

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
INSTYTUT INŻYNIERII OCHRONY ŚRODOWISKA

Raporty serii PRE nr /92

Usuwanie substancji humusowych
i innych zanieczyszczeń z wody
przy użyciu
porowatych membran jonowymiennych

Małgorzata KABSCH
(praca doktorska)

Słowa kluczowe: ultrafiltracja
membrana
polisulfon sulfonowany
kwasy humusowe
metal
substancja organiczna

Wrocław, 1992

mgr inż. Małgorzata Kabsch
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

S P I S T R E Ś C I

Wykaz skrótów i oznaczeń	6
WSTĘP	7
1. Charakterystyka substancji humusowych występujących w wodach naturalnych	9
1.1. Kwasy huminowe	11
1.2. Kwasy fulwowe	13
1.3. Kwasy hymatamelanowe	14
1.4. Huminy	14
1.5. Właściwości fizykochemiczne substancji humusowych	15
1.5.1. Mikrostruktura substancji humusowych	15
1.5.2. Wpływ odczynu na właściwości substancji humusowych	16
1.5.3. Prekursory THM	17
2. Metale i zanieczyszczenia organiczne w wodach naturalnych	18
2.1. Występowanie metali w wodach	18
2.1.1. Żelazo	20
2.1.2. Mangan	22
2.1.3. Metale ciężkie	24
2.2. Zanieczyszczenia wód związkami organicznymi	27
2.2.1. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	27
2.2.2. Pestycydy	28
2.2.3. Substancje powierzchniowo czynne	30
2.2.4. Fenole	30
2.2.5. Polichlorowane bifenyle	31
3. Oddziaływania metali i zanieczyszczeń organicznych z substancjami humusowymi	32
3.1. Kompleksy substancji humusowych z metalami i związkami organicznymi	32
3.1.1. Kompleksy żelaza z substancjami humusowymi	34
3.1.2. Kompleksy manganu z substancjami humusowymi	35
3.1.3. Metale ciężkie a związki humusowe	36
3.2. Oddziaływania kwasów humusowych z zanieczyszcze- niami organicznymi	38

4. Oczyszczanie wód naturalnych z substancji humusowych ..	39
4.1. Koagulacja	39
4.2. Sorpcja	42
4.3. Utlenianie substancji organicznych	44
5. Membrany i procesy membranowe	45
5.1. Ultrafiltracja	48
5.1.1. Membrany ultrafiltracyjne	50
5.2. Zjawiska towarzyszące filtracji membranowej	51
5.2.1. Zmiana właściwości membrany	51
5.2.2. Polaryzacja stężeniowa	52
5.2.3. Fouling	53
5.3. Porowate membrany jonowymiennie - membrany z ładun- kiem elektrycznym	56
5.4. Zastosowanie technik membranowych do oczyszczania wód	58
5.5. Zastosowanie ultrafiltracji membranowej do usuwa- nia substancji humusowych z wody	59
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	
Cel i zakres pracy	64
6. Materiały i metody badawcze	65
6.1. Otrzymywanie sulfonowanego polisulfonu (SPSF)	65
6.2. Formowanie membran	65
6.3. Roztwory badawcze i metody ich analizy	66
6.4. Charakterystyka użytych substancji humusowych stosowanych w roztworach modelowych	67
6.4.1. Analiza elementarna	67
6.4.2. Analiza widma stosowanych kwasów humusowych w zakresie IR	67
6.5. Metodyka badania przepuszczalności i zdolności separacyjnych membran	69
6.6. Parametry oceny właściwości separacyjnych i trans- portowych membran	71
7. Badanie właściwości transportowych i separacyjnych membran - wyniki i ich analiza	72
7.1. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych membran	72

7.2. Wstępne badania właściwości transportowych i separacyjnych membran	77
7.3. Niezbędny czas kondycjonowania membran	80
7.4. Wpływ stężenia kwasów humusowych oraz ciśnienia transmembranowego na efektywność prowadzenia procesu	81
7.5. Wpływ odczynu wody na retencję kwasów humusowych	85
7.6. Usuwanie i współusuwanie jonów metali w procesie ultrafiltracji	89
7.6.1. Usuwanie jonów żelaza	89
7.6.2. Współusuwanie żelaza i kwasów humusowych w procesie ultrafiltracji	90
7.6.3. Usuwanie jonów manganu	94
7.6.4. Współusuwanie manganu i kwasów humusowych w procesie ultrafiltracji	95
7.6.5. Usuwanie jonów miedzi	98
7.6.6. Współusuwanie miedzi i kwasów humusowych w procesie ultrafiltracji	99
7.6.7. Usuwanie jonów cynku	104
7.6.8. Współusuwanie cynku i kwasów humusowych w procesie ultrafiltracji	105
7.6.9. Porównanie efektywności ultrafiltracyjnego usuwania jonów metali	110
7.7. Usuwanie i współusuwanie fenoli i WWA	112
7.7.1. Usuwanie fenolu	112
7.7.2. Współusuwanie fenolu i kwasów humusowych w procesie ultrafiltracji	113
7.7.3. Usuwanie antracenu	116
7.6.2. Współusuwanie antracenu i kwasów humusowych w procesie ultrafiltracji	117
WNIOSKI	120
LITERATURA	122
STRESZCZENIA	

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

a - antracen

c_o - stężenie składnika w nadawie

c_p - stężenie składnika w permeacie

c_r - stężenie składnika w retentacie

CF - współczynnik załężenia

f - fenol

J - strumień

KF - kwasy fulwowe,

KHM - kwasy hymetamelanowe,

KHum - kwasy huminowe,

L - przepuszczalność

M_v - ciężar cząsteczkowy

Me - metal

OWO - ogólny węgiel organiczny

PCB - polichlorowane bifenyle

PSF - polisulfon

PWA - pylisty węgiel aktywny

R - współczynnik retencji

R_{254} - współczynnik retencji substancji humusowych

r_m - średni promień porów skórki membrany

RWO - rozpuszczony węgiel organiczny

SH - substancje humusowe

SPC - substancje powierzchniowo czynne

SPSF - sulfonowany polisulfon

THM - trójhalegenometany

UF - ultrafiltracja

WWA - wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne,

Z - pojemność jonowymienna membran

α - względna przepuszczalność

ϵ - porowatość membrany

Δp - gradient ciśnienia transmembranowego

WSTĘP

Wody powierzchniowe i podziemne zawierają naturalne domieszki organiczne. Przeważają w nich na ogół substancje humusowe. Substancje te nadają wodom żółto-brązowe zabarwienie. Znacznie większe zagrożenie stanowią mogą ich połączenia z metalami ciężkimi, pestycydami, detergentami i wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. W procesach oczyszczania wody występujące w niej kwasy humusowe mogą podczas chlorowania powodować powstawanie trójhlogenometanów - połączeń chloroorganicznych o właściwościach rakotwórczych. Te cechy substancji humusowych powodują konieczność dokładnego ich usuwania z wód przeznaczonych do celów spożywczych.

Równocześnie naturalne domieszki organiczne mogą pogarszać jakość wody jako surowca dla przemysłu lub zmniejszać skuteczność uzdatniania wód kotłowych.

Pomimo istnienia szeregu metod oczyszczania wód naturalnych z substancji humusowych trwają ciągle prace nad usprawnieniem sposobów już stosowanych, jak i poszukiwania nowych procesów, o wyższej skuteczności, szerszych możliwościach zastosowania oraz cechujących się większą prostotą i niezawodnością aparatury do ich realizacji. Wśród tych procesów na szczególną uwagę zasługują ciśnieniowe procesy membranowe. Przy szerokiej gamie i dużych możliwościach modyfikacji membran istnieje duża szansa na wybór takich z nich, które zapewnią wysoką skuteczność separacji zarówno naturalnych substancji humusowych jak i ich połączeń z innymi, zwłaszcza toksycznymi, zanieczyszczeniami.

Ponadto korzystną cechą procesów membranowych jest możliwość ich prowadzenia bez dodawania reagentów.

W pracy zebrano i usystematyzowano informacje o właściwościach substancji humusowych występujących w wodach naturalnych oraz współwystępujących z nimi innych zanieczyszczeń. W oparciu o analizę procesów jednostkowych, stosowanych i możliwych do zastosowania dla usuwania substancji humusowych z wód, wybrano ultrafiltrację z zastosowaniem porowatych membran jonowymiennych, jako rokującą potencjalnie duże możliwości. Na podstawie oceny właściwości fizykochemicznych substancji humusowych i ich połączeń oraz polimerów stosowanych do wytwarzania

membran, do prowadzenia procesu ultrafiltracji użyto membran formowanych z sulfonowanego polisulfonu. W części eksperymentalnej pracy sprawdzono przydatność tych membran do oczyszczania wody z zawartych w niej kwasów humusowych, związków metali oraz fenolu i antracenu.

Autorka dziękuje doc. Witoldowi Trochimczukowi i dr Gryzel-dzie Poźniak za udostępnienie membran wykonywanych w Instytucie Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej.

1. Charakterystyka substancji humusowych występujących w wodach naturalnych.

Substancje humusowe trafiają do wód naturalnych z gleby, gdzie powstają w wyniku naturalnych procesów biologicznego i chemicznego rozkładu substancji pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. W wodach nie zawierających innych domieszek organicznych, substancje te decydują o poziomie zanieczyszczenia związkami organicznymi (40-60% stężenia OWO wywołane jest obecnością tych związków) oraz o intensywności barwy wody. Substancje te występują w postaci rozpuszczalnych, koloidalnych lub trudno rozpuszczalnych domieszek. Postać ich występowania zależy m.in. od odczynu wody: w zakresie odczynu kwaśnego lub obojętnego są to koloidy o znaku ujemnym, zaś w środowisku zasadowym ulegają dysocjacji [1].

Związki humusowe stanowią złożone, heterogenne polimery kwasowe o barwie żółtej lub brązowej. Powstają one w wyniku humifikacji materiału roślinnego i zwierzęcego, wywołanej przez drobnoustroje, mikrofaunę glebową, enzymy zawarte w tkankach roślinnych oraz przez czynniki atmosferyczne. Długotrwałe współdziałanie tych elementów powoduje przetworzenie substancji garbnikowych, lignin, pektyn, białek i polisacharydów obumarłych komórek w wielkocząsteczkowe związki zawierające azot i mające charakter kwasów organicznych. W zależności od źródła pochodzenia substancje humusowe zawierają [2]: 46.3-63.1 % węgla, 3.3-4.8 % wodoru, 0.7-5.0 % azotu, 0.4-1.4 % siarki, 31.0-45.9 % tlenu. Przypuszcza się, że właśnie ilość azotu zawartego w cząsteczce odpowiedzialna jest za intensywność zabarwienia wody [3].

Istnieje kilka klasyfikacji substancji humusowych.

W zależności od źródła pochodzenia [4] przyjęto podział na:

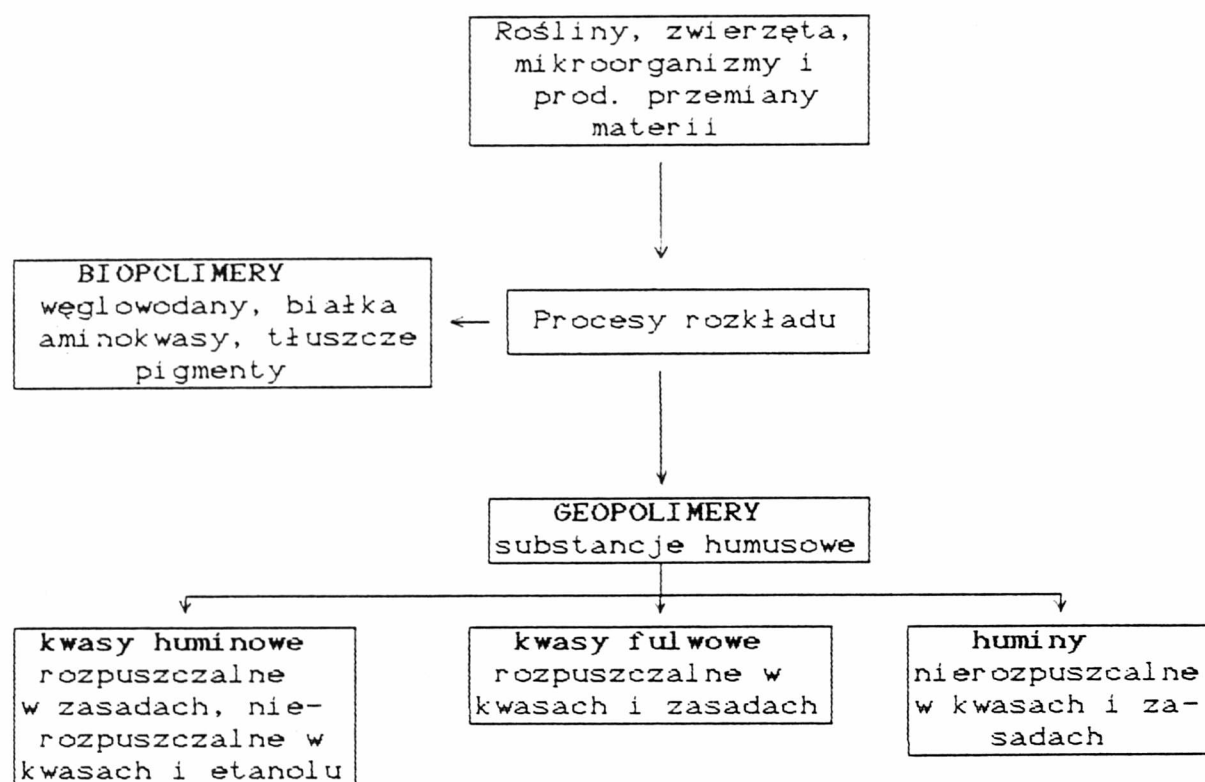
- substancje allochtoniczne - pochodzenia glebowego,
- substancje autochtoniczne - pochodzenia wodnego.

Klasyfikacja Odena [5] opiera się na rozpuszczalności poszczególnych frakcji substancji humusowych i wyróżnia:

- kwasy fulwowe (KF) - rozpuszczalne w wodzie i alkaliach, nie wytrącające się pod wpływem kwasów,

- kwasy huminowe (KHum) - rozpuszczalne w wodnych roztworach alkaliów, szczawianu sodu i fluorku sodu, nierozpuszczalne w etanolu i strącające się w HCl,
- kwasy humatamelanowe (KHM) - rozpuszczalne w alkaliach i etanolu, strącające się w HCl,
- huminy - nierozpuszczalne w wodzie, w zimnych roztworach alkaliów i w rozpuszczalnikach organicznych.

Charakterystykę oraz pochodzenie poszczególnych frakcji substancji organicznych zawartych w wodach naturalnych przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Pochodzenie oraz relacje pomiędzy poszczególnymi frakcjami zanieczyszczeń organicznych wód.

Oprócz 4 głównych grup substancji organicznych pochodzenia naturalnego istnieje wiele substancji o charakterze przejściowym. Nie jest sprecyzowane, z morfologicznego punktu widzenia, którą grupę substancji humusowych można uważać za pierwotną w stosunku do innych. Biochemiczne procesy, zachodzące w środowisku wodnym, stwarzają możliwość przechodzenia jednej grupy w

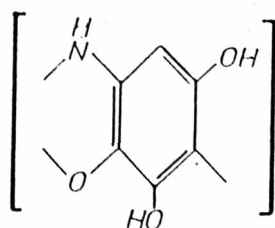
drugą. Arden [5] zauważył, że udział kwasów huminowych w składzie substancji humusowych w wodzie pochodzącej z tego samego źródła był większy zimą niż latem. Powodem tego może być niska temperatura, a w efekcie wolniejszy przebieg procesów biochemicznych. W wyższych temperaturach następuje rozkład cząsteczek kwasów huminowych w wyniku czego rośnie udział niskocząsteczkowych kwasów fulwowych. Przypuszcza się też, że możliwy jest przebieg procesu w odwrotnym kierunku.

1.1. Kwasy huminowe

Grupa kwasów huminowych obejmuje substancje ekstrahowane z gleby i osadów za pomocą NaOH , KOH , NH_4OH , $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, NaF , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oraz wytrącane z uzyskanych roztworów w postaci ciemnego żelu przy użyciu kwasów mineralnych. Stanowi ona ok. 0.1-2 % wszystkich substancji humusowych.

Zaobserwowano, że pomimo różnego składu kwasów huminowych pochodzących z różnych gleb, torfów i gnijących resztek roślinnych, zachowują one podobną budowę. Są to substancje o największej masie cząsteczkowej, wynoszącej przeciętnie od 20 do 50 tys.D. Składają się one głównie z atomów: węgla w 52 - 62 %, wodoru w 3-5.5 %, tlenu w 30-33 % i azotu w 3.5-5 % [6].

