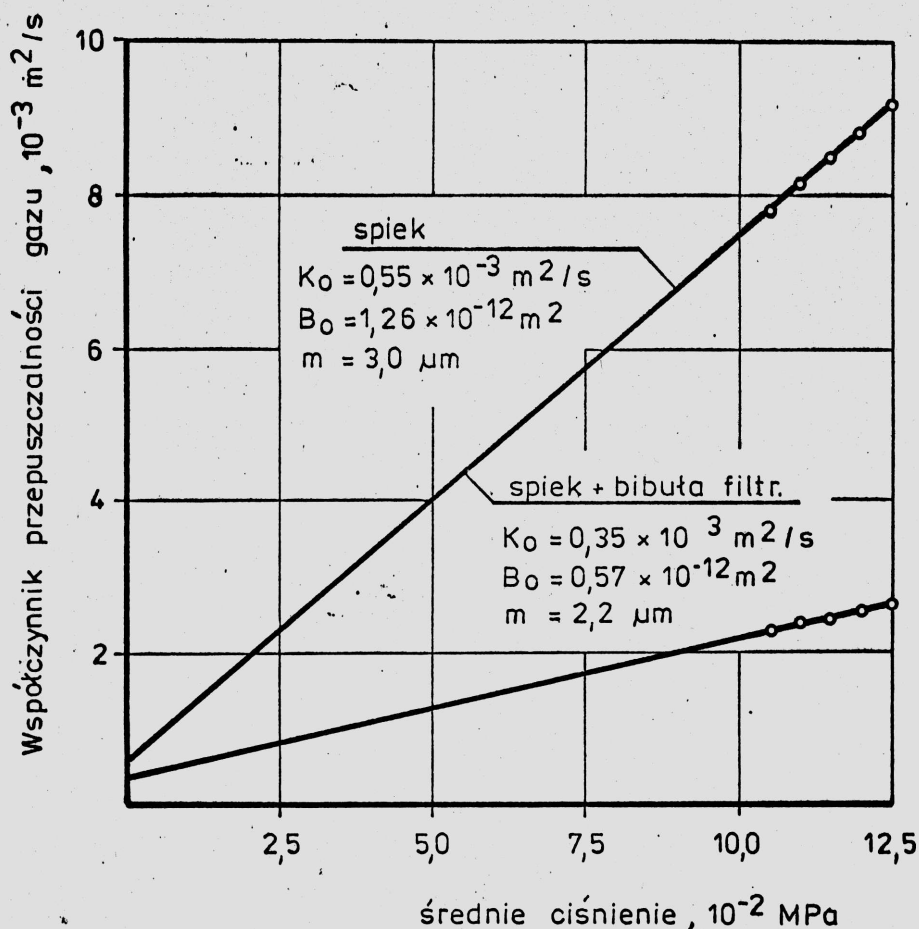
b - otrzymany z uwzględnieniem obliczonych wartości współczynnika krętości porów i porowatości ogólnej, lub z uwzględnieniem efektywnej porowatości i $q = q_{max} = \sqrt{3}$ /wyjątek stanowi membrana nr 5, dla której $q = 1,71 < q_{max}$ /.

Wpływ obecności "ślepych" porów na wartość średniego promienia porów widać wyraźnie, gdy porówna się wielkości r_p i r_s . Różnice pomiędzy wartościami tych promieni są tym mniejsze, im większy jest procentowy udział efektywnej porowatości w porowatości ogólnej.

Średni promień porów wyznaczono również dla porowatego podłoża podtrzymującego membranę. Zależności współczynnika przepuszczalności gazu od średniego ciśnienia po obu stronach ośrodka porowatego sporządzone dla spieku z PCW i dla spieku łącznie z bibułą filtracyjną przedstawiono na rys. 45. Otrzymane wartości promieni porów $/2 + 3 \mu\text{m}/$, zgodnie ze stwierdzeniem Yasudy i Tsai'ego [109], jednoznacznie eliminują wpływ porowatego podłoża na wyniki obliczeń promienia porów membrany.

Otrzymane wartości promieni porów w przypadku membran asymetrycznych dotyczą ultracienkiej warstewki powierzchniowej [109]. Przedstawiona wcześniej analiza zdjęć mikroskopowych /rozdział 19.1/ wykazała, że badane membrany polisulfonowe składają się z bardzo cienkiej warstwy /z porami niewidocznymi nawet przy największych powiększeniach/ wspartej na grubym gąbczastym podłożu /z porami o rozmiarach rzędu kilku μm dla membran niewpracowanych/. Należy więc sądzić, że obliczone wartości średniego promienia porów rzeczywiście dotyczą warstwy powierzchniowej membrany, chociaż nie należy wykluczać wpływu dolnej gąbczastej warstwy na wyniki obliczeń ze względu na możliwe duże zmiany strukturalne w obrębie membrany pod wpływem ciśnienia.