Obecnie uważa się, że kwasy huminowe należą do grupy związków polimerowych. Zbudowane są z monomerów, utworzonych z mikrostrukturalnych jednostek podstawowych. Poglądy poszczególnych badaczy na budowę polimerów i monomerów tworzących substancje próchnicowe są bardzo zróżnicowane. Wg Thiele i Kettnera [6] kwasy huminowe są substancjami koloidalnymi, składającymi się z polimerów których jednostki mikrostrukturalne zbudowane są z: jądra, mostka łańcuchowego oraz grup funkcyjnych ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ i in.). Autorzy ci podają następujący przykład budowy jednostki mikrostrukturalnej:

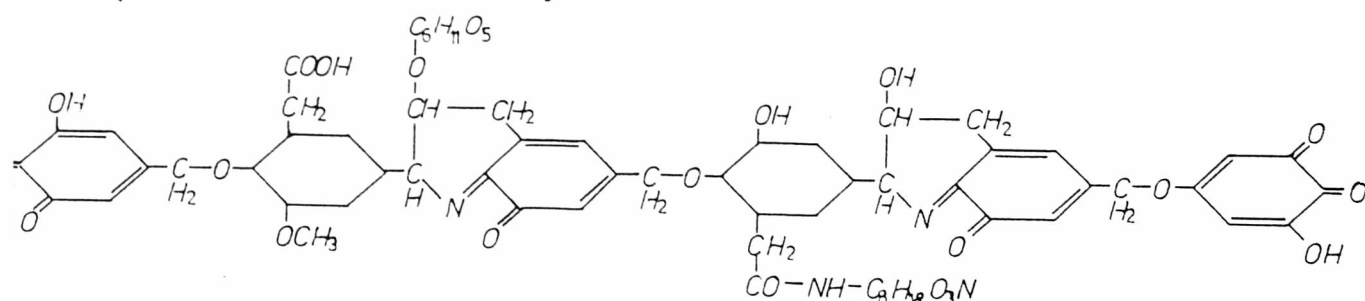


Według Stevensa i Butlera [7] grupy karboksylowe stanowią średnio 11.2 % całej masy cząsteczkowej kwasów huminowych, grupy fenolowe 7.2 %, alkoholowe 3.9 %, karbonylowe 1.5 % (niekiedy 2-3 %). Grupy funkcyjne mogą ulegać protonacji i deprotonacji w zakresie pH 3-9 co powoduje, że substancje humusowe posiadają właściwości polielektrolitów [8]. W zależności od zawartości w cząsteczce grup funkcyjnych pojemność jonowymienna tych związków wynosi 350-500 mval/100 g substancji.

Na podstawie badań [9] stwierdzono, że jednostki podstawowe kwasów huminowych zbudowane są ze związków aromatycznych typu fenoli oraz ze związków zawierających azot zarówno w postaci cyklicznej (indol, pirydyna, puryna) jak i w postaci aminokwasów alifatycznych. Wg Buges'a [3] kwasy huminowe są prostymi związkami chemicznymi i w swym pierwotnym składzie nie zawierają atomów azotu. Uważa on, że późniejsza obecność azotu wynika z reakcji kwasu z proteinami i aminokwasami.

Związki aromatyczne typu fenoli tworzą jądro aromatyczne cząsteczki kwasów huminowych. Obecność mostków łączących pierścienie nadaje jądro aromatycznemu budowę porowatą, gąbczastą. Rolę mostków pełnią oddzielne atomy (-O-, -N=) albo grupy (-NH-, -CH₂-). Mogą też występować bezpośrednie połączenia C-C.

Dragunow i in. [6] przedstawili przykładowy schemat budowy cząsteczki kwasów huminowych:



Zgodnie z tym schematem cząsteczka kwasu huminowego ma budowę łańcucha prostego. Stwierdzono także [6], że związki te są stereokoloidami, które cechuje zdolność do łączenia się w agregaty przypominające kiście winogron. W środowisku kwaśnym cząsteczki te zdolne są do koalescencji. Agregacja cząsteczek zachodzi za pomocą mostków wodorowych. Wg badań Beutelspachera i Flaiga [6] średnica cząsteczki kwasu huminowego wynosi $(80-100) \cdot 10^{-10}$ m.

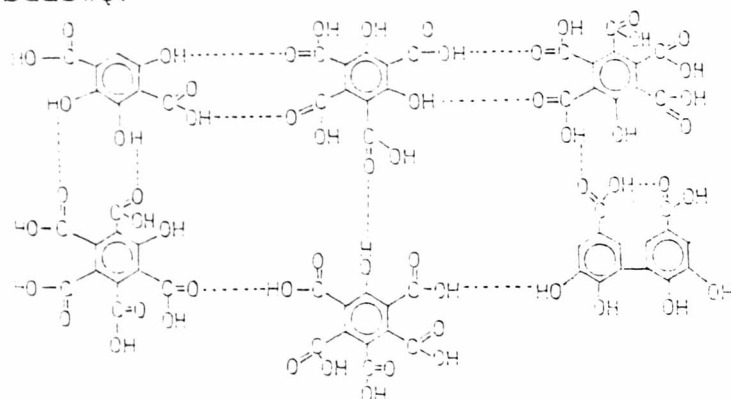
1.2. Kwasy fulwowe.

Kwasy fulwowe są to związki o masie cząsteczkowej 3000-6000D [10]. Frakcja ta stanowi ok. 83-90 % wszystkich substancji humusowych [11] i ma ponad 60 procentowy udział [12] w stężeniu OWO w wodach. Biłozor [13], prowadząc systematyczne badania zawartości kwasów fulwowych w różnych rodzajach wód stwierdził, że ich udział w całości substancji organicznych wynosi:

- 65.9-100% w wodach powierzchniowych,
- 81.5-84% w wodach podziemnych infiltracyjnych i gruntowych,
- 66.4% w wodach powierzchniowych z torfowisk,
- 1.2-6.3% w miocénskich wodach podziemnych.

Black i Christman [11] stwierdzili, że kwasy fulwowe mają barwę brązową, słabo wyczuwalny zapach karmelu oraz słabe właściwości higroskopijne. Ich cząsteczka składa się w 44-49 % z węgla, 3.5-5 % z wodoru, 44-49 % z tlenu i w 2-4 % z azotu. W porównaniu z kwasami huminowymi mają jaśniejszą barwę, zawierają mniej węgla, są lepiej rozpuszczalne w wodzie, alkoholach, zasadach i kwasach mineralnych. Pojemność jonowymienna tych substancji sięga 700 mval/100 g.

Wg Schnitzera [14] cząsteczka kwasu fulwowego może mieć następującą budowę:



Zgodnie z wynikami uzyskanymi przez Tiurina i Ponomariowa [6], kwasy fulwowe należą do grupy kwasów hydroksykarboksylowych, które w czasie hydrolizy tworzą substancje redukujące i furfurol. Powodują one rozpad minerałów, mają zdolność tworzenia związków kompleksowych z R_2O_3 charakteryzujących się dużą ruchliwością. Stwierdzono też, że istnieje silne działanie ochronne kwasów fulwowych w stosunku do zoli żelaza, a mniejsze do glinu. Wobec tego ruchliwość połączeń kwasów fulwowych z

żelazem jest większa niż z glinem. Kwasy fulwowe mają budowę pierścieniową, zawierają grupy metoksyłowe, karboksylowe oraz fenolowe. W ich budowie wyróżnić można także aminokwasy o składzie zbliżonym do aminokwasów występujących w kwasach huminowych.

1.3. Kwasy hymetamelanowe.

Kwasy hymetamelanowe stanowią grupę homogenicznych związków, uważanych niekiedy za produkty wstępne w biosyntezie kwasów huminowych lub za drobnocząsteczkowe kwasy huminowe. Oden [6] podaje następującą charakterystykę tych związków:

- zawartości węgla 59-66%, wodoru 3-7%, azotu 0.9-2.6%;
- masa cząsteczkowa 250 D;
- kolor czekoladowo-brązowy;
- w wodzie tworzą zawiesiny i roztwory koloidalne, w alkoholu roztwory rzeczywiste.

Autor ten wskazuje na możliwość tworzenia się kwasów hymetamelanowych z kwasów huminowych podczas syntezy alkalicznej. Według Tiurina [6] kwasy hymetamelanowe stanowią mieszaninę substancji będących pochodnymi kwasów huminowych, zarówno utlenionych jak i zredukowanych. Stwierdził on, że kwasy te zawierają grupy metoksyłowe, karboksylowe i wodorotlenowe w podobnych ilościach jak kwasy huminowe.

Jednakże ze względu na stosunkowo niewielką ilość informacji na temat tej frakcji substancji humusowych nie powstały nawet hipotetyczne schematy budowy cząsteczek kwasów hymetamelanowych.

1.4. Huminy.

Terminem "huminy" określa się grupę substancji próchnicowych, które po dekalcytacji nie dają się wydzielić z gleby za pomocą roztworów alkalicznych nawet po kilkakrotnej ekstrakcji [6].

Utrata przez kwasy huminowe zdolności rozpuszczania w alkaliach może być wynikiem zmian właściwości koloidalno-chemicznych, spowodowanych wysuszeniem i zamrażaniem, a także współdziałaniem kwasów huminowych ze składnikami mineralnymi gleby. Substancje te mogą być przeprowadzane do roztworów al-

kalicznych pod postacią kwasów huminowych po uprzednim rozerwaniu połączeń substancji humusowych z mineralną częścią gleby przy użyciu kwasów mineralnych. Kwasy huminowe wydzielone z humin zawierają nieco mniej węgla, a więcej tlenu i wodoru niż kwasy huminowe wydzielone z gleby. Substancje te mają też mniejszą pojemność jonowymienną, a ich struktura chemiczna jest słabiej rozbudowana.

1.5. Właściwości fizykochemiczne substancji humusowych.

1.5.1. Mikrostruktura substancji humusowych.

Masa cząsteczkowa kwasów humusowych waha się od kilkuset do kilkuset tysięcy D (a nawet kilku milionów) i w znacznym stopniu zależy od pochodzenia materiału organicznego. Większość molekuł ma kształt kulek o średnicy 1-10 nm.

Hayase i Tsubota [15] podają, że pole powierzchni cząsteczki substancji humusowej wynosi 0.3-0.72 nm²/cząst. i jest większe od pola powierzchni grup polarnych (-OH, -COOH, -NH₂ i in.) wynoszącego 0.2 nm², co może sugerować że cząsteczki te mają kształt wydłużony.

Przy niskim pH cząsteczki humusowe mogą łączyć się za pomocą wiązań wodorowych w długie łańcuchy lub agregaty o strukturze gąbczastej [14]. Cząsteczki o masie cząsteczkowej >100000 D mają na ogół budowę nitkowatą o długości kilku μ m i średnicy 10-100nm.

Wielkość cząsteczek w wodzie zależy w dużym stopniu od warunków środowiska [16]. Stwierdzono, że wraz ze zmianą odczynu wielkość cząsteczek kwasów fulwowych ulega zmianie z 0.65 nm przy pH=1.15 do 1.32 nm przy pH=9.26.

Ze względu na silne właściwości hydrofilowe cząsteczki substancji humusowych mogą ulegać solwatacji przez co ich wielkość rośnie nawet 3-krotnie, a objętość zwiększa się ok. 25 razy.

Porowate cząsteczki substancji humusowych wykazują silne właściwości sorpcyjne, jonowymienne i kompleksujące, w związku z tym w warunkach naturalnych nie występują na ogół w postaci wolnej lecz tworzą połączenia mineralno-organiczne lub kompleksy z innymi substancjami organicznymi.

1.5.2. Wpływ odczynu na właściwości substancji humusowych.

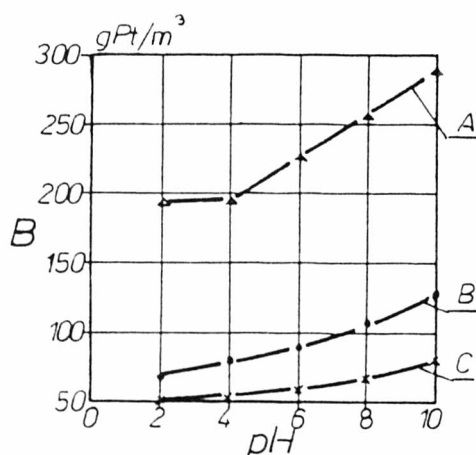
W warunkach naturalnych cząsteczki substancji humusowych występują jako molekuły obdarzone ujemnym ładunkiem elektrycznym. Kodama i Schnitzer [17] stwierdzili, że przy $\text{pH}=4$ cząsteczki są obojętne elektrycznie. Z badań Gjessinga [14] wynika, że punkt izoelektryczny większości substancji humusowych leży w przedziale pH 1.4-1.7.

Narkis i Rebhun [18] stwierdzili, że przy $\text{pH}\geq 8$ oddysocjowują jony H^+ z grup $-\text{OH}$ zaś przy pH 4.6-4.9 rozpoczyna się dysocjacja jonów H^+ z grup $-\text{COOH}$.

Wershaw i Penckney [19] zauważyli, że przy $\text{pH}\leq 6$ i $\text{pH}\geq 8$ substancje humusowe występują w rozproszeniu polidispersyjnym zaś przy $\text{pH}\cong 7$ w monodispersyjnym. Stwierdzili też, że przy pH 2.5-4 maleje stężenie substancji o dużej masie cząsteczkowej, zaś stężenie cząsteczek o małej masie rośnie ze wzrostem pH . Interpretując te wyniki wyłazali, że przy bardzo niskim pH grupy funkcyjne ulegają protonacji i następuje wiązanie się cząsteczek. Przy wzroście odczynu grupy karboksylowe ulegają jonizacji w związku z czym solwatacja przeszkadza agregacji. Przy dalszym wzroście pH zjonizowane grupy wiążą się za pośrednictwem wiązań wodorowych z grupami fenolowymi co powoduje ponowną agregację. Przy $\text{pH}\geq 8$ jonizacji ulegają grupy fenolowe i ponownie siły odpychające zapobiegają tworzeniu agregatów. Nie jest znane pH przy którym występuje maksimum polidispersji, ale prawdopodobnie ma to miejsce przy maksimum dysocjacji grup fenolowych, tj. przy $\text{pH}\cong 11$.

Zmiana stężenia jonów H^+ jest przyczyną przekształceń w strukturze grup chromoforowych powodujących barwę. W związku z tym przy zmianie pH obserwuje się zmianę barwy wody zawierającej substancje humusowe (rys 2).

Zaobserwowano też [20] istotny wpływ odczynu oraz siły jonowej roztworów na właściwości sferyczne kwasów humusowych. Ze wzrostem stężenia jonów wodorowych i jonów metali w roztworze rośnie wielkość cząsteczek polimeru. Natomiast ze spadkiem pH cząsteczki polimeru humusowego ulegają skręceniu.



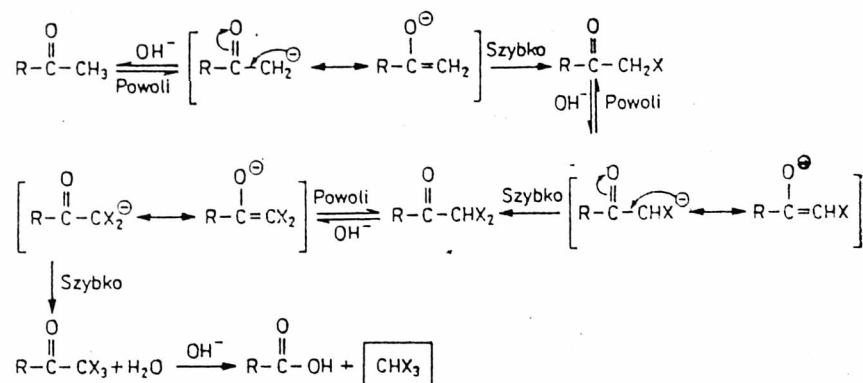
Rys. 2. Wpływ pH na intensywność barwy wód pochodzących z różnych źródeł [3]. (A-kanal Drainage; B-zatoka Lumber, C-zatoka Juniper)

Związki te są bardziej skłonne do sorbowania na różnych substancjach ze wzrostem pH i siły jonowej roztworu [21,22]. Wielkość ładunku polimeru maleje ze spadkiem pH lub ze wzrostem stężenia jonów metali [23], a cząstki stając się słabiej hydrofilowe są bardziej efektywne przy wiązaniu hydrofobowych domieszek wody.

1.5.3. Prekursory trójhlogenometanów.

Substancje humusowe zawarte w wodach naturalnych są uważane za prekursory trójhlogenometanów (THMD) - związków chloroorganicznych o ogólnym wzorze CHX_3 , gdzie $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ lub J . Związki te mają charakter kancerogenny i stąd konieczne jest ograniczenie ich stężenia w wodzie. Substancje te powstają w wyniku chlorowania wód zanieczyszczonych związkami organicznymi.

Proces powstawania THMów w czasie chlorowania wody nie został dostatecznie wyjaśniony. Wg Morrisa i Bauma [24] reakcja ta składa się z etapów jonizacji, hydrolizy i halogenowania. Autorzy ci przedstawili następujący przebieg reakcji powstawania haloformów:



Trussel i Umphres [24] opisali wpływ wielu czynników na szybkość tworzenia THMów. Stwierdzili oni, że reakcja tworzenia haloformów jest jedną z najdłużej trwających reakcji spośród znanych w technologii wody i może ona przebiegać nawet po upływie 24 godzin. Autorzy ci odnotowali istotny wpływ odczynu wody na ilość powstających THMów - obniżenie pH z 9 do 7 pozwalało na zmniejszenie stężenia powstających związków chloroorganicznych o 50%. Także obecność bromków powoduje wzrost ilości powstających haloformów. W obecności Cl_2 bromki są utleniane do półproduktów, które współuczestniczą w tworzeniu THMów. Również podwyższenie temperatury przyczynia się do wzrostu szybkości i efektywności reakcji tworzenia haloformów.

Brak jest jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, która z frakcji substancji humusowych jest w największym stopniu odpowiedzialna za powstawanie THMów. Semmens i in. [25] stwierdzili, że substancje humusowe o masie cząsteczkowej < 10000 D stanowią frakcję prekursorów THMów. Schnoor i in. [26] wykazali, że chloroform, najczęściej występujący THM, był produktem chlorowania substancji humusowych o masie cząsteczkowej < 5000 , podczas gdy bromowane TMHy powstawały z frakcji o masie cząsteczkowej < 1700 . Chadik i Amy [27] pokazali, że frakcja substancji humusowych o masie cząsteczkowej < 500 zawierała najwięcej prekursorów THMów.

2. Metale i zanieczyszczenia organiczne w wodach naturalnych.

2.1. Występowanie metali w wodach.

Jony metali stanowią naturalny składnik wód, do których dostają się na skutek procesów geologicznych, wietrzenia skał lub przenikają wraz z wodami opadowymi. Dodatkowo działalność człowieka powoduje, że wody zasilane są dużymi ilościami ścieków zawierających m.in. jony metali, które w pewnych stężeniach stają się toksyczne zarówno dla środowiska jak i dla organizmu ludzkiego.

W tabeli 1 zestawiono przeciętne zakresy stężeń wybranych jonów metali w wodach rzek.

Tabela 1. Zakresy stężeń wybranych jonów metali w wodach rzecznych [28]

Metal	Jednostka	Zakres stężeń
chrom	mg/m ³	5 - 50
cynk	mg/m ³	5 - 179
glin	g/m ³	0.001 - 2.7
kadm	mg/m ³	0.13 - 178
magnez	g/m ³	0.1 - 24
mangan	g/m ³	< 1
miedź	mg/m ³	1 - 137
nikiel	mg/m ³	1 - 3
ołów	mg/m ³	1 - 10
potas	g/m ³	0.3 - 41
sód	g/m ³	2.6 - 31.3
wapń	g/m ³	3 - 110
żelazo	g/m ³	0.01 - 50

Względna toksyczność poszczególnych metali w stosunku do organizmów żywych jest różna i według [29] zmienia się ona zgodnie z szeregiem:

Ag, Hg, Tl, Cd > Cu, Pb, Co, Sn, Be > In, Ba > Mn, Zn, Ni, Fe, Cr > Y, La > Sr, Sc > Cs, Li, Al

Organizm człowieka ma określone dobowe zapotrzebowanie na poszczególne jony metali, których zarówno brak jak i nadmiar może wywołać ciężkie stany chorobowe.

W środowisku wodnym jony metali mogą występować w różnej postaci, która ma istotny wpływ na ich toksyczność oraz biologiczną aktywność.

W wodach naturalnych jony metali mogą występować:

- jako wolne (nieskompleksowane) jony,
- w postaci związanej z ligandami organicznymi lub nieorganicznymi.

Istnieją dwa typy kompleksów tworzonych pomiędzy metalami a ligandami kompleksującymi [30]:

- kompleksy zewnątrzsferowe (pary jonów) - względnie słabe asocjaty elektrostatyczne tworzone pomiędzy zhydratyzowanym kationem i ligandem kompleksującym, w którym to kompleksie jeden lub obydwa składniki zachowują otoczkę hydratacyjną,
- kompleksy wewnątrzsferowe - silne asocjaty pomiędzy metalem i ligandem kompleksującym, w którym wytwarza się wiązanie kowalencyjne pomiędzy metalem i ligandem.

Powstałe kompleksy wewnątrz- lub zewnątrzsferowe mogą być obdarzone ładunkiem dodatnim, ujemnym lub być elektrycznie obojętne.

Podział pomiędzy jedną z tych form zależy głównie od natury metalu oraz od warunków środowiska. Istotny wpływ na rodzaj powstałego kompleksu ma odczyn wody, wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, stężenie innych kationów i anionów, rodzaj i stężenie substancji organicznych oraz obecność substancji koloidalnych i drobnocząsteczkowych.

Ze względu na to iż występujące w wodach metale mogą tworzyć kompleksy z naturalnymi domieszkami organicznymi, a dodatkowo uwzględniając to iż ich obecność (szczególnie żelaza i manganu) może pogarszać właściwości organoleptyczne wody lub wpływać toksycznie na organizmy żywe, istnieje konieczność kontroli i ograniczania zawartości metali w wodach.

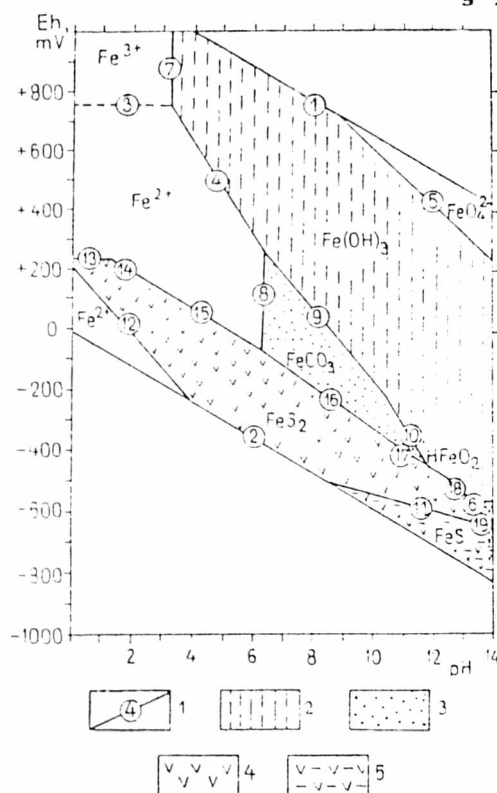
2.1. 1. Żelazo.

Stężenie soli żelaza waha się od dziesiątych części grama do 100 g/m^3 i zależy od pochodzenia wody. Wody powierzchniowe zawierają stosunkowo mało związków żelaza, które dostają się tam z gleby oraz ze ściekami przemysłowych odprowadzanymi do zbiorników naturalnych i do gleby.

Pierwotnym źródłem żelaza w wodach podziemnych są minerały skał magmowych (np. pirokseny, magnetyty, piryt), skał osadowych (np. merkasyty, syderyty) oraz tlenki i wodorotlenki żelaza (hematyt, limonit, goethyt) [31]. Na skutek procesu wietrzenia, utleniania i hydrolizy związki żelaza dostają się do wód. Pewne ilości żelaza pochodzą także z rozkładu substancji organicznych zawierających ten pierwiastek. Jednakże podstawowymi procesami decydującymi o przejściu żelaza z osadów do wód podziemnych są: utlenianie, hydroliza, hydratacja, tworzenie jonów kompleksowych i wymiana jonowa [32].

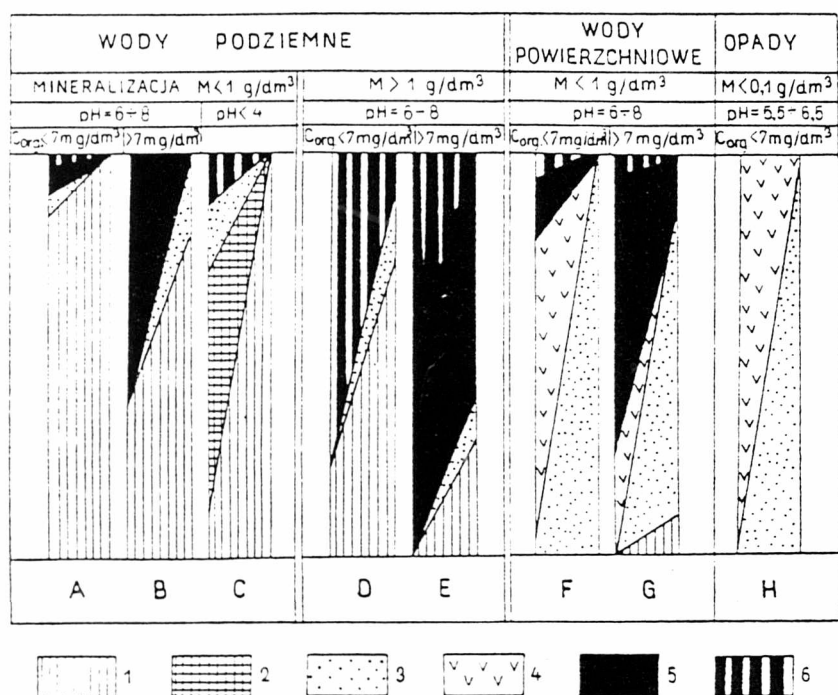
W warunkach naturalnych, zarówno w wodach jak i w skałach żelazo występuje na dwóch poziomach utlenienia: jako jony żelazawe (Fe^{2+}) i jony żelazowe (Fe^{3+}). Stwierdzono, że postać występowania żelaza w wodach zależy w istotny sposób od odczynu środowiska i warunków redoks (rys. 3) oraz obecności substancji

organicznych (Crys. 4). W wodach podziemnych, pozbawionych tlenu i związków organicznych żelazo występuje wyłącznie na drugim stopniu utlenienia (Fe^{2+}) w postaci $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ i FeSO_4 [33].



Rys. 3. Wykres stabilności form żelaza. Warunki obliczeń: $\text{Fe} - 8.4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $\text{HCO}_3^- - 6.84 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, siła jonowa roztworu - 0.02, temp. 9°C ; 1-granice równowagi, 2-5 - warunki sprzyjające wytrącaniu się związków żelaza z roztworu w postaci: 2- $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 3- FeCO_3 , 4- FeS_2 , 5- FeS [31].

Żelazo obecne w wodach naturalnych wykazuje silne skłonności do tworzenia kompleksów zarówno z substancjami organicznymi jak i nieorganicznymi. Spośród substancji nieorganicznych szczególną podatność na tworzenie kompleksów z żelazem wykazują krzemiany, polifosforany oraz siarczany [34]. Szczególną trwałością charakteryzuje się kompleks krzemianowy Fe^{3+} . W wodach zawierających związki organiczne, a zwłaszcza kwasy humusowe, żelazo dwu- i trójwartościowe może występować w znacznych ilościach, gdyż zarówno jony Fe^{2+} jak i Fe^{3+} tworzą z substancjami humusowymi trwałe kompleksy metaloorganiczne rozpuszczalne w wodzie lub występujące w postaci koloidalnej.



Rys. 4. Przypuszczalne formy migracji żelaza w wodach naturalnych. Formy występowania żelaza w wodzie: 1- jony Fe^{2+} , 2- jony Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ w zależności od pH, 3- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ koloidalny, 4- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w formie zawiesiny, 5- kompleksy metalo-organiczne, 6- kompleksy nieorganiczne z siarczkami, chlorkami, fluorkami [31].

2.1.2. Mangan.

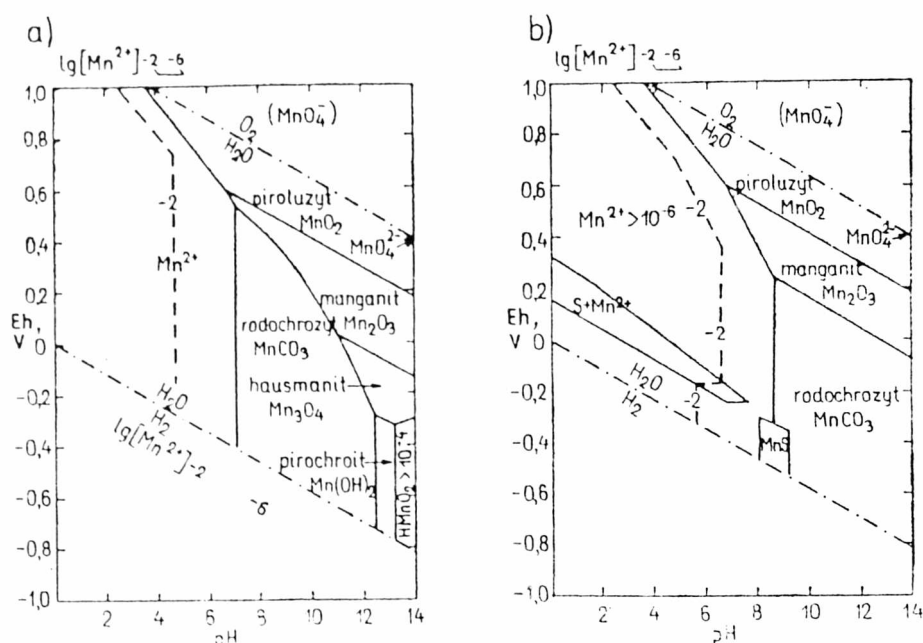
Mangan należy do grupy pierwiastków pospolitych w skorupie ziemskiej. Do wód podziemnych dostaje się na skutek wietrzenia skał magmowych. W wodach naturalnych zawartość tego pierwiastka wynosi przeciętnie $0,1-0,3 \text{ g/m}^3$ [35], chociaż w niektórych wodach termalnych zawartość tego pierwiastka może sięgać nawet 50 g/m^3 [36].

Mangan w przyrodzie może występować na trzech stopniach utlenienia: od 2^+ do 4^+ .

Chiswell i Mokhtar [37] prowadząc badania nad występowaniem manganu w wodzie stwierdzili, że w wodach naturalnych Mn^{2+} występuje głównie jako substancja rozpuszczona, niezwiązana, zaś w obecności jonów Cl^- lub SO_4^{2-} jon ten może być sorbowany na powierzchni cząsteczek obecnych w wodzie.

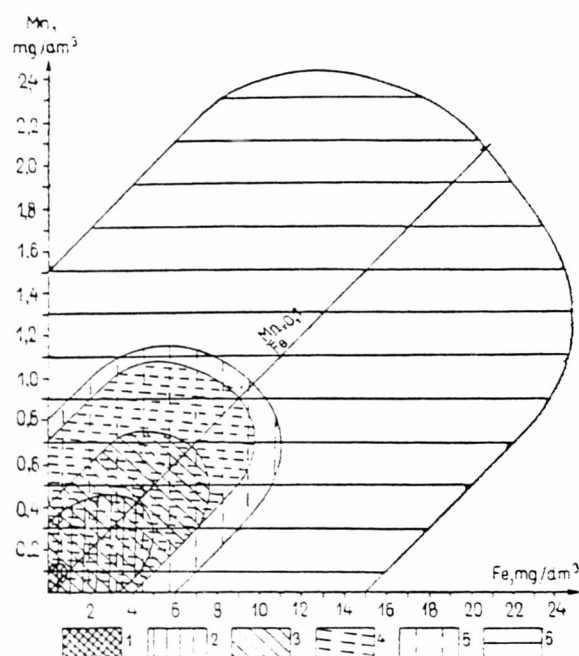
Jony Mn^{3+} i Mn^{4+} występują w postaci nierozpuszczalnych tlenków o ogólnym wzorze MnO_x .

O rozpuszczalności minerałów manganu i formie występowania tego pierwiastka w wodach podziemnych decydują warunki redoks, odczyn wody (rys. 5) oraz współwystępowanie innych związków mających zdolność tworzenia kompleksów - np. z substancjami humusowymi mangan tworzy łatwomigrujące kompleksy [31]. W wodach o właściwościach utleniających przy wysokim pH rośnie stężenie Mn. Przy wzroście pH reakcja utleniania Mn^{2+} intensyfikuje się, co przyspiesza wytrącanie związków manganu z wody.