Podsumowując można stwierdzić, że dla badanych membran istnieje duża zgodność pomiędzy wartościami promieni porów obliczonymi na podstawie pomiarów przepuszczalności gazu i w oparciu o równanie Poiseuille'a, jeśli uwzględnia się obecność "ślepych" porów. Natomiast obliczenia oparte jedynie na porowatości ogólnej dają wartości zbyt niskie, chociaż w większości przypadków różnice nie przekraczają 20 %.

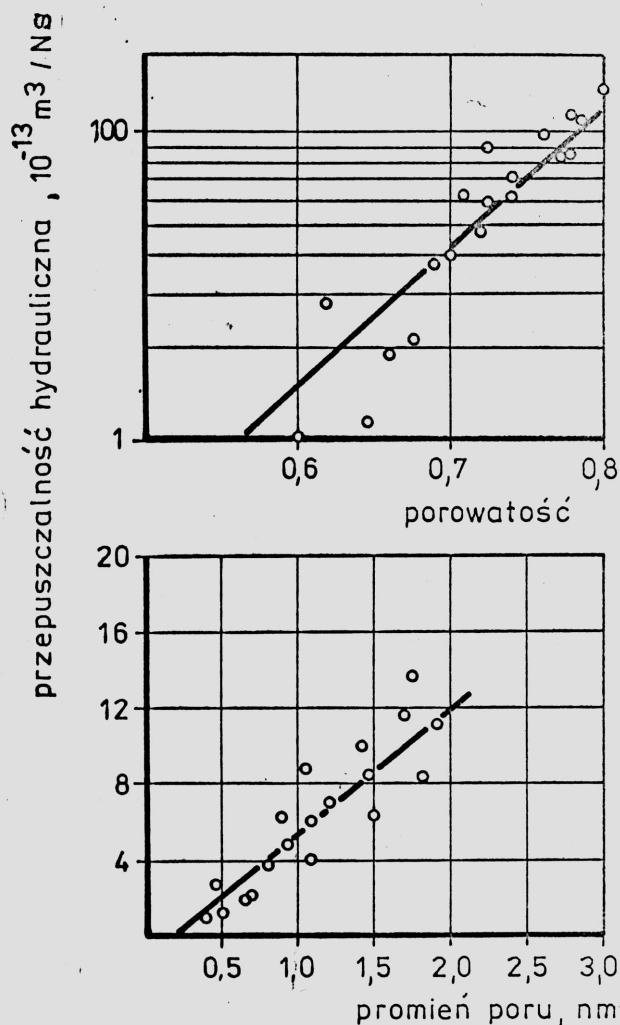


Rys.45. Zależność współczynnika przepuszczalności gazu od średniego ciśnienia po obu stronach membrany dla spieku z PCW o gęstości pozornej $0,8 \text{ g/cm}^3$ i dla spieku razem z bibułą filtracyjną.