Rys. 5. Wykres stabilności form manganu w wodzie. (a) warunki stanu równowagi: $t=25^{\circ}C$, $p=1013 \text{ hPa}$, $CO_3^{2-}=10^{-1.4}$; (b) warunki stanu równowagi: $t=25^{\circ}C$, $p=1013 \text{ hPa}$, $CO_2=10^{-4}$, $S \text{ rozp.}=10^{-1}$ [31].

Związki manganu występują w wodach naturalnych wraz ze związkami żelaza. Ilość Mn jest prawie zawsze mniejsza od zawartości Fe i wynosi przeciętnie 10-20% stężenia Fe (rys. 6).



Rys. 6. Najczęściej spotykane zawartości żelaza i manganu w wodach podziemnych różnych środowisk hydrochemicznych.
 1- wody z utworów wydmych, 2- wody w utworach wodnolodowcowych bez przykrycia glinami zwalowymi, 3- wody w utworach wodnolodowcowych przykrytych glinami zwalowymi, 4- wody w utworach rzecznych nie zawierających torfów i mułów, 5- wody w utworach rzecznych zawierających torfy i muły, 6- wody w utworach deltowych Wisły [31].

2.1.3. Metale ciężkie.

Metale ciężkie występują w wodach powierzchniowych i podziemnych, glebach, roślinach oraz organizmach żywych. O poziomie stężeń (czyli o tzw. tle) niektórych metali ciężkich informują wartości zestawione w tab. 2.

Tabela 2. Stężenia niektórych metali w glebie, roślinach i organizmie człowieka (jako tło) [38].

Metal	Gleba (mg/kg)	Rośliny (mg/kg)	Człowiek (mg/70 kg)
Zn	40 - 300	10 - 70*	1400 - 2300
Cu	2 - 100	2 - 18**	80 - 110
Co	8 - 80	0.08 - 0.5**	ok. 1
Ni	5 - 100	0.1 - 2**	ok. 1
Cr	2 - 140	0.1 - 1**	< 6
Cd	0.01 - 2	0.05 - 1*	30
Pb	10 - 100	0.1 - 1	

* duża akumulacja w roślinach

** mała akumulacja w roślinach

Stężenie metali ciężkich w wodach naturalnych kształtuje się pod wpływem czynników geogenicznych (często aktywowanych przez człowieka) lub antropogenicznych. Metale obecne w wodzie w ilościach naturalnych nie zakłócają przebiegających w wodach procesów biochemicznych i nie są szkodliwe dla organizmów żywych. Zagrożenie powodują wprowadzane do wody ładunki metali pochodzenia obcego, których udział w całkowitym stężeniu w wodach płynących na terenach uprzemysłowionych może wchodzić ponad 90 % [39].

Metale ciężkie dostają się do wód przede wszystkim na skutek wietrzenia i rozpuszczania skał zawierających te metale. Efektem działalności człowieka są odprowadzane do wód ścieki przemysłowe i komunalne, zaś pośrednio na zanieczyszczenie wód wpływają: chemizacja rolnictwa, transport, nieuporządkowane składowiska odpadów oraz emisja pyłów do atmosfery.

Postać w jakiej metale ciężkie występują w wodzie zależy głównie od ich stężenia, zawartości rozpuszczonego tlenu, odczynu, twardości węglanowej oraz obecności w wodzie domieszek organicznych. Rozpuszczalność większości metali maleje ze wzrostem pH i twardości węglanowej roztworu. W wodach zawierających tlen [10], przy odczynie kwaśnym, przeważają jony nowa postać i rozpuszczalne w wodzie kompleksy nieorganiczne metali (np. CuOH^+ , PbOH^+ , PbCl^+), w zakresie odczynu obojętnego (a w przypadku Cd przy pH 8-10) obecne są w wodzie ZnCO_3 ,

CdCO_3 , PbCO_3 , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, CuCO_3 oraz jony zespolone $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ i $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, których rozpuszczalność w wodzie zwiększa się ze wzrostem stężenia jonów OH^- . W środowisku alkalicznym powstają trudno rozpuszczalne wodorotlenki metali, zaś nadmierny wzrost stężenia jonów OH^- powoduje powstawanie rozpuszczalnych hydroksykompleksów niektórych metali ciężkich. W warunkach beztlenowych w obecności siarki w całym zakresie pH metale ciężkie tworzą trudno rozpuszczalne siarczki.

Ze względu na to iż metale ciężkie, występujące w wodach, wykazują wyraźną tendencję do wiązania z zawiesinami obecnymi w wodach, a następnie wraz z tymi zawiesinami sedimentują na dnie zbiorników, stężenie metali w osadach przekracza znacznie stężenie obserwowane w roztworze. Wg Moore'a [28] zawartość miedzi w zawieszynie waha się od 12 do 97% miedzi ogólnej. Tak więc stężenie metali rozpuszczonych w wodzie stanowi zaledwie mały procent ogólnej ich ilości występujących w układzie woda + zawiesina + osad denny [10]. Zgromadzone w osadach metale ciężkie są źródłem wtórnego zanieczyszczenia wody.

Wprowadzane do wód metale ciężkie nie ulegają eliminacji w naturalnych procesach samooczyszczania, lecz tworząc połączenia z organicznymi i nieorganicznymi związkami kumulują się w poszczególnych elementach środowiska [40]. Współczynniki kumulacji metali ciężkich w organizmach zwierzęcych [28] wynoszą dla miedzi $3.3 \cdot 10^2 - 9.7 \cdot 10^3$, cynku $6.9 \cdot 10^2 - 8.1 \cdot 10^3$, kadmu $7 \cdot 10^2 - 6.8 \cdot 10^3$, rtęci - do 10^6 . Kudo [41], badając zawartość metylortęci w poszczególnych elementach środowiska wodnego, stwierdził, że w osadzie dennym występuje do 10% całkowitej zawartości rtęci, w roślinach wyższych do 28%, w bentosie 40% zaś w rybach 75-90%. W podwyższonych stężeniach metale hamują procesy samooczyszczania wód, zakłócają równowagę biologiczną odbiorników, a trafiając do organizmu ludzkiego w ilościach większych niż dopuszczalne wywołują w nim ostre lub chroniczne schorzenia [42].

2.2. Zanieczyszczenia wód związkami organicznymi.

Chemiczne substancje organiczne zanieczyszczające wody powierzchniowe i podziemne dostają się do nich wraz:

- ze ściekami bytowo-gospodarczymi i przemysłowymi,
- ze spływami powierzchniowymi z obszarów upraw rolnych,
- z wodami opadowymi.

Zanieczyszczenia organiczne, będące mieszaniną substancji rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych ulegają częściowo rozkładowi biochemicznemu pod wpływem mikroorganizmów i czynników środowiska, zaś ich część, jako substancje nierozkładalne, pozostaje w środowisku.

Większość tych substancji ma charakter toksyczny i niekorzystnie wpływa zarówno na organizmy żywe występujące w wodzie, jak i na późniejsze procesy uzdatniania wody do celów bytowo-gospodarczych oraz jej ostateczną jakość.

Spśród substancji organicznych zanieczyszczających wody naturalne można m.in. wyodrębnić: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), tłuszcze i oleje, substancje białkowe, fenole, detergenty, pestycydy, związki biogenne.

2.2.1. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA).

WWA są szeroko rozpowszechnione w środowisku naturalnym - występują w powietrzu, wodach powierzchniowych i podziemnych, a także w żywności.

Obecność WWA w wodzie jest przede wszystkim wynikiem zanieczyszczenia zbiorników wodnych ściekami przemysłowymi. Powstają one głównie w procesach wysokotemperaturowej pirolizy węgla, wchodzi one również w skład ropy naftowej. Stąd szczególne zagrożenie stanowią ścieki koksownicze, gazownicze, z zakładów rafineryjnych, z zakładów odgazowania węgla oraz przeróbki produktów naftowych. Obecność WWA w wodach naturalnych może być również wynikiem wymywania tych związków z bitumicznych nawierzchni dróg oraz z atmosfery zanieczyszczonej gazami spalinyowymi. Istnieje też niewielki naturalny poziom stężeń WWA w wodach i glebie, gdyż związki te mogą być syntetyzowane przez bakterie i rośliny, jak również mogą być produktami przemian organicznych substancji glebowych [43,44].

Stężenia WWA w wodach naturalnych wahają się w szerokim zakresie i przykładowo w zależności od warunków hydrologicznych wynoszą w rzece Trent (GB) od 20 do 3790 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [43]. Średnia zawartość WWA w wodzie wodociągowej miast amerykańskich wynosi od 0.9 do 14.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

WWA są niepolarnymi, hydrofobowymi substancjami składającymi się z 2 lub więcej pierścieni benzenowych, których rozpuszczalność w wodzie waha się od ok. 32 g/m^3 dla fenantrenu do <0.001 g/m^3 dla perylenu [45]. WWA jako substancje silnie hydrofobowe są silnie podatne na sorpcję na hydrofobowych sorbentach. W układach ciecz-ciało stałe stężenie WWA w fazie stałej jest wielokrotnie wyższe niż w fazie ciekłej [46]. Sorpcja hydrofobowych substancji organicznych w glebie lub osadach jest silnie zależna od zawartości organicznej frakcji w sorbentach (wpływ zawartości materii nieorganicznej na wielkość sorpcji jest pomijalna) [47].

2.2.2. Pestycydy.

Pestycydy są to naturalne lub syntetyczne substancje, które stosuje się do zwalczania różnego rodzaju szkodników, przede wszystkim w rolnictwie, higienie weterynaryjnej, a także w gospodarstwie domowym, higienie człowieka i ochronie zdrowia. Substancje te, w zależności od ich przeznaczenia, dzieli się na [35]:

- zoocydy - środki zwalczające owady, gryzonie, mięczaki i in.,
- herbicydy - środki zwalczające chwasty,
- fungicydy - środki zwalczające grzyby,
- regulatory wzrostu roślin - środki stymulujące lub hamujące procesy życiowe roślin.

Pestycydy są to w większości związki organiczne. Spośród substancji nieorganicznych w skład pestycydów wchodzi związki miedzi, rtęci, arsenu, fluoru i siarki.

Pestycydy mogą przedostawać się do wód przez [35]:

- spływ powierzchniowy z terenu,
- przenikanie przez glebę, erozja gleby,
- bezpośredni opad na powierzchnię wody przy spryskiwaniu pól i lasów,

- ze ściekami powstającymi przy produkcji pestycydów,
- ze ściekami miejskimi i przemysłowymi,
- przy bezpośrednim stosowaniu do zwalczania roślin wodnych i owadów.

Pestycydy stanowią liczną grupę związków, o bardzo różnych właściwościach fizycznych i chemicznych. Rozpuszczalność tych związków waha się od 0.0012 g/m^3 dla DDT do 6000 g/m^3 dla al-dikarbu [28]. Także bardzo różna jest podatność tych związków na degradację w środowisku wodnym (zarówno biodegradację jak i rozkład chemiczny i fizyczny). Biodegradacja pestycydów jest związana w dużym stopniu z ich rozpuszczalnością w wodzie. Organiczne pestycydy dobrze rozpuszczalne w wodzie szybko hydroлизują i na ogół łatwo rozkładają się. Trudno rozkładalne pestycydy chloroorganiczne (np. DDT) są jednocześnie bardzo słabo rozpuszczalne w wodzie. Biodegradacja pestycydów jest procesem złożonym i mało poznanym, a duży wpływ na jej przebieg ma odczyn i temperatura.

Pestycydy z grupy chloroorganicznych, bardzo trwałe w środowisku wodnym, posiadają okres półtrwania znacznie powyżej 6 miesięcy, gdy dla pestycydów fosforoorganicznych okres ten jest krótszy od 2 tygodni.

Wiele pestycydów ma zdolność biokumulacji w organizmach wodnych. Niektóre pestycydy chloroorganiczne mogą występować w tkankach organizmów wodnych w stężeniach tysiące razy większych niż w wodzie. Przykładowo stężenie HCH w rybach jest do 3740 razy większe niż w wodzie, podczas gdy w glonach stężenie to jest 1570 razy większe [28].

Pestycydy są z założenia substancjami toksycznymi, jednakże na ich stopień toksyczności ma wpływ m.in. temperatura, siła jonowa roztworu, zawartość i rodzaj zawiesin oraz handlowa forma substancji. Pestycydy łatwo sorbuja się na zawiesinach i wtedy na ogół zmniejsza się ich działanie toksyczne.

Substancje te, w zależności od ich stopnia toksyczności w stosunku do zwierząt ciepłokrwistych przyjęto dzielić na 5 klas wg wartości LC₅₀ (średniego stężenia badanego związku, w którym po 96 godzinach kontaktu ginie 50 % osobników) wyrażonego w

mg/kg wagi ciała. Pestycydy należące do klasy I i II (LC_{50} odpowiednio do 50 i 51-150 mg/kg) zalicza się do trucizn.

2.2.3. Substancje powierzchniowo czynne (SPC).

Substancje powierzchniowo czynne stosowane są jako środki piorące, emulgujące, pieniące, zwilżające bądź flotujące. Mają one zdolność gromadzenia się na granicy faz ciecz-ciało stałe zmniejszając napięcie powierzchniowe. Cząsteczka SPC składa się z 2 części o różnych właściwościach: części hydrofobowej (niepolarnej) i hydrofilowej (polarnej). Dzięki takiej budowie substancje te rozpuszczają się częściowo w fazie organicznej i częściowo w wodzie. SPC z punktu widzenia budowy chemicznej dzieli się na grupy: anionowe, kationowe, amfoteryczne i niejonowe. Anionowe SPC stanowią 60% wszystkich produkowanych obecnie detergentów. Ok. 30 % przypada na niejonowe, a ok. 10% na kationowe i amfoteryczne [48].

SPC są szkodliwe dla środowiska wodnego. Stwierdzono [35], że przy stężeniu $0.3-0.4 \text{ g/m}^3$ na powierzchni wody powstaje trwała piana utrudniająca dyfuzję tlenu do wody. Związki te odprowadzane do wody mogą działać jako emulgatory powodując długie utrzymywanie się emulsji olejowych w wodzie. SPC w większości zawierają fosforany i przez to przyczyniają się do eutrofizacji wód. Związki te wykazują także pewną toksyczność w stosunku do organizmów wodnych. Stwierdzono m.in., że toksyczność anionowych SPC w stosunku do ryb zależy w istotny sposób od długości łańcucha węglowodorowego [28] i dla ryby *Leuciscus indus melanotus* LC_{50} dla C_{10} wynosi 16.6 g/m^3 zaś dla C_{16} - 0.68 g/m^3 .

2.2.4. Fenole.

Fenole są to jedno- lub wielopierścieniowe związki aromatyczne z jednym lub większą ilością podstawników hydroksylowych. Jest to grupa związków często stosowanych w przemyśle chemicznym. Fenole występują w znacznych ilościach w ściekach z koksowni i gazowni, z zakładów przeróbki ropy naftowej, produkcji tworzyw sztucznych, środków ochrony roślin i in.. Są one też normalnymi produktami przemiany materii organizmów żywych. Fenole należą do substancji łatwo podlegających biodegradacji

jeśli nie występują w stężeniach toksycznych dla mikroorganizmów.

Fenole są substancjami toksycznymi, negatywnie oddziałującymi na środowisko wodne, stężenie toksyczne dla pstrąga wynosi 6-7 g/m³ [28]. Dodatkowo mają one zdolność kumulowania się w mięsie ryb powodując jego nieprzyjemny smak i zapach (pogorszenie smaku mięsa występuje już przy stężeniu fenoli 1 g/m³). W wyniku chlorowania wód zawierających fenol związek ten łatwo przechodzi w chlorofenol, będący związkiem o bardzo nieprzyjemnym zapachu.

2.2.5. Polichlorowane bifenylo (PCB).

Polichlorowane bifenylo należą do grupy chlorowanych związków organicznych. Dostają się one do wód ze ściekami, poprzez spływy powierzchniowe oraz z wodami opadowymi.

Są to związki niejonowe, o bardzo małej rozpuszczalności w wodzie. PCB są substancjami wolno rozkładającymi się i długo utrzymującymi w środowisku; ich okres półtrwania wynosi 10-15 lat. Ze względu na swój charakter hydrofobowy łatwo sorbuja się na cząstkach stałych, a szczególnie na materii organicznej. Stąd ich stężenie w osadach dennych jest wielokrotnie wyższe niż obserwowane w wodzie. PCB wykazują też zdolność do akumulacji w organizmach wodnych. Współczynnik kumulacji PCB w rybach jest rzędu 10³-10⁴ [28]. Stąd też po uwzględnianiu szkodliwego wpływu tych substancji na organizm człowieka, zgodnie z ustawodawstwem USA stężenie PCB w mięsie ryb nie może przekraczać 5 mg/kg.

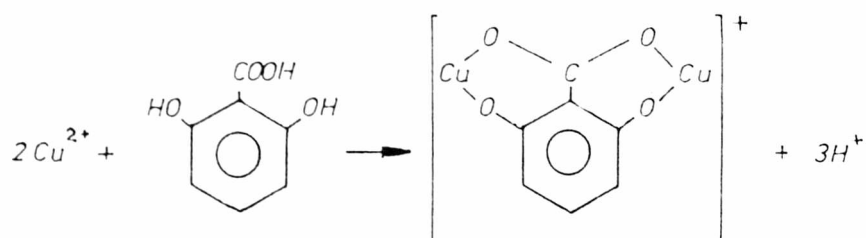
Chlorowane związki organiczne są szkodliwe dla środowiska wodnego. Wpływają one niekorzystnie na rozwój roślin hamując proces fotosyntezy. Związki te są silnie toksyczne dla bezkręgowców. Stwierdzono też, że mogą one wywoływać objawy chorobowe u ludzi.

3. Oddziaływania metali i zanieczyszczeń organicznych z substancjami humusowymi.

3.1. Kompleksy substancji humusowych z metalami i związkami organicznymi.

Substancje humusowe wykazują zdolność do tworzenia połączeń metaloorganicznych. Istnieje wiele teorii tłumaczących mechanizmy powstawania kompleksów substancji humusowych z metalami.

Wg jednych autorów [49,50] obecność wielu grup funkcyjnych zawierających atom tlenu, szczególnie grup karboksylowych i fenolowych, powoduje tworzenie kompleksów z metalami ziem alkalicznych (najczęściej Ca i Mg) i metalami grup przejściowych (np. Cu, Fe, Cd, Zn, V, Ni). Podczas gdy jony metali jednowartościowych (głównie Na lub K) tworzą słabe wiązania elektrostatyczne z jednowartościowymi grupami funkcyjnymi substancji humusowych, dwuwartościowe jony metali mogą być wiązane przez dwie sąsiednie grupy anionowe tych substancji tworząc pierścienie chelatowe wg schematu:



Tego typu powiązania są zdecydowanie silniejsze niż utworzone przez kompleksowanie z jedną grupą.

Atomami donorowymi w większości kompleksów są atomy tlenu, azotu lub siarki [51]. Elementy te są składnikami grup zasadowych typu -NH_2 (aminowych), =O (karbonylowych), -OH (alkoholowych), -S- (tioeterowych) lub grup kwasowych typu -COOH (karboksylowych), -OH (enolowych lub fenolowych), -SH (tiolowych).

Trwałość połączeń metalo-organicznych powstających w wyniku wymiany jonowej jonu H^+ na jon metalu jest znacznie mniejsza niż trwałość kompleksów powstających na drodze wiązań koordynacyjnych [10].

Reakcja kompleksowania przebiega stopniowo, tzn. ligand stopniowo przyłącza się do atomu centralnego tworząc szereg

kompleksów pośrednich zanim powstanie kompleks koordynacyjny wysycony. Najtrwalsze są wiązania między metalem a pierwszym skoordynowanym ligandem. Stała trwałości kompleksu rośnie wraz ze wzrostem pH [52] na skutek dysocjacji grup -COOH i -OH . Jednocześnie przy stałym odczynie kompleks metalo-organiczny jest tym trwalszy im mniejsze jest stężenie metalu w środowisku. Stwierdzono [53], że w przypadku niektórych metali, np. Fe, Al, Mn, Zn, Cu, istnieje możliwość współwystępowania różnego typu kompleksów. Część jonów metalu tworzy bardzo stabilne "kompleksy wewnątrzhumusowe" z materiałem organicznym, zaś pozostała część jest wiązana słabo.

Urbaniak [54] dowodzi, że część jonów metalu tworzy z cząsteczką substancji humusowej związek chelatowy, w którym stosunek obu substratów jest ściśle określony, zaś pozostała część wiązana jest za pośrednictwem innych wiązań w ilości zależnej od stężenia jonów w roztworze.

Ephraim i in. [55] twierdzą, że za tworzenie kompleksów metaloorganicznych odpowiedzialne są kwasy fulwowe, zawierające więcej atomów tlenu i lepiej rozpuszczalne w wodzie.

Gordiner i Kononowa [6,56] uważają natomiast, że to frakcje o większych ciężarach cząsteczkowych (głównie kwasy huminowe) preferencyjnie wiążą substancje nieorganiczne.

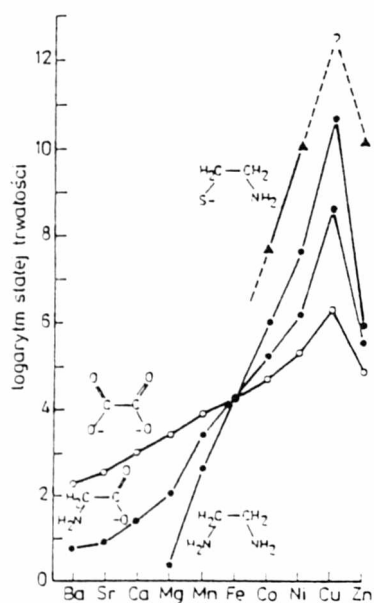
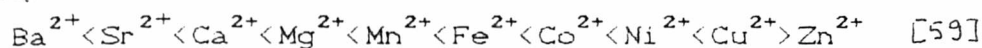
Wydajność reakcji wiązania metali z substancjami humusowymi w środowisku wodnym zależy od rodzaju i stężenia metalu, rodzaju i zawartości substancji humusowych oraz warunków środowiska (stężenia innych jonów, pH, siły jonowej roztworu, temperatury).

Zgodnie z teorią opracowaną przez Trojanowskiego [57] zdolność kompleksowania metalu przez cząsteczkę substancji humusowej równa jest liczbie miareczkowalnych jonów H^+ podzielonej przez wartościowość metalu. Jednak w praktyce obserwuje się znaczne odchylenia od tej reguły.

Rashid [58] podaje, że kwasy huminowe wiążą 3-4 razy więcej metali dwuwartościowych niż trójwartościowych. Jednocześnie kwasy fulwowe i niskocząsteczkowe kwasy huminowe kompleksują 2-6 krotnie więcej metalu niż frakcje wysokocząsteczkowe.

Od lat czterdziestych znany jest [59], w postaci szeregu Ir-

vinga- Williamsa, (Crys.7), kierunek wzrostu trwałości kompleksów metali. Stałe trwałości kompleksów określonego ligandu z jonami metali dwuwartościowych zwiększają się w następującym porządku:



Rys.7. Szereg Irvinga-Williamsa [59]

Zdolność kationu do tworzenia kompleksu zależy od stosunku jego ładunku do promienia oraz, w przypadku jonów metali przejściowych, od energii stabilizacji w polu ligandów.

Trwałość kompleksów metaloorganicznych jest największa w zakresie odczynu obojętnego [10,49]. Zwiększenie stężenia jonów H^+ powoduje uwalnianie jonów metali do roztworu, zaś alkalizacja środowiska przyczynia się do wytrącania wodorotlenków metali.

3.1.1. Kompleksy żelaza z substancjami humusowymi.

Zróżnicowane są poglądy dotyczące mechanizmów powstawania aglomeratów żelaza z kwasami humusowymi. Wynika to m.in. z trudności w określeniu natury tych kompleksów, gdyż żelazo wykazuje silną tendencję do tworzenia wodorotlenków w reakcji konkurencyjnej do tworzenia związków z substancjami humusowymi [60].

W zależności od warunków reakcji: pH oraz stosunku stężenia jonów Fe do stężenia ligandów organicznych - mogą powstawać połączenia koloidalne rozpuszczalne lub trudnorozpuszczalne w wodzie.

W przypadku wód podziemnych, w których występuje znaczna ilość trudnorozpuszczalnych frakcji substancji humusowych istotną rolę w wiązaniu żelaza odgrywa proces sorpcji.

Frimmel [61] stwierdził, że w zakresie odczynu występującego w wodach podziemnych połączenia żelaza z substancjami humusowymi są stabilne zaś jony Fe^{2+} tworzą trwalsze aglomeraty niż Fe^{3+} . Zauważył on też, że dla związania jonów Fe^{3+} potrzeba 2-4 krotnie więcej ligandów organicznych niż dla związania takiej samej ilości jonów Fe^{2+} .

Istnieją sprzeczne doniesienia odnośnie tego w jakiej formie żelazo jest preferencyjnie wiązane przez substancje humusowe. Wg Aristowskiej [62] 1 g kwasów fulwowych może skompleksować 850 mg Fe^{2+} i 500 mg Fe^{3+} , zaś 1 g kwasów huminowych może wiązać 450 mg Fe^{2+} i 250 mg Fe^{3+} . Senesi i in. [63] uważają zaś, że tylko jony Fe^{3+} są wiązane przez substancje humusowe, zaś Ephraim i Marinsky [64] stwierdzili iż obydwie formy żelaza są w równym stopniu wiązane przez ligandy organiczne. Zaobserwowali oni, że kwasy fulwowe mają zdolność redukcji Fe^{3+} do Fe^{2+} .

Sole żelaza używane są w technologii wody jako koagulanty, lecz sprzeczne są doniesienia odnośnie ich przydatności do usuwania substancji humusowych.

3.1.2. Kompleksy manganu z substancjami humusowymi.

Wielu badaczy, śledząc formy występowania manganu w wodach stwierdziło, że tylko niewielka ilość tego metalu występuje w postaci połączeń metalo-organicznych.

Krom i Sholkowitz [65] zaobserwowali, że jedynie 3-17% rozpuszczonego Mn było połączone z wysokocząsteczkowymi substancjami organicznymi.

Nissenbaum i Swaine [65] stwierdzili, że 0.2-3% Mn w wodach pozbawionych tlenu było związane z rozpuszczonymi substancjami organicznymi oraz że kwasy humusowe wyekstrahowane z osadów za-

wierały znacznie mniej Mn w porównaniu z zawartością w całej masie osadów.

Istnieją prawdopodobnie dwa główne czynniki tłumaczące mały udział kompleksów SH-Mn w porównaniu z całą zawartością Mn w wodzie. Po pierwsze, w wodach naturalnych zawartość rozpuszczonych substancji organicznych jest zbyt mała, aby substancje te mogły związać całość Mn^{2+} . W przypadku gdy stosunek: substancje organiczne/mangan rośnie, zwiększa się ilość związanego kationu. Po drugie, stała równowagi chemicznej asocjatów Mn z różnymi substancjami humusowymi jest ponad 10 razy większa od stałej obserwowanej dla asocjatów Ca i Mg. Stąd też kwasy humusowe nie mają na ogół na tyle dużego powinowactwa do Mn, aby pokonać znacznie bardziej rozpowszechnione w środowisku jony Ca i Mg.

Gamble i in. [37,66] stwierdzili, że Mn^{2+} tworzy z kwasami fulwowymi głównie słabe kompleksy zewnątrzsferowe, gdy jony Fe^{3+} w tych samych warunkach tworzą głównie kompleksy wewnątrzsferowe.

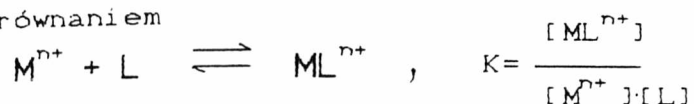
Jednocześnie zaobserwowano [67], że ze względu na to iż w szeregu Irving-Williamsa mangan ma najniższą stałą asocjacji, w wodach zawierających inne kationy ^{grup przejściowych} tylko niewielka ilość tego jonu (do 10%) będzie tworzyła kompleksy z substancjami organicznymi.

3.1.3. Metale ciężkie a związki humusowe.

W wodach zawierających substancje organiczne metale ciężkie występują na ogół w postaci połączeń metalo-organicznych. Wydajność reakcji wiązania metali ciężkich z substancjami humusowymi zależy od rodzaju i stężenia metalu, odczynu środowiska oraz rodzaju i stężenia substancji humusowych.

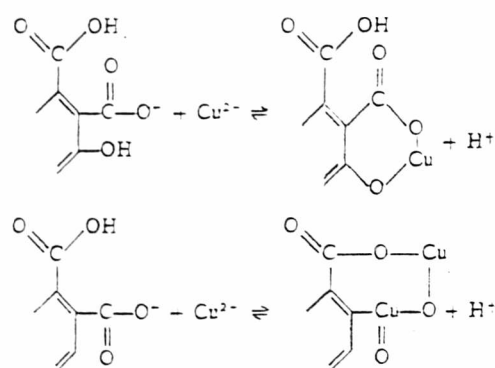
Ze względu na to iż metale te mają zróżnicowane właściwości chemiczne oraz różną podatność na tworzenie połączeń z ligandami organicznymi trudne jest jednoznaczne określenie mechanizmu reakcji kompleksowania.

Ogólnie oddziaływanie jonów metali z ligandami można opisać równaniem



gdzie K oznacza stałą tworzenia kompleksu. Trwałość kompleksów substancji humusowych z metalami ciężkimi, uwzględniającą stabilność powstających chelatów, opisuje szereg Irvinga-Williamsa. Saar i Weber [68] stwierdzili, że kompleksy Cu^{2+} i Pb^{2+} mają zbliżone stałe stabilności kompleksów, gdy stałe kompleksów Cd^{2+} są o 2 rzędy niższe. Autorzy ci stwierdzili, że ze spadkiem stężenia kwasów fulwowych rośnie stała stabilności kompleksów Cd^{2+} , czego nie obserwuje się u organicznych połączeń jonów Cu^{2+} i Pb^{2+} .

Kompleksowanie miedzi, wg Singera [28] zachodzi prawdopodobnie zgodnie z następującymi reakcjami:



Trwałość połączeń metalo-organicznych jest największa przy odczynie obojętnym środowiska [10]. Powstające kompleksy mogą być cząsteczkami obojętnymi, jonami dodatnimi lub ujemnymi - w zależności od sumy algebraicznej ładunku metali i ligandów.

Brak jest jednoznacznych poglądów na rozpuszczalność połączeń metalo-organicznych, stąd też zachodzi obawa, że część rozpuszczalnych kompleksów może przyczyniać się do transportu metali ciężkich na znaczne odległości.

Stwierdzono także, że związanie jonu metali ciężkich w kompleksach metalo-organicznych ogranicza toksyczność tych jonów.

3.2. Oddziaływania kwasów humusowych z zanieczyszczeniami organicznymi.

Wielu badaczy wykazało iż substancje humusowe mają zdolność wiązania hydrofobowych domieszek wód. Stwierdzono też, że wiązanie przez substancje humusowe tych zanieczyszczeń może w istotny sposób oddziaływać na ich wpływ na środowisko. Szybkość degradacji chemicznej, fotolizy, przechodzenie w stan lotny lub do osadów oraz pobieranie ich przez organizmy żywe w istotny sposób zależy od tego czy substancja ta występuje w stanie wolnym, czy też jest zasorbowana na innych substancjach.

Substancje humusowe zmniejszają napięcie powierzchniowe wody [28], tak że mogą działać jako substancje powierzchniowo czynne, powodując wzrost rozpuszczalności substancji organicznych. Związki te zwiększają też rozpuszczalność ftalanów, które są adsorbowane na powierzchni kwasów fulwowych i stają się rozpuszczalne w wodzie. Ta zdolność wiązania hydrofobowych związków organicznych, szczególnie toksycznych takich jak pestycydy, ftalany, PCB i in. ma duże znaczenie w środowisku wodnym.

Warshaw i in. [69] stwierdzili, że w obecności kwasów humusowych rośnie rozpuszczalność DDT. Stwierdzono też [70], że stężenie DDT w odseparowanej frakcji kwasów humusowych jest 15800 razy wyższe niż stężenie obserwowane w roztworze. Boehm i Quinn [71] zaobserwowali, że obecność w wodzie lub osadach materii organicznej przyspiesza prędkość rozpuszczania heksadekanu i eikozanu. Zależności tej nie stwierdzono natomiast dla fenantrenu. Matsumura i Shnitzer [72] stwierdzili, że w obecności wysokich stężeń kwasów fulwowych silnie rośnie rozpuszczalność ftalanu allilowego.

4. Oczyszczanie wód naturalnych z substancji humusowych.

W technologii wody do usuwania substancji humusowych stosuje się następujące procesy jednostkowe:

- koagulacja: solami Al i Fe, CaO, polielektrolitami,
- sorpcja,
- utlenianie: związkami chloru, ozonem.