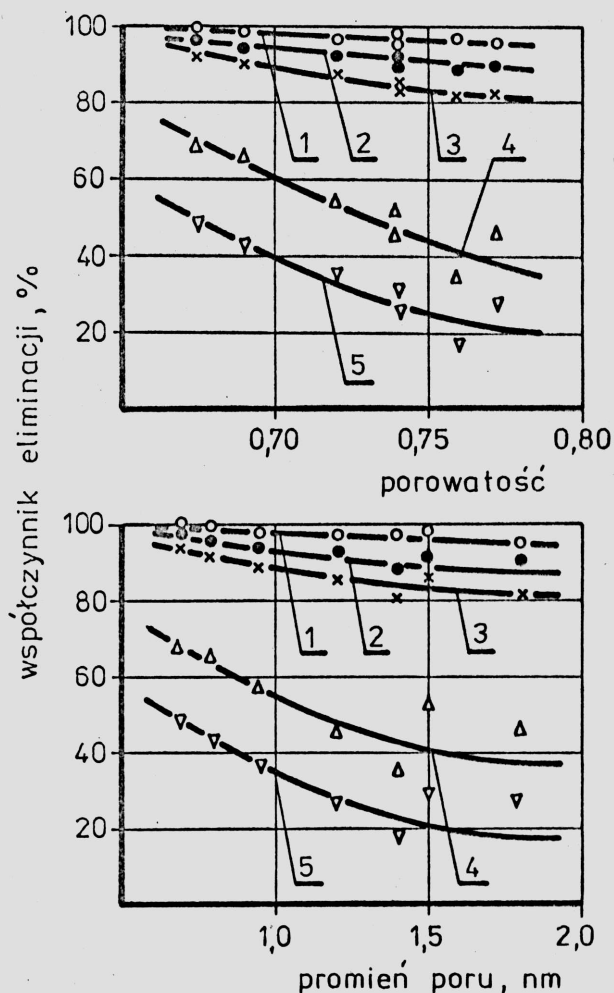
20. STRUKTURA MEMBRAN A ICH WŁAŚCIWOŚCI

Na podstawie wyników badań przedstawionych w rozdziałach: 15, 17.1, 17.2, 19.2.1 sporządzono zależności właściwości transportowych i separacyjnych membran od ich porowatości i średniego promienia porów /rys. 46 i 47/.

Stwierdzono, że przepuszczalność hydrauliczna membrany zwiększa się wraz ze zwiększeniem porowatości i średniego promienia porów. Zależność tą zaobserwowali również Cabasso i in. [19] badając polisulfonowe włókna kapilarne, a także Sarbolouki [85] oraz Sarbolouki i Miller [87] przeprowadzając doświadczenia z płaskimi membranami z octanu celulozy. Wykresy przedstawione na rys. 46 prowadzą do wniosku, że promień porów jest tym więk-



Rys.46. Zależność przepuszczalności hydraulicznej od porowatości i promienia porów membrany.



Rys.47. Zależność współczynnika eliminacji od porowatości i promienia porów membrany dla: czerwieni helion. /1/, żółci helakt. /2/, czerni erioch. /3/, oranżu metyl. /4/, czerwieni metyl. /5/ przy ciśnieniu 1,5 MPa.

szy, im większa jest porowatość membrany, co wydaje się sprzeczne z teorią Bokhorsta i in. [10] /rozdział 5/. Według teorii fazowej separacji im większe są pory w warstwie powierzchniowej /"skórcie"/, tym bardziej w stronę wyższych stężeń polimeru przesunięta jest fazowa separacja ciecz - ciecz w dolnej warstwie, co powinno prowadzić do powstania bardziej zwartej struktury. Z drugiej jednak strony w takim przypadku grubość warstewki powierzchniowej będzie dużo mniejsza niż w membranie o mniejszych porach w "skórcie", co w ostateczności może wpływać na porowatość membrany.

Stwierdzono, że selektywność membrany jest tym większa, im mniejszy jest promień porów, co wydaje się zrozumiałe, jeśli założy się, że membrany działają na zasadzie "sita molekularnego". Podobną zależność otrzymali Sorbolouki i Miller [87].

Przyjęte metody obliczania średniego promienia porów, pomimo wielu upraszczających założeń, dają sensowne wartości w porównaniu z wymiarami cząsteczek barwnika, a także w odniesieniu do promienia cząsteczki wody $a_w = 0,15 \text{ nm}$ [85, 87]. Trudno jest jednoznacznie określić wymiary cząsteczek barwników, a zwłaszcza barwników bezpośrednich, które przy wyższych stężeniach /ponad $0,4 \text{ mol/m}^3$ [24, 42, 52]/wykazują zdolność do agregacji. Hori i in. [42] wyznaczali promienie cząsteczek barwników azowych /przy założeniu, że nie tworzą one agregatów/ wg następującego wzoru:

$$a_b = \left(\frac{3 M_b}{4 \pi \rho_b N} \right)^{1/3} \quad /49/$$

przy czym przyjmowali oni dla wszystkich barwników $\rho_b = 1,5 \text{ g/cm}^3$. Jednakże uzyskane na podstawie tego wzoru wartości promieni są stosunkowo małe w porównaniu z danymi dostępnymi w literaturze. Obliczony wg wzoru /49/ promień cząsteczki oranżu metylowego wynosi $0,43 \text{ nm}$, gdy według Wojaczyńskiej [104] jest on równy $0,65 \text{ nm}$; podobnie, obliczenia dla żółci helaktynowej i zieleni bezpośredniej dają odpowiednio wartości $0,53$ i $0,6 \text{ nm}$, a według Gärtnera i in. [37] promienie cząsteczek tych barwników wynoszą odpowiednio $1,1$ i $1,5 \text{ nm}$. Należy jednak zaznaczyć, że są to promienie umowne, gdyż cząsteczki barwników mają kształt dipola [93]. Przyjmuje się, że minimalna długość cząsteczki barwnika wynosi $1,0 + 2,0 \text{ nm}$, a szerokość $0,6 + 0,8 \text{ nm}$ [42], natomiast maksymalne wymiary cząsteczek barwników osiągają 10 nm , a w przypadku dużej zdolności do agregacji - 100 nm [57]. Koganovsky i in. [52] podają, że długość pojedynczej cząsteczki barwnika /szkarłat bezpośredni/ o budowie zbliżonej do budowy cząsteczki czerwieni helionowej wynosi $3,0 \text{ nm}$.