Skuteczności tych procesów różnią się znacznie i zależą istotnie zarówno od zastosowanych reagentów jak i od składu oczyszczanej wody.

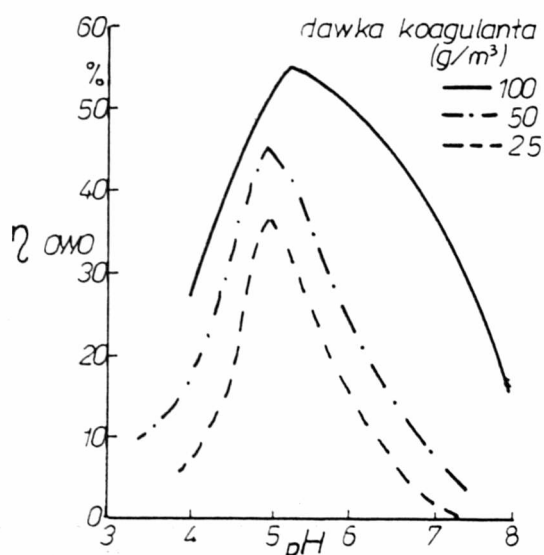
4.1. Koagulacja

Zabarwienie wód naturalnych powodowane może być przez zanieczyszczenia o charakterze koloidalnym, zaś koloidy je wywołujące, na skutek dysocjacji grup funkcyjnych, posiadają ujemny ładunek elektryczny. Ze względu na te cechy zanieczyszczeń organicznych najczęściej stosowanym procesem do usuwania substancji humusowych z wody jest koagulacja.

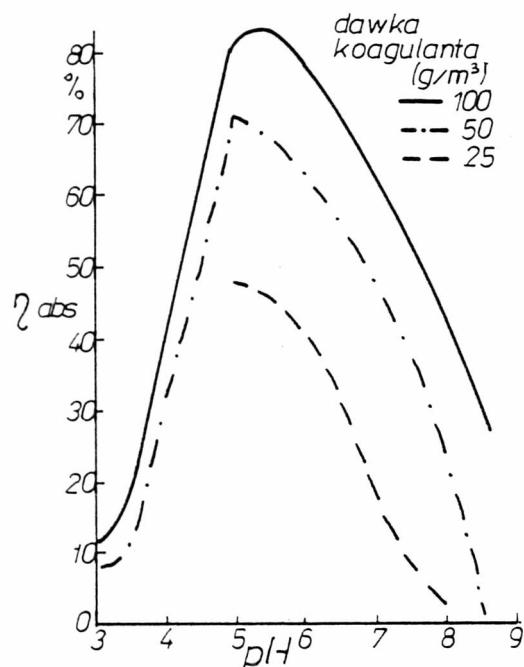
Jako koagulanty stosuje się polielektrolity kationowe lub sole metali trójwartościowych (Al, Fe), które w środowisku wód naturalnych ulegają hydrolizie. Wybór koagulanta zależy od typu substancji humusowych i ich stężenia, odczynu wody, stopnia zanieczyszczenia wody innymi substancjami, objętości powstających osadów i ich podatności na odwadnianie, dostępności i kosztu koagulanta oraz przeznaczenia oczyszczanej wody. Usuwanie domieszek organicznych jest rezultatem reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy anionowymi grupami substancji organicznych, powstającymi w wyniku ich dysocjacji, a flokulantami i koagulantami kationowymi lub neutralizacji ładunku elektrycznego koloidów organicznych, występujących w wodach o niższych pH. Wymagane dawki koagulantów i flokulantów zależą od stopnia dysocjacji związków humusowych oraz od stężenia jonów H^+ w wodzie i maleją wraz z obniżaniem się odczynu wody [18].

Powszechnie stosowanym w technologii wody koagulantem jest $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Koagulant ten dodany do wody tworzy jony monomeryczne, polimeryczne oraz cząsteczki stałe. Optymalny odczyn dla prowadzenia procesu odpowiada warunkom, dla których

stężenie polikationów jest wysokie, a substancje organiczne jeszcze posiadają ujemny ładunek elektryczny. Wg Semmensai Fielda [73] optymalny zakres odczynu dla obniżenia stężenia OWO i absorpcji UV mieści się w zakresie pH 5-6 przy czym ze wzrostem dawki koagulantu rośnie wartość optymalnego odczynu oraz skuteczność usuwania zanieczyszczeń (rys. 8,9).



Rys. 8. Skuteczność usuwania OWO w funkcji dawki $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ i pH.



Rys. 9. Skuteczność obniżania abs. UV w funkcji dawki $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ i pH.

Koagulacja przy użyciu soli Al obniża w 68% stężenie substancji humusowych o ciężarze cząsteczkowym 1000-10000 D [74].

Black [75] uważa, że sole żelaza są skuteczniejszymi koagulantami niż sole glinu. Twierdzi on, że wymagane dawki tego koagulantu są mniejsze, a uzyskane efekty oczyszczania wody lepsze. Natomiast według Świderskiej [11], przy wysokim pH wyraźnie maleje przydatność $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ w obniżaniu barwy, gdyż jony Fe^{3+} tworzą z substancjami humusowymi trudnoopadające barwne połączenia, co praktycznie dyskwalifikuje sole Fe jako koagulanty dla wód zanieczyszczonych substancjami organicznymi.

pochodzenia naturalnego. Przy tym współczynnik wykorzystania koagulantu glinowego jest 2.5 raza większy niż koagulantu żelazowego.

Kowal i Świdorska [76] zaobserwowali, że zastosowanie mieszaniny koagulantów glinowego i żelazowego znacznie podwyższa skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bardzo skutecznie obniża utlenialność wody, natomiast $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ jest bardziej skuteczny w obniżaniu barwy. Stosując mieszaninę soli Fe i Al można uzyskać niemal całkowite usunięcie barwy i ok. 85% obniżenie utlenialności.

Semmens i Staples [74] stwierdzili, że $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ pozwala na usunięcie 57% frakcji substancji humusowych o masie cząsteczkowej 1000 - 10000 D, zatem jest on mniej skuteczny niż $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Amy i Chadik [77] prowadząc badania nad zastosowaniem polielektrolitów kationowych do koagulacji substancji humusowych stwierdzili że:

- koagulanty te skuteczniej usuwają kwasy huminowe niż fulwowe, co wynika z mniejszej gęstości ładunku przypadającego na jednostkę masy kwasu huminowego, a to ułatwia destabilizację koloidu,
- obecność gliny wspomaga koagulację substancji fulwowych, gdyż koloidy mineralne stanowią centra formowania kłaczków.

Wody poddane koagulacji polielektrolitami kationowymi (jako samodzielnymi koagulantami), są jednak podatne na tworzenie THM podczas późniejszego chlorowania, jeśli w wodzie pozostaną resztki flokulanta.

Zaobserwowano że w procesie zmiękczenia wody wapnem usuwane są także zanieczyszczenia organiczne występujące w wodzie. Yunem i Randke [78] badając proces usuwania zanieczyszczeń organicznych przy użyciu wapna stwierdzili, że substancje organiczne o dużym ciężarze cząsteczkowym są bardziej podatne na usuwanie przy użyciu wapna niż ich monomery. Polimery organiczne, zawierające większą ilość dysocjujących grup karboksylowych lub

fenolowych są zdolne do wiązania większych ilości jonów Ca^{2+} , dzięki czemu substancje organiczne mogą być łatwiej sorbowane na powierzchni CaCO_3 lub ulegać współstrącaniu. Zaobserwowano też, że podwyższenie $\text{pH} > 11$ powoduje wytrącanie dodatnio naładowanych cząsteczek Mg(OH)_2 , na powierzchni których bardzo dobrze sorbowane są substancje humusowe.

Koagulacja przy użyciu wapna pozwala na usunięcie 52% frakcji cząsteczek o ciężarze cząsteczkowym 1000-10000 D. Jednocześnie obserwowano 40% wzrost stężenia frakcji o ciężarze < 1000 D, który był wywołany hydrolitycznym rozpadem długich łańcuchów organicznych na małe fragmenty [74].

4.2. Sorpcja

Proces adsorpcji znajduje szerokie zastosowanie w technologii wody do usuwania substancji organicznych. Jako materiały sorpcyjne najczęściej stosowane są: węgiel aktywny w postaci pylistej lub granulowanej oraz szerokoporowate żywice syntetyczne.

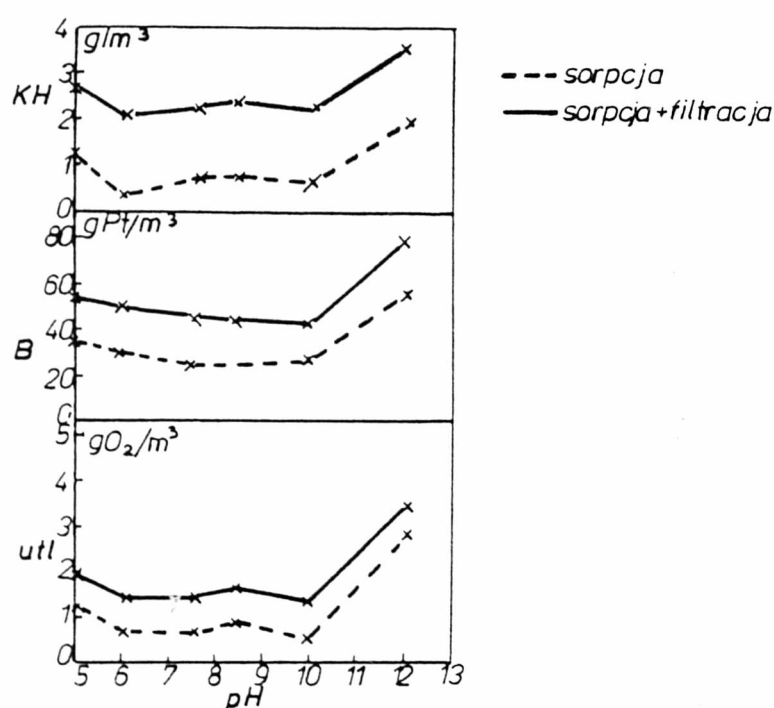
Węgiel aktywny jest efektywnym środkiem do usuwania wielu substancji organicznych takich jak: pestycydy, substancje fenolowe lub inne syntetyczne substancje organiczne czy też naturalnie występujących w wodach substancji humusowych.

Węgiel aktywny jest sorbentem o bardzo rozbudowanej powierzchni właściwej. W zależności od rodzaju węgla wynosi ona od 500 do 2000 m^2/g [79] co pozwala mu zasorbować do 20% substancji w stosunku wagowym [80]. Zgodnie z zasadą Traubego lepiej sorbowane są substancje o większym ciężarze cząsteczkowym, stąd kwasy huminowe są sorbowane lepiej niż kwasy fulwowe.

De Walle i Chian [74] stwierdzili, że węgiel aktywny najlepiej usuwa frakcje o masie cząsteczkowej 100-10000 D. Substancje o masie cząsteczkowej < 100 D były bardzo słabo sorbowane. Substancje hydrofilowe mogą być przy tym usuwane przez węgiel aktywny w ok. 30%, gdy substancje hydrofobowe w ok. 80%.

Wg Lainé i in. [81] pylisty węgiel aktywny najskuteczniej usuwa frakcję substancji humusowych o masie cząsteczkowej < 1000 D.

Świderska [11] zaobserwowała wyraźną zależność pomiędzy odczynem wody a skutecznością obniżenia barwy, utlenialności oraz stężenia kwasów humusowych (rys.10).



Rys.10. Wpływ odczynu na efektywność obniżania intensywności barwy, utlenialności oraz zawartości substancji humusowych [11].

Najwyższą efektywność oczyszczania uzyskano przy $pH > 11$, zapewniającym współstrącanie związków organicznych z $CaCO_3$ oraz $Mg(OH)_2$. Dobre efekty uzyskiwano też przy pH ok. 5.

Wg Norgaarda i in. [82] wpływ odczynu na adsorpcję na węglu aktywnym może wynikać z kwasowego charakteru cząsteczek organicznych. Forma jonowa kwasów karboksylowych jest gorzej usuwana niż jej postać niezdysocjowana. Może to wynikać z rosnącej rozpuszczalności cząstek zjonizowanych lub ze specyfiki procesu sorpcji. Powierzchnia węgla aktywnego jest ujemnie naładowana

przy $\text{pH} > 7$ na skutek dysocjacji powierzchniowych grup karboksylowych. Obniżenie pH polepsza efektywność procesu adsorpcji aż do momentu protonacji grup karboksylowych substancji organicznych i węgla aktywnego.

Większość żywic syntetycznych posiada silnie- lub słabozasadowe grupy funkcyjne, które biorą udział w wymianie jonowej lub wchodzi w reakcje z zanieczyszczeniami organicznymi występującymi w wodzie.

Nowoczesne żywice makroporowate o strukturze zbliżonej do wymienniczy nieorganicznych, oprócz grup funkcyjnych posiadają układ dużych porów kanałowych o średnicy $(150-15000) \cdot 10^{-10}$ [83]. Dzięki temu duże cząsteczki lub jony organiczne nie tylko wchodzi swobodnie do gąbczastej struktury żywicy, ale też łatwiej, w porównaniu z żywicami żelowymi, są wymywane podczas regeneracji.

Powszechnie uważa się, że substancje organiczne zawarte w wodach barwnych mogą być sorbowane na anionitach częściowo przez wymianę jonową, częściowo przez adsorpcję fizyczną lub chemiczną na drodze wiązań kowalencyjnych (szczególnie w środowisku kwaśnym, gdy substancje te są niesprotonizowane). Dla różnych rodzajów sorbentów stwierdzono [83-85], że optymalny zakres pH dla sorpcji kwasów humusowych wynosi ok. 7.

Rook i Evans [86] wykazali, że przy zastosowaniu żywic słabozasadowych można obniżyć wartość utlenialności o 20-50%, stężenie OWO o 25-50% i intensywność barwy o 43-79%.

4.3. Utlenianie substancji organicznych.

Ze względu na rosnące zanieczyszczenie wód naturalnych w ich oczyszczaniu zaczęto stosować środki utleniające, np. Cl_2 , ClO_2 , O_3 , KMnO_4 lub ich kombinacje. Środki te używane są do utleniania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych lub do wspomagania fizyko-chemicznych metod oczyszczania wody oraz do dezynfekcji.

Wg Szewczenki [87] proces chlorowania kwasów humusowych przebiega w dwóch etapach. W pierwszym etapie utleniane są niskobarwne i bezbarwne substancje organiczne z wytworzeniem intensywnie barwnych połączeń, które są utleniane w drugim etapie.

Proces ten może także przebiegać w trzech fazach, w wyniku czego następuje obniżenie barwy. Najpierw następuje rozkład łatwo utleniających się substancji, następnie utlenienie niskobarwnych i bezbarwnych połączeń humusowych, a na końcu rozkład wysokobarwnych substancji humusowych.

Szybkość utleniania połączeń niskobarwnych i bezbarwnych rośnie wraz z dawką chloru. Przebieg procesu chlorowania kwasów humusowych w istotny sposób zależy od odczynu wody. Maksymalną szybkość utlenienia uzyskano przy pH 7.5-8. W obecności azotu amonowego proces odbarwienia przebiega wolniej, a nawet może ulec całkowitemu zahamowaniu.

Stwierdzono także [88-90], że chlorowanie substancji humusowych powoduje powstawanie dużej ilości trójhalegenometanów (THMD), tj. grupy związków o ogólnym wzorze CHX_3 , gdzie X oznacza F, Cl, Br lub J.

5. Membrany i procesy membranowe

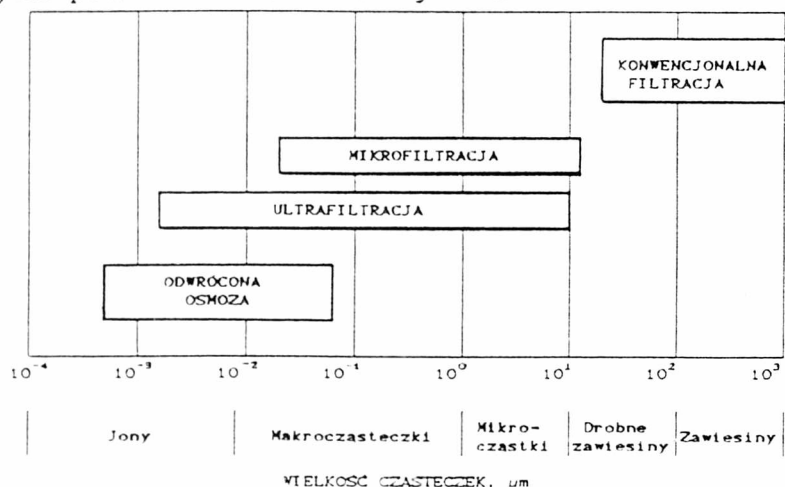
Istnieje wiele definicji pojęcia membrany. Wg Cabasso [91] membrana jest to cienka przegroda pozwalająca na selektywny transport masy. Membrana taka może być wytwarzana z organicznych lub nieorganicznych, syntetycznych lub naturalnych materiałów. Transport masy przez membranę następuje pod wpływem działania sił napędowych, którymi mogą być gradienty:

- ciśnienia transmembranowego,
- potencjału elektrycznego,
- stężeń,
- temperatury,
- aktywności chemicznej.