W N I O S K I

Przeprowadzone badania pozwalają na wysunięcie następujących wniosków:

1. Membrany polisulfonowe mogą być wykorzystane do odbarwiania i zateżenia wodnych roztworów barwników organicznych metodą ultrafiltracji. Membrany te zdolne są do całkowitego zatrzymywania barwników azowych o masie cząsteczkowej ponad 800.
2. Struktura i właściwości membran zależą od parametrów ich formowania: podwyższenie temperatury roztworu odlewniczego, skrócenie czasu odparowania rozpuszczalnika i zwiększenie grubości membrany powoduje zwiększenie porowatości i promienia porów membrany, konsekwencją czego jest polepszenie przepuszczalności i obniżenie selektywności. Analiza zdjęć wykonanych za pomocą mikroskopu elektronowego wykazała, że membrany polisulfonowe mają strukturę asymetryczną.
3. Ciśnienie wywierane na membranę i stężenie barwnika w roztworze wodnym nie mają większego wpływu na stopień eliminacji barwników o dużej masie cząsteczkowej /ponad 700/, a w przypadku barwników o małej masie cząsteczkowej zwiększenie ciśnienia i stężenia powoduje zmniejszenie współczynnika eliminacji.
4. Prowadzenie procesu ultrafiltracji w warunkach dynamicznych jest dużo korzystniejsze niż w warunkach statycznych ze względu na stałość eliminacji i przepływu niezależnie od czasu pracy membrany. Ponadto zaobserwowano, że zwiększenie intensywności mieszania roztworu przy powierzchni membrany powoduje polepszenie zarówno właściwości separacyjnych, jak i transportowych membran.
5. Z ekonomicznego punktu widzenia najlepsze właściwości wykazują membrany formowane z roztworu o temperaturze 318 K i przez odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 60 s. Membrany te wykazują zdolność do eliminacji barwników azowych o masie cząsteczkowej ponad 700 w $95 \div 100 \%$, jeśli ich grubość nie przekracza $100 \mu\text{m}$, przy czym membrany o grubości $90 \div 100 \mu\text{m}$ wykazują jednocześnie najlepsze właściwości transportowe - przepływ przy ciśnieniu 2,5 MPa wynosi $0,12 \div 0,14 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$.

6. Membrany polisulfonowe nadają się do odbarwiania ścieków metodą ultrafiltracji. Uzyskano zmniejszenie wymaganego stopnia rozcieńczenia, przy którym zanika barwa z 1 : 50000 do 1 : 250 dla kąpieli farbiarskiej i z 1 : 200 do 1 : 25 dla kąpieli płuczających. Zmniejszenie ChZT ścieków wynosiło 94 % dla kąpieli farbiarskiej i 80 - 84 % dla kąpieli płuczających, a zmniejszenie OWO - odpowiednio 87,5 % i 78 %.

LITERATURA

1. Alexander F., G. McKay, Kinetics of removal of basic dye from effluent using silica, Chem Eng. /London/, 319, 243-6, 1977.
2. Allegreeza A.F., R.D. Burchesky, G. Götz i in., Hollow fiber composite reverse osmosis membrane, Desalination, 20 /1-2-3/, 87-94, 1977.
3. Baker R.W., U.S. Pat. No. 3,567,810.
4. Baker R.W., F.R. Eirich, H. Strathmann, Low pressure ultrafiltration of sucrose and raffinose solution with anisotropic membranes, J. Phys. Chem., 76/2/, 238-42, 1972.
5. Bansal I.K., Reverse osmosis and ultrafiltration of oily and pulping effluents, Ind. Wastes, 5, 32-37, 1977.
6. Belfort G., A molecular friction model for transport of uncharged solutes in neutral hyperfiltration and ultrafiltration membranes containing bound water, Desalination, 18 /3/, 259-81, 1976.
7. Bhattacharyya D., K.A. Garrison, R.B. Grieves, Membrane ultrafiltration: Waste treatment application for water reuse, Proc. Ind. Waste Conf., 30, 120-31, 1975.
8. Bhattacharyya D., K.A. Garrison, R.B. Grieves, Membrane ultrafiltration for treatment and water reuse of TNT-manufacturing wastes, J. Water Pollut. Control. Fed., 49 /5/, 800-8, 1977.
9. Blarik H., W. Keller, G. Kuchner, Waste water decoloration process, Ger. Offen. Pat. No. 2, 503, 169, 1976.
10. Bokhorst H., F.W. Altena, C.A. Smolders, Formation of asymmetric cellulose acetate membranes, Proc. Int. Cong. Desalination and Water Re-Use, Manama 1981, Vol.1, s.349-60.
11. Brandon C.A., Reuse of total composite waste water renovated by hyperfiltration in textile dyeing operation, Ind. Water Eng., 12 /6/, 14-18, 1976.

12. Brandon C.A., A.M. El-Nashar, J.J. Porter, Hyperfiltration pilot plant for textile waste water renovation, American Dyestuff Reporter, 64 /10/, 1975.
13. Brandon C.A., J.L. Gaddis, Full scale demonstration of hyperfiltration for closed-cycle textile dyeing facility, Desalination, 23 /1-2-3/, 19-28, 1977.
14. Brandon C.A., D.A. Jernigan, J.L. Gaddis i in., Closed cycle textile dyeing: full scale renovation of hot wash water by hyperfiltration, Proc. Int. Cong. Desalination and Water Re-Use, Manama 1981, Vol.1, s.301-10.
15. Brandon C.A., J.J. Porter, D.K. Todd, Hyperfiltration for renovation of composite wastewater at eight textile finishing plants, EPA Report, EPA-600/2-78-047, 1978.
16. Buczyło E., Woda w przemyśle włókienniczym, WNT, Warszawa 1972, s. 50-52.
17. Cabasso I., E. Klein, J.K. Smith, Polysulfone hollow fibers. I. Spinning and properties. J. Appl. Polym. Sci., 20 /8/, 2377-94, 1976.
18. Cabasso I., E. Klein, J.K. Smith, Polysulfone hollow fibers. II. Morphology, J. Appl. Polym. Sci., 21 /1/, 165-80, 1977.
19. Cabasso I., K.Q. Robert, E. Klein i in., Porosity and pore size determination in polysulfone hollow fibers, J. Appl. Polym. Sci., 21 /7/, 1883-900, 1977.
20. Carbone J.N., G. Dominquez, J.V. Isharani, Farbstoff-abwasserreinigung, Ger. Offen. Pat. No. 2, 633,636, 1977.
21. Channabasappa K.C., Need for new and better membranes, Desalination, 18 /1/, 15-42, 1976.
22. Chapurlat R., New reverse osmosis membranes, Inf. Chim., 136, 242-2, 1974.
23. Cohen H., The use of ultrafiltration membranes in the treatment of textile dyehouse wasteeffluent, Proc. Natl. Conf. Complete Water-Reuse 2-nd, 992-5, 1975.

24. Costich P.M., H.W. Osterhoudt, The interactions of ionic dye permeants with poly /vinyl alcohol/ membranes, J.Appl. Polym. Sci., 18 /3/, 831-42, 1974.
25. Crespi M., J. Ceggarra, Contamination of effluents in the cotton textile industry, Ing.Quim, /Madrid/, 11 /129/, 45-53, 1979.
26. Cross R.A., Polysulfone membranes for hemodialysis, Ger. Offen. Pat. No. 2, 228, 537, 1972.
27. Davis R.B., R.D. Burchesky, M.J. Coplan, Hollow fiber composite modules for reverse osmosis, Desalination, 22 /1-2-3/, 221-7, 1977.
28. Davis R.B., J.H. Koon, C.E. Adams, Treatment of two textile dyehouse wastewaters, Proc. Ind. Waste Conf., 32, 981-97, 1977.
29. Dees P.J., T.G. Tjan, J. Polderman, Determination of pore diameter by permeability measurements, Powder Technology, 27 /1/, 29-36, 1980.
30. Elford W.J., J.D. Ferry, Brit. Exptl. Pathol, 16, 1, 1935.
31. El-Nashar A.M., The desalting and recycling of wastewater from textile dyeing operations using reverse osmosis, Desalination, 20 /1/, 267-77, 1977.
32. El-Nashar A.M., Energy and water conservation through recycle of dyeing wastewater using dynamic Zr/IV/-PAA membranes, Desalination, 33 /1/, 21-47, 1980.
33. Fremount H.A., Verfahren zur Entfernung von Farbkörpern aus Abwässern von der Papier-und Zellstoffherstellung, Ger. Offen, Pat. No. 2, 711, 072, 1977.
34. Gaddis J.L., C.A. Brandon, J.J. Porter, Energy conservation through point source recycle with high temperature hyperfiltration, EPA Report, EPA-600/7-79-131, 1979.
35. Gaddis J.L., H.G. Spencer, S.C. Wilson, Separation of materials in dye manufacturing process effluent by hyperfiltration, AIChE Symp. Ser., 75 /190/, 156-61, 1979.