Ze względu na to iż membrany syntetyczne znajdują różnorodne zastosowania, procesy membranowe mogą być podzielone w zależności od zakresu zastosowań, rodzaju membrany i siły napędowej

oraz technicznych i ekonomicznych parametrów operacji. Tabela 3 [92] zawiera ogólną charakterystykę procesów mających znaczenie przemysłowe.

Zakresy wielkości rozdzielanych cząsteczek w procesach ciśnieniowych przedstawiono na rys. 11. [93]



Rys.11. Zakresy wielkości rozdzielanych substancji w ciśnieniowych procesach membranowych.

Syntetyczne membrany polimerowe mogą być wytwarzane różnymi metodami. Najczęściej stosowanymi metodami są: spiekanie, rozciąganie, wytrawianie (bombardowanie filmu polimeru wiązką promieniowania), inwersja fazowa oraz powlekanie [94].

Pierwsze trzy metody pozwalają jedynie na uzyskanie membran mikroporowatych. Technika powlekania stosowana jest do uzyskiwania gęstych membran, podczas gdy przy zastosowaniu inwersji fazowej możliwe jest uzyskanie zarówno struktur otwartych jak i zamkniętych. Obecnie większość powszechnie stosowanych membran uzyskiwana jest metodą inwersji fazowej.

Koncepcję procesu inwersji fazowej opracował Kesting [95]. Inwersja fazowa jest to proces w którym roztwór polimeru (w którym rozpuszczalnik stanowi fazę ciągłą) przechodzi, w sposób kontrolowany, w spęcnioną, trójwymiarową, wielocząsteczkową sieć lub żel (w którym polimer stanowi fazę ciągłą). Przez kontrolowanie przejścia z fazy ciekłej do stałej możliwe jest otrzymywanie zarówno porowatych jak i nieporowatych materiałów.

Tabela 3. Przemysłowe membranowe procesy rozdzielania [92]

PROCES	RODZAJ MEMBRANY	SIŁA NAPĘDOWA	MECHANIZM ROZDZIAŁU	ZAKRES ZASTOSOWAŃ
MIKROFIL- TRACJA	Symetryczne, mi- kroporowate mem- brany; ϕ porów 0.1-10 μm	Różnica ciśnień 0.01-0.1 MPa	sitowy	Klarowanie roztworów
ULTRAFIL- TRACJA	Asymetryczne, mi- kroporowate mem- brany; ϕ porów 1-10 μm	Różnica ciśnień 0.05-0.5 (1) MPa	sitowy i dyfuzyj- ny	Rozdział roz- tworów makro- cząsteczek i koloidów
ODWRÓCONA OSMOZA	Membrany asymet- ryczne	Różnica ciśnień 2-10 MPa	dyfuzyjny	Rozdział soli i mikrocza- stek z roztwo- rów
DIALIZA	Symetryczne, mi- kroporowate mem- brany, ϕ porów 0.1-10 μm	Różnica stężeń	dyfuzyjny	Usuwanie soli mikrocza- stek z roztwo- rów
ELEKTRO- DIALIZA	Membrany jonowy- mienne	Różnica potencja- łu elek- trycznego	oddziały- wania elektro- statyczne	Usuwanie jo- nów z roztwo- rów
DIALIZA DONNANA	Membrany jonowy- mienne	Różnica stężeń	dyfuzyjny	Oczyszczanie roztworów, od- zysk składni- ków
PIEZO- DIALIZA	Mozaikowe mem- brany jonowy- mienne	Różnica ciśnień	dyfuzyjny	Odsalanie elektrolitów
PERWAPO- RACJA	Membrany niepo- rowate	Różnica aktywnoś- ci termo- dynam. i ciśnień	dyfuzyjny z przemia- ną fazową I rodzaju	Rozdział mie- szanin ciek- łych
DESTYLA- CJA MEM- BRANOWA	Membrany porowa- te liofobowe	Różnica prężności par	dyfuzyjny	Rozdział mie- szanin ciek- łych
ROZDZIAŁ GAZÓW	Membrany jedno- rodne lub poro- wate	Różnica ciśnień i stężeń	rozpusz- czalność, dyfuzja	Rozdzielanie mieszanin ga- zowych

Ze względu na różne sposoby prowadzenia inwersji zol-żel można wyróżniać cztery metody postępowania [96]:

- 1 - nierozpuszczalnik, powodujący wytrącanie żelu, wprowadzany jest do roztworu błonotwórczego (r-r polimeru) w postaci pary. Otrzymuje się w ten sposób membrany o dużych porach i małej ich asymetrii;
- 2 - roztwór błonotwórczy zawiera lotny rozpuszczalnik oraz słaby wytrącalnik. Po wylaniu roztworu usuwa się z niego bardziej lotny rozpuszczalnik. Powoduje to wytrącanie żelu na skutek wzbogacania się roztworu w nierozpuszczalnik. W uzyskanych membranach pory nie wykazują asymetrii;
- 3 - do roztworu polielektrolitu wprowadza się przeciwny powodujące separację faz. Otrzymane membrany jonotropowe charakteryzują się prawie monodispersyjnym rozkładem wielkości porów oraz brakiem ich asymetrii;
- 4 - roztwór polimeru wylewany jest w postaci filmu i bezpośrednio po tym (lub po krótkim czasie odparowania) wprowadzany do kąpieli koagulacyjnej. Kąpiel koagulacyjną stanowi nierozpuszczalnik, mieszający się z rozpuszczalnikiem i jest nim najczęściej woda. Jest to najczęściej stosowana metoda do wytwarzania membran metodą inwersji fazowej.

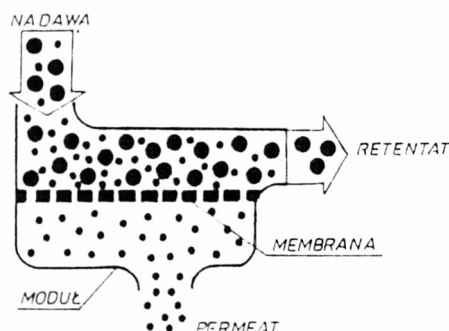
Istnieją duże możliwości wpływania na strukturę i właściwości uzyskiwanych membran przez zmiany temperatury i składu roztworu błonotwórczego, czasu odparowania oraz składu i temperatury łaźni koagulacyjnej.

5.1. Ultrafiltracja.

Termin ultrafiltracja został po raz pierwszy wprowadzony przez Bechholda w 1907 r. dla opisanego procesu filtracji cząsteczek tak małych, że mogą być widoczne tylko przez "ultramikroskop". W latach 1927-30 Elford, Zsigmondy i Carius opracowali serię membran syntetycznych i zastosowali je do separacji małych cząsteczek o średnicy $< 1 \mu\text{m}$. W roku 1960, gdy Loeb i Sourirajan [97] wynaleźli nowy typ asymetrycznej membrany z octanu celulozy, ultrafiltracja została uznana za nową, efektywną metodę separacji w przemyśle spożywczym, chemicznym i farmaceu-

tycznym, jak też w oczyszczaniu wody i ścieków.

Na rys.12 przedstawiono schematycznie mechanizm separacji przy zastosowaniu membran ultrafiltracyjnych.



Rys.12. Schemat mechanizmu separacji w procesie ultrafiltracji [98]

Rozdział mieszanin cząsteczek o różnych wielkościach i kształtach jest efektem działania ciśnienia transmembranowego – jako siły napędowej oraz specjalnej struktury bariery. Obecnie termin "ultrafiltracja" stosowany jest dla określenia separacji cząsteczek o średnicy poniżej granicy rozdzielczości mikroskopu optycznego aż do cząsteczek o masie cząsteczkowej 2000–5000 D [99].

Stosuje się dwa sposoby określania zakresu procesu ultrafiltracji:

- biorąc pod uwagę wymiar cząsteczek – membrany UF zatrzymują cząstki o wymiarach $(10 - 200) \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ($0.001 - 0.02 \mu\text{m}$),
- biorąc pod uwagę masę cząsteczkową – membrany UF zatrzymują cząsteczki o masie cząsteczkowej 1000 – 1000000 D.

Oba te zakresy obejmują naturalne polimery typu białek, skrobi, enzymów oraz dyspersje koloidalne $(10 - 1000) \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Ciśnienia stosowane w procesie ultrafiltracji zwykle nie przekraczają 1 MPa, ponieważ ciśnienie osmotyczne roztworów makrocząsteczek jest małe i praktycznie może być pomijane.

Ultrafiltracja jest procesem separacyjnym, który może być prowadzony w temperaturze otoczenia i nie powoduje zmiany właściwości fizycznych i chemicznych filtrowanych mediów. Pro-

wadzenie tego procesu nie wymaga dawkowania innych reagentów. Energia jest zużywana na utrzymanie wymaganego ciśnienia roboczego oraz na utrzymanie odpowiedniej prędkości przepływu cieczy nad membraną. Stosując ultrafiltrację, można jednocześnie usuwać i zataczać substancje koloidalne oraz makrocząsteczki. Ze względu na dostępność membran o różnych rozmiarach porów ultrafiltracja może być również stosowana w procesie makromolekularnego frakcjonowania.

5.1.1. Membrany ultrafiltracyjne.

Membrany stosowane w ultrafiltracji powinny charakteryzować się wysoką wydajnością hydrauliczną, dobrymi zdolnościami separacyjnymi oraz odpornością na działanie czynników mechanicznych, chemicznych i termicznych - co gwarantuje stabilność przepływu i długą żywotność membran. Wymóg wysokiej wydajności hydraulicznej jest spełniony przez zastosowanie asymetrycznych membran opracowanych przez Loeba i Sourirajana. Membrany te mają cienką, gęstą skórkę o grubości 0.1 - 1 μm osadzoną na silnie porowatej warstwie podtrzymującej.

Asymetryczne membrany ultrafiltracyjne wykonywane są z wielu polimerów w procesie inwersji faz [93]. W tym procesie 10-20 % roztwór polimeru, rozpuszczonego w mieszającym się z wodą rozpuszczalniku, jest formowany na gładkiej powierzchni, gdzie odparowywana jest część rozpuszczalnika, po czym film polimeru jest strącany w łaźni wodnej. Głównym kryterium wyboru polimeru jest jego mechaniczna, chemiczna oraz termiczna stabilność. W praktyce najczęściej stosowanymi polimerami do wytwarzania membran ultrafiltracyjnych są: octany celulozy, aromatyczne poliamidy, polisulfon, poli(chlorek winylu) poliwęglan, kopolimery poliakrylonitrylu i poli(chlorku winylu). Charakterystykę wybranych polimerów przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Charakterystyka wybranych polimerów stosowanych do wytwarzania membran ultrafiltracyjnych [100]

Polimer	Uzyskiwane cut-off membran	pH pracy	Max temp. °C	Odporność na chlor	Odporność na rozp. organ.
Octan celulozy	1000- 50000	3.5-7	35	+	-
Polisulfon	5000- 50000	0-14	100	+	+/-
Aromat. poliamidy	1000- 50000	2-12	80	-	+/-
PAN-PVC ko-polimer	30000-100000	2-12	50	+/-	+/-

+ dobre; +/- słabe; - złe

Polisulfon (PSF) jest jednym z najodpowiedniejszych polimerów do wytwarzania membran ultrafiltracyjnych. Wykazuje on znaczną odporność na działanie czynników mechanicznych, chemicznych i biologicznych.

Membrany wytwarzane z PSF są hydrofobowe i mają charakter niejonowy. Wykazano jednak [101], że dla pH > 3.5 obserwuje się wzrost ujemnego ładunku membran, prawdopodobnie na skutek sorpcji jonów OH⁻ lub Cl⁻. Poniżej tej wartości pH membrana nie ma ładunku elektrycznego lub posiada słaby ładunek dodatni.

5.2. Zjawiska towarzyszące filtracji membranowej.

Podczas pracy układu przepuszczalność hydrauliczna membran ulega obniżeniu nawet o 75-90% [102]. Efekt ten wywołany jest przez:

- zmianę właściwości membrany,
- polaryzację stężeniową,
- fouling.

5.2.1. Zmiana właściwości membrany.

Przy technikach membranowych należących do grupy procesów ciśnieniowych w początkowej fazie pracy membrany może występować zjawisko "ubijania" membrany powodujące wzrost

oporów hydraulicznych. Zmiany właściwości fizycznych lub chemicznych materiału membranowego następują pod wpływem czynników zewnętrznych - pH, temperatury oraz oddziaływań między materiałem membrany a filtrowanym medium [103,104].

5.2.2. Polaryzacja stężeniowa.

Zjawisko polaryzacji stężeniowej polega na tworzeniu się w bezpośrednim sąsiedztwie membrany warstwy granicznej roztworu o stężeniu przewyższającym średnie stężenie roztworu. Wytworzony gradient stężenia powoduje dyfuzję substancji zatrzymywanej w kierunku odwrotnym do kierunku transportu masy przez membranę [105].

Polaryzacja stężeniowa powoduje [105-109]:

- wzrost stężenia substancji filtrowanej przy powierzchni membrany, co może przyczyniać się do zmiany właściwości membrany na skutek oddziaływania między materiałem membrany a substancją filtrowaną,
- wzrost ciśnienia osmotycznego roztworu powodujący spadek prędkości filtracji,
- wytrącanie się na powierzchni membrany trudnorozpuszczalnych soli i tworzenie kamienia,
- powstawanie warstwy żelowej przy powierzchni membrany, która to tworzy membranę dynamiczną.

Zjawisko polaryzacji stężeniowej, nazywane też zewnętrznym zatrutowaniem membrany, uważane jest za zjawisko odwracalne któremu można przeciwdziałać:

- zmieniając parametry prowadzenia procesu, a więc
 - @ zmniejszając ciśnienie transmembranowe,
 - @ zmniejszając stężenie substancji filtrowanej,
- metodami fizycznymi, a w tym
 - @ wymuszając przepływ turbulentny w układzie dynamicznym lub przez szybkie mieszanie w układzie statycznym [110],
 - @ wprowadzając elementy zaburzające profile przepływu [110,111]
 - @ wprowadzając elementy ścierające tworzące się warstewki [112]
 - @ stosując pulsacyjne prądy elektryczne [113].

- metodami chemicznymi, w tym zwłaszcza
 - @ modyfikując właściwości membrany np: powlekając jej powierzchnię warstwą substancji powierzchniowo-czynnej [114] lub polimerem o charakterze hydrofilowym [115].

5.2.3. Fouling.

Zgodnie z definicją opracowaną przez Europejskie Towarzystwo Membranowe [116] "fouling" to zjawisko polegające na odkładaniu się substancji na powierzchni membrany i/lub w jej porach prowadzące do zmiany jej właściwości.

Zjawisko to oddziałuje negatywnie zarówno na efekt ilościowy jak i jakościowy filtracji.

Na skutek odkładania się substancji na powierzchni membrany i w jej porach następuje zmniejszenie średnicy porów, prowadzące nawet do ich całkowitego zablokowania [117], czego konsekwencją jest bardzo znaczny wzrost oporów hydraulicznych membrany.

Fouling jest często związany z nieodwracalną adsorpcją makrocząstek warstwy żelowej tworzącej się w wyniku polaryzacji stężeniowej.

Zjawisko to powoduje ograniczenie zastosowania technik membranowych. Dodatkowo membrany wymagają czyszczenia przy użyciu czynników chemicznych co podwyższa koszt procesu oraz może powodować uszkodzenie materiału membrany.

Na zjawisko foulingu wpływają:

- oddziaływania między substancją filtrowaną a membraną,

Mogą one mieć charakter chemiczny lub fizyko-chemiczny. Oddziaływania chemiczne mają np. miejsce w przypadku hydrolizy octanu celulozy [93].

Oddziaływania fizyko-chemiczne wynikają z różnic w składzie elektronów w atomach lub cząsteczkach w układzie substancja-membrana. Umożliwia to tworzenie wiązań typu jon-jon, jon-dipol lub dipol-dipol [118].