36. Gaeta S., E. Drioli, Preparation and characteristics of capillary polymer membranes, *Conv. Ital. Sci. Macromol. /Atti/*, 4th, 231-3, 1979.
37. Gärtner K., R. Griessbach, E. Anton, Porenstrukturuntersuchungen von Kunstharzaustauschern durch Austauschadsorption grosser organischer Farbstoffe, *Kolloid Z.*, 175 /2/, 123-6, 1961.
38. Groves G.R., C.A. Buckley, R.H. Turnbull, Closed looped recycle systems for textile effluents, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 51 /3/, 499-517, 1979.
39. Guillotin M., C. Lemoyne, C. Noel i in., Physicochemical processes occuring during the formation of cellulose diacetate membranes, *Desalination*, 21 /3/, 165-81, 1977.
40. Heuschied T.H., A. Matheson, K. Schoenrock, Processing of factory waste by reverse osmosis, *Sugar J.*, 39 /12/, 20-4, 1977.
41. Hopfinger E.J., M. Altman, Experimental verification of the dusty-gas theory for thermal transpiration through porous media, *J. Chem. Phys.*, 10 /6/, 2417-28, 1969.
42. Hori T., M. Mizuno, T. Shimizu, Dye diffusion in water-swollen cellulose membranes and in bulk water, *Kolloid and Polym. Sci.*, 258 /9/, 1070-6, 1980.
43. Hulton D.G., F.L. Robertaccio, Use of powdered activated carbon for textile wastewater pollution control, EPA Report, EPA-600/2-79-104, *Symp. Proc. Text. Ind. Technol.*, 37-50, 1979.
44. Janiszewski K., F. Kacprzak, B. Lipp-Symonowicz i in., *Barwniki i barwienie włókien syntetycznych*, WNT, Warszawa 1968, s. 48-92.
45. Kedem O., A. Katchalsky, *J. Gen. Physiol.*, 45, 143-79, 1961.
46. Kesting R.E., *Synthetic polimeric membranes*, McGraw Hill, New York 1971, s. 116-57.
47. Kimura S., S. Sourirajan, Analysis of data in reverse osmosis with porous cellulose acetate membrane used, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 13, 497-503, 1967.

48. Kitagawa H., Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated carbons, Kogai, 14 /4/, 205-13, 1979.
49. Klein E., I.K. Smith, F. Morton, Hollow synthetic fiber, U.S. Pat. No. 4, 051, 300, 1977.
50. Koefoed I.V., H.H. Ussing, Acta Physiol. Scand., 28, 60, 1953.
51. Koenst I.W., E. Mitchell, Method of casting tubular polysulfone ultrafiltration membranes in sand modules, U.S. Pat. No. 4, 038, 351, 1977.
52. Koganovsky A.M., N.A. Klymenko, F.G. Lupushku, Direct dyes adsorption on acetylene black from aqueous solutions at equilibrium concentration less than CCM, Kolloid. Zh., 40 /6/, 1186-90, 1978.
53. Kosarewicz O., M. Kosmaka, J. Suschke, Dyeing waste water treatment by ozonization, chlorination and bromination methods, Environ. Prot. Eng., 4 /4/, 303-16, 1978.
54. Kosarewicz O., N. Masny, J. Suschke, Oczyszczanie biologiczne ścieków włókienniczych, Gosp. Wodna, 2, 42-6, 1978.
55. Koziorowski B., Oczyszczanie ścieków przemysłowych, WNT, Warszawa 1980, s. 209-38, 457-85.
56. Krokowski J., P. Kułakowski, J. Kurbiel, Zastosowanie odwróconej osmozy do odzysku wody i barwników ze ścieków włókienniczych, III Międzynarodowa Sesja Nauk. Wysokoefektywne metody oczyszczania ścieków, Kraków 1981.
57. Kukushkina L.Ya., E.V. Migalati, A. Nikiforov i in., Ultrafiltracjonnoje wydelenije krasitielej is wodnych rastworow, Zh. Prikl. Chim., 50 /8/, 1847-52, 1977.
58. Kunst B., S. Sourirajan, Evaporation rate and equilibrium phase separation data on relation to casting conditions and performance of porous cellulose acetate reverse osmosis membranes, J. Appl. Polym. Sci., 14, 1963-96, 1970.
59. Kurbiel J., W. Zymon, Contact filtration for textile waste water pollution control in Poland, EPA Report, EPA-600/2-79-104, Symp. Proc. Text. Ind. Technol., 1979.
60. Lacey R.E., S. Loeb, Technologiczeskije processy s primieniem membran, tłum. z j. ang., MIR, Moskwa 1976, s. 131-90.

61. Laidler K.J., K.E. Schuler, The kinetics of membrane process. I, J. Chem. Phys., 17, 851, 1949.
62. Lakshminarayanaiah N., Studies with thin membranes. III, J. Appl. Polym. Sci. 11, 1737, 1967.
63. Lebedowski M., J. Przybiński, Wykorzystanie sorpcyjnych właściwości osadu czynnego do oczyszczania ścieków barwiących, Przegl. Włók., 34 /1/, 51-3, 1980.
64. Lloyd L.R., Hollow semipermeable fibers, Ger. Offen. Pat. No. 2, 851, 687, 1978.
65. Lykawyj L.S., Ju.F. Dytnierskij, Rozdzielenije zidkich odnorodnych smiekiej metodom obratnowo osmoza, Chim. Prom., 12 /41/, 921-30, 1968.
66. Marze K., Polymer compositions for membranes, Ger. Offen. Pat. No. 2, 651, 818, 1977.
67. Meinck E., H. Stooff, H. Kochlschütter, Ścieki przemysłowe, Arkady, Warszawa 1975, s. 354-65, 758-71, 844.
68. Merin U., M. Cheryan, Ultrastructure of the surface of a polysulfone ultrafiltration membrane, J. Appl. Polym. Sci., 25 /9/, 2139-42, 1980.
69. Merten U., Desalination by reverse osmosis, The M.I.T. Press, Massachusetts 1966, s. 19-30, 145-50.
70. Paganelli C.V., A.K. Solomon, J. Gen. Physiol. 41, 259, 1957.
71. Pageau L., S. Sourirajan, Improvment of porous cellulose acetate reverse osmosis membranes by change of casting conditions, J. Appl. Polym. Sci. 16, 3165-206, 1972.
72. Pappenheimer J.R., E.J. Renkin, L.M. Borrero, Am. J. Physiol., 167, 13, 1951.
73. Park Y., S. Paik, Coagulation of dye waste water as a tertiary treatment, Yeung Nam Taehakkyo Kongop Kisul Yonguso Yongu Pogo, 4 /1/, 15-19, 1976.
74. Perkins W.S., J.F. Judkins, W.D. Perry, Renovation of dyebath water by chlorination or ozonation, Text. Chem. Color, 12 /8/, 182-7, 1980.

75. Perkins W.S., J.F. Judkins, W.D. Perry, Renovation of dyebath water by chlorination or ozonation, Text. Chem. Color, 12 /9/, 221-6, 1980.
76. Ptak J., Oczyszczanie ścieków z przemysłu włókienniczego z barwników metodą ultrafiltracji, praca magisterska, Inst. Inż. Ochr. Śr. P. Wr., Wrocław 1977.
77. Quentin K., U.S. Pat. No. 3, 709, 841.
78. Rabek J.F., Podstawy fizykochemii polimerów, Wyd. Polit. Wr., Wrocław 1977, s. 290-95.
79. Rotmistrov M.N., V.M. Udod, G.S. Vengzhen, Effect of ozonation on the bacterial degradation of dyes, Mikrobiol. Zh. /Kiev/, 43 /2/, 163-6, 1980.
80. Rozelle L.T., C.V. Kopp, J.E. Cadotte, NS-100 membranes for reverse osmosis application, J. Eng. Ind., 2, 221-23, 1975.
81. Saechtling H., W. Zebrowski, Tworzywa sztuczne - Poradnik, WNT, Warszawa 1978.
82. Sałacki T., Wpływ warunków formowania membran z octanu celulozy oraz parametrów ruchowych na przebieg procesu odwróconej osmozy, praca doktorska, Inst. Inż. Chem. i Urządzeń Ciepl. P. Wr., Wrocław 1976.
83. Sanderson R.D., H.S. Pienaar, A morphological approach to desalination in hyperfiltration, Desalination, 25 /1/, 281-301, 1978.
84. Sano T.T., Verfahren zur Herstellung von semipermeablen Membranen, Ger. Offen. Pat. No. 27, 03, 587, 1976.
85. Sarbolouki M.N., Probing the state of absorbed water by diffusion technique, J. Appl. Polym. Sci., 17 /8/, 2407-14, 1973.
86. Sarbolouki M.N., Pore flow models and their applicability, Ion exchange and membranes, 2, 117-22, 1975.
87. Sarbolouki M.N., I.F. Miller, On pore flow models for reverse osmosis desalination, Desalination, 12 /3/, 343-59, 1973.
88. Selecki A., Rozdzielanie mieszanin. Metody niekonwencjonalne, WNT, Warszawa 1972.

89. Shelley M.L., C.W. Randall, P.H. King, Evaluation of chemical -biological and chemical-physical treatment for textile dyeing and finishing waste, J. Water Pollut. Control Fed., 48 /4/, 753-61, 1976.
90. Shirazi H., Y. Maeda, A. Minadeh i in., Treability of dyeing wastewater by a combined chemical coagulation and activated sludge process, J. Ferment. Technol., 55 /3/, 249-57, 1976.
91. Spatz D., R.M. Friendlander, Rating of chemical stability of U.C. RO/UF membrane materials, Water and sewage Works, 2, 36-40, 1978.
92. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14 th ed., American Public Health Association, New York 1975, s. 532.
93. Stiepanow B.I., Podstawy chemii i technologii barwników organicznych, WNT, Warszawa 1980, s. 106-115.
94. Strathmann H., K. Kock, The formation mechanism of phase inversion membranes, Desalination, 21 /3/, 241-55, 1977.
95. Sumita J., M. Kitano, Ultrafilters, Jpn. Kokai Pot. No. 7, 811, 097, 1977.
96. Trauter J., B. Ruess, Recovering of poly /vinyl alcohol/ sizes by ultrafiltration, Melliumd Textilber Int., 58 /9/, 711-20, 1977.
97. Tseng Ch., M. Hsie, M. Li i in., Activation of silica and powdered coal ash and its application to the treatment of textile dyeing wastes, Ch'ing Hua Pei Ta Li Kung Hsueh Pao, 2 /1/, 117-26, 1975.
98. Türschmid K., J. Kurbiel, Zastosowanie procesu ultrafiltracji w technologii ścieków ze szczególnym uwzględnieniem ścieków przemysłu włókienniczego, Odsalanie Wód Zasolonych, Prace Nauk. Polit. Szczecin., 70, 99-105, 1976.
99. Valentin P., Reclamation of dye water effluent, Brit. Pat. No. 1, 457, 203, 1976.

100. Ward R.R., R.C. Chang, J.C. Danos i in., Processes for coating bundles of hollow fiber membranes, U.S. Pat. No. 4, 214, 020, 1980.
101. Wegmuller H., J. Haase, Verfahren zur Reinigung von industriellen Abwässern, Swiss. Pat. No. 584, 659, 1977.
102. Winnicki T., Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska, Arkady, Warszawa 1978, s. 115-88.
103. Winnicki T., R. Szetela, J. Wiśniewski i in., Badanie procesów biologicznej transformacji i biodegradacji związków organicznych w reaktorach z mikroorganizmami immobilizowanymi przez polimery, Raport Inst. Inż. Ochr. Środ. P. Wr., nr. 337/78, Wrocław 1978.
104. Wojaczyńska M., Własności sorpcyjne słabo zasadowych anionitów polistyrenowych a ich struktura, praca doktorska, Inst. Technol. Org. i Tworzyw Sztucz. P. Wr., Wrocław 1978.
105. Wuster R., J. Haase, Verfahren zum Reinigen von industriellen Abwässern, Ger. Offen. Pat. No. 2, 451, 698, 1975.
106. Yamazaki K., Polysulfone semipermeable membranes, Jpn. Kokai Pat. No. 7, 926, 283, 1978.
107. Yasuda H., Semipermeable membranes, U.S. Pat. No. 4, 032, 440, 1977.
108. Yasuda H., C.E. Lamaze, Preparation of reverse osmosis membranes by plasma polymerization of organic compounds, J. Appl. Polym. Sci., 17, /1/, 201-22, 1973.
109. Yasuda H., J.T. Tsai, Pore size of microporous polymer membranes, J. Appl. Polym. Sci., 18 /3/, 805-19, 1974.
110. Żuk J., Ultrafiltracja w odnowie wody z roztworów wybranych związków powierzchniowo czynnych, praca doktorska Inst. Inż. Ochr. Śr. P. Wr., Wrocław 1976.
111. Żuk J., M. Rucka, J. Rak, Dye recovery by low pressure ultrafiltration, 3rd Intern. Conf. Physicochem. Methods for Water and Wastewater Treatment, Lublin 1981.

Wykaz odbiorców

1. Prof. dr hab. inż. Tomasz Winnicki	egz. 1
2. Doc. dr inż. Jerzy Kurbiel	" 1
3. Doc. dr inż. Witold Trochimczuk	" 1
4. Biblioteka Główna Politechniki Wrocławskiej	" 1
5. Dokumentacja Inst. Inż. Ochr. Środ. P. Wr.	" 1
6. Biblioteka Inst. Inż. Ochr. Środ. P. Wr.	" 1
7. Zespół badawczy nr 11 Inst. Inż. Ochr. Środ.	" 1
8. Autor	" 2

Razem	egz. 9
-------	--------