Hopfenberg i in. [119] stosując membrany ultrafiltracyjne z octanu celulozy stwierdzili, że na zakres zjawiska blokowania ma wpływ charakter jonowy, aktywność

powierzchni substancji filtrowanej oraz ładunek powierzchniowy membrany.

- właściwości membrany,

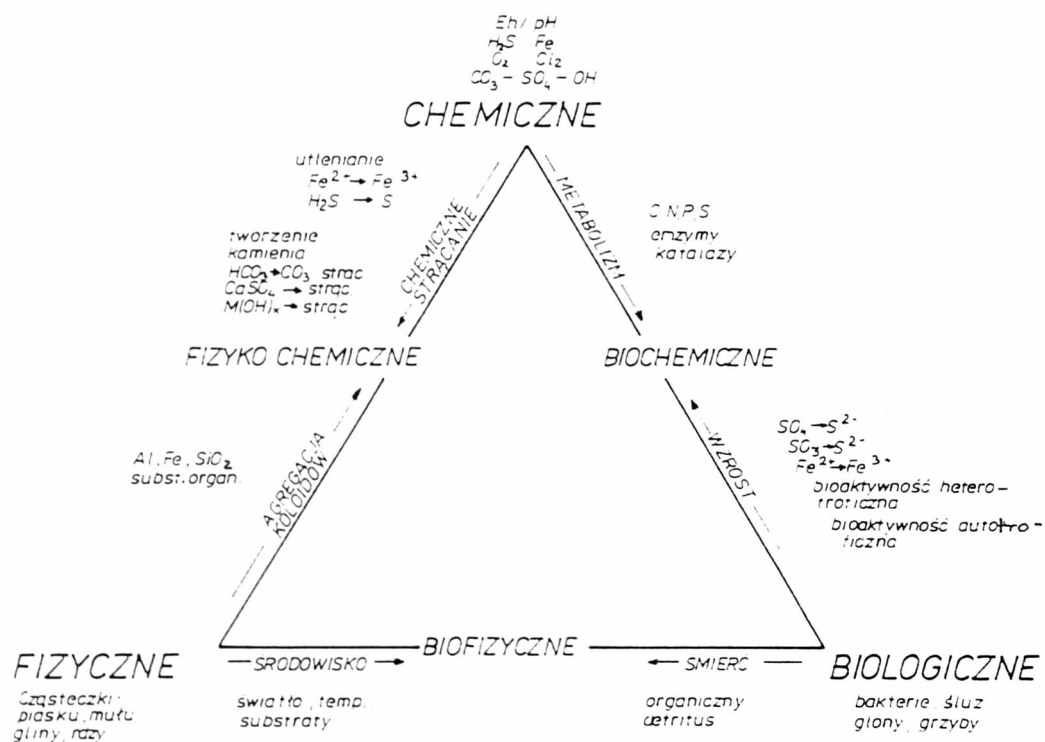
Membrany wytwarzane tą samą techniką lecz przy różnych parametrach formowania oraz z różnych materiałów różnią się min.: wielkością porów, ich kształtem oraz grubością skórki. W zależności od struktury membrany zmieniają się: napięcie powierzchniowe, ładunek i potencjał powierzchniowy - czynniki wpływające w istotny sposób na "fouling" membrany [119]. Lee [120] opisując membrany z polisulfonu, poliamidu i octanu celulozy stwierdził, że posiadają one różną polarność, a zatem różną podatność na blokowanie.

- warunki i skład środowiska (pH, Eh, temperatura, zawartość soli, obecność żywych organizmów i in.).

Obecność soli ma istotny wpływ na rozpuszczalność różnych substancji w wodzie, na wzrost ciśnienia osmotycznego oraz na rozwój organizmów żywych. Dzieląc czynniki zatruwające na fizyczne, chemiczne i biologiczne oraz przyjmując, że na relacje między tymi czynnikami wpływają:

- temperatura,
- światło,
- relacja substrat/środowisko,
- relacja enzym/katalizator,
- substancje polarne,
- zmiany pH i Eh,
- zjawisko koncentracja/strącanie,
- zjawisko agregacja/flokulacja.

współodpowiedzialność poszczególnych elementów za zatruwanie membran można przedstawić w postaci diagramu (rys.13).



Rys.13. Oddziaływanie czynników biologicznych, fizycznych i chemicznych na zjawisko blokowania membran [121].

Zjawisko blokowania membrany można ograniczyć:

- zmieniając warunki prowadzenia procesu stosując metody ograniczające zjawisko polaryzacji stężeniowej,
- stosując wstępne przygotowanie roztworu filtrowanego: zmieniając jego siłę jonową [122] lub zakres pH [122], ogrzewając roztwór [123] dodając sole [123] lub czynniki zwiększające hydratację membran,
- zmieniając właściwości membran przez:
 - działanie małymi prądami [124,125]
 - chemiczną sorpcję substancji jonowych [126,127],
 - wiązanie enzymów na powierzchni membrany [128],
 - wprowadzenie do materiału membrany grup jonoczynnych o ładunku zgodnym z ładunkiem substancji filtrowanej [129-131].

Metoda polegająca na wprowadzaniu do membrany grup jonoczynnych może zapobiegać osadzaniu się na powierzchni membrany substancji filtrowanej, a także poprawić jej właściwości separacyjne i transportowe [132]. Stąd też metoda ta wydaje się najbardziej obiecująca, gdyż obok poprawy właściwości transportowych uzyskuje się lepszy efekt separacyjny.

5.3. Porowate membrany jonowymienne - membrany z ładunkiem elektrycznym.

Membrany obdarzone ładunkiem elektrycznym (charged membranes) mogą znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach ze względu na to, że przy zastosowaniu tego typu membran separacja zachodzi zarówno dzięki działaniu mechanizmu sitowego jak też dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym pomiędzy materiałem membrany a substancją filtrowaną. Membrany ultrafiltracyjne z ładunkiem są także interesujące z punktu widzenia ich zastosowania, gdyż cechują je 3 parametry, za pomocą których można regulować ich przydatność. Są to: znak i gęstość ładunku oraz wielkość porów.

Trochimczuk i in. [96] dla tego typu membran wprowadzili określenie porowate membrany jonowymienne i zdefiniowali je jako membrany, które posiadają pory o wielkości ponad $10 \cdot 10^{-10}$ m i zawierają grupy zdolne do dysocjacji elektrolitycznej w pełnym zakresie pH.

Stwierdzono, że zmiana właściwości membran przez wprowadzenie ładunku przyczynia się do podniesienia ich hydrofilowości [133], a tym samym znacznie poprawia efektywność prowadzenia procesów. Stąd też prowadzono wiele badań nad wprowadzaniem grup jonoczynnych zarówno do już gotowych membran jak też do polimerów w roztworach błonotwórczych.

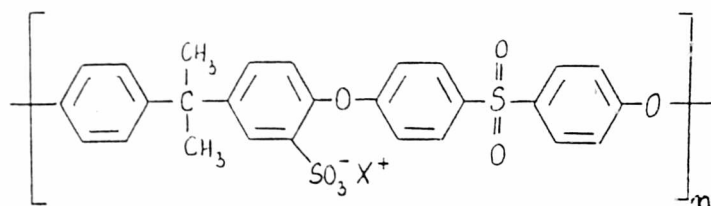
Szczepienie grup do już istniejących membran inicjowane było na ogół przez wyładowanie jarzeniowe [134], naświetlanie promieniami UV [133] lub przez inicjację wolnorodnikową [134]. Modyfikację membran przeprowadzano też przez chemiczne wiązanie makromolekuł do filmu membrany [135] lub też częściowo odwracalną adsorpcję czynnika modyfikującego z roztworu na powierzchni membrany [136]. Stwierdzono jednak, że modyfikacja che-

miczna gotowych membran powoduje częściowe blokowanie (przez czynnik modyfikujący) porów membrany i nawet jeśli błona jest mniej podatna na blokowanie, to na ogół jej przepuszczalność hydrauliczna po modyfikacji jest mniejsza niż obserwowana wcześniej.

Stąd też wydaje się, że najlepszą metodą jest modyfikacja polimeru jeszcze przed uformowaniem membrany.

Spośród wielu polimerów stosowanych do wytwarzania porowatych membran jonowymiennych szczególnym zainteresowaniem cieszą się pochodne polisulfonu. Wynika to z tego iż PSF jako polimer posiadający budowę aromatyczną, jest podatny na modyfikację chemiczną. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie membran o ładunku dodatnim lub ujemnym [137].

Jedną z metod uzyskiwania membran z ujemnie naładowanego PSF jest sulfonowanie tego polimeru. W wyniku tej reakcji uzyskuje się produkt o wzorze:



Zmieniając warunki prowadzenia procesu możliwe jest uzyskanie produktów o różnym stopniu zulfonowania: od 0.1 do 1 grupy SO_3H na jeden monomer polimeru.

Wprowadzenie grup sulfonowych do PSF powoduje [138]:

- podwyższenie temperatury zeszklenia polimeru nawet o 130°C (do ok. 580 K),
- wzrost właściwości hydrofilowych,
- spadek wytrzymałości mechanicznej uzyskiwanych membran.

Sulfonowany polisulfon (SPSF) bardzo dobrze rozpuszcza się w DMF i nadaje się do formowania membran ultrafiltracyjnych. Zmieniając parametry modyfikacji oraz warunki formowania membran istnieje możliwość wpływania na gęstość ładunku oraz wielkość porów.

Membrany ultrafiltracyjne z SPSF formowane są metodą inwersji fazowej przez [139]:

- formowanie błon bezpośrednio z roztworu SPSF,
- formowanie błon z mieszaniny roztworów SPSF i PSF (tzw. współwylewanie).

Czynnikiem żelującym jest na ogół woda.

Porowate membrany jonowymienne znajdują bardzo szerokie zastosowanie do separacji białek [140-142]. Stwierdzono [137] np., że membrany z sulfonowanego polisulfonu obdarzone ładunkiem ujemnym, posiadając nominalne cut-off ok. 10000, zatrzymywały aminokwasy o ciężarze cząsteczkowym 75-200.

Wykorzystuje się tu zależność ładunku cząsteczki białka od odczynu środowiska i zmiana ta jest specyficzna dla każdego z białek. Stąd też zmieniając pH roztworu można prowadzić rozdział mieszaniny tych substancji przy zastosowaniu porowatych membran jonowymiennych.

Membrany z ładunkiem znalazły też zastosowanie do usuwania barwników z roztworów [122].

5.4. Zastosowanie technik membranowych do oczyszczania wód.

W ostatnich latach coraz szersze zastosowanie w technologii wody znajdują procesy membranowe. Zastosowanie technik membranowych staje się atrakcyjne, gdyż pozwalają one na:

- 1- usuwanie szerokiej gamy zanieczyszczeń - od jonów do cząsteczek oraz bakterii i wirusów,
- 2- prowadzenie procesu bez dodatku innych reagentów, których część pozostając w wodzie powoduje jej wtórne zanieczyszczenie,
- 3- wyeliminowanie problemu osadów poprocesowych.
- 4- uzyskiwanie produktu o stałym składzie i niezminionej temperaturze,
- 5- ciągłe prowadzenie procesu i jego automatyzację,

Spośród technik membranowych najszerze zastosowanie znalazła odwrócona osmoza. Jednakże zastosowanie tego procesu powoduje usunięcie z wody wszystkich jonów (także wapnia i magnezu). Dodatkowymi wadami tego procesu są mała wydajność i ko-

nieczność stosowania wysokich ciśnień. W większości przypadków wody słodkie nie wymagają usuwania anionów i kationów nieorganicznych, a jedynie istnieje konieczność eliminowania domieszek organicznych. Ultrafiltracja spełnia powyższe warunki i może być z powodzeniem stosowana do oczyszczania wody.

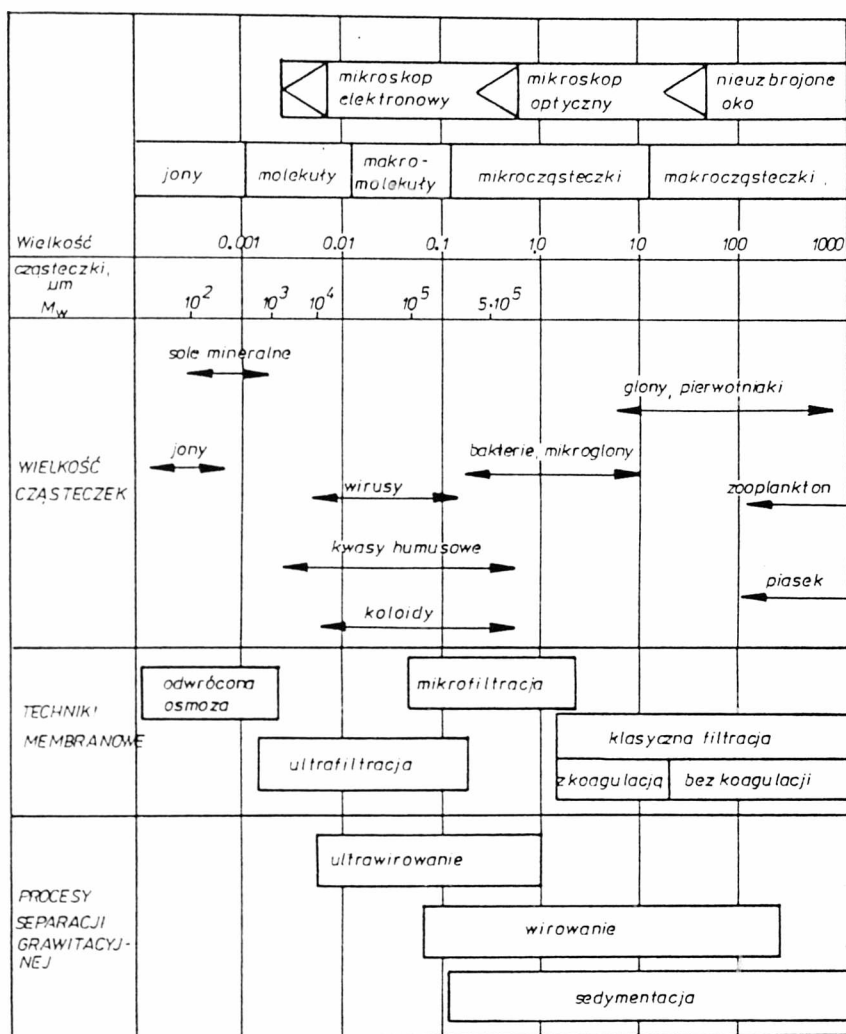
W literaturze opisano kilka przypadków [144-147,150-157] zastosowania technik membranowych do usuwania barwnych zanieczyszczeń z wody. Najczęściej stosowano odwróconą osmozę, która to jako proces samodzielny [144-146] lub w połączeniu z innymi procesami, np. ze strącaniem wapnem [147] lub koagulacją glinem [148], pozwalała na ponad 80% obniżenie stężenia OWO.

W ostatnim czasie zainteresowano się także możliwością zastosowania ultrafiltracji membranowej (UF) do usuwania naturalnych substancji organicznych z wód. Zastosowanie membran z polisulfonu, poliakrylonitrylu lub regenerowanego octanu celulozy [81,149] pozwoliło na obniżenie stężenia substancji humusowych o ok. 40%.

Na podstawie przedstawionych zakresów stosowalności poszczególnych procesów separacyjnych (rys.14) można wnioskować, że ultrafiltracja jest procesem bardzo dobrze nadającym się do usuwania kwasów humusowych z wody. Wydaje się nawet, że jej zastosowanie jest bardziej uzasadnione niż stosowanie koagulacji, której optymalny zakres stosowalności leży w zakresie substancji o większych rozmiarach i masach cząsteczkowych.

5.5. Zastosowanie ultrafiltracji membranowej do usuwania substancji humusowych z wody.

Pomimo zachęcających możliwości, w literaturze spotyka się mało prac poświęconych zastosowaniu ultrafiltracji do usuwania kwasów humusowych z wody, a podawane przez autorów rezultaty są bardzo rozbieżne. Arora i Michalczyk [150] uzyskali 92% usunięcie OWO w procesie ultrafiltracji wody podziemnej, gdy Anselme i Charles [150] donoszą o jedynie 5-27% obniżeniu stężenia OWO wody powierzchniowej. Głównym powodem takiej rozbieżności wyników jest różnorodność stosowanych membran.



Rys.14. Procesy separacyjne stosowane w technologii wody oraz zakresy wielkości cząsteczek występujących w wodach [143].

Taylor i in. [151] porównując właściwości membran ultrafiltracyjnych o cut-off w zakresie 2000-40000 uzyskali 57% obniżenie stężenia rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) przez membrany o najmniejszych porach i tylko 5% obniżenie tego parametru przez membrany o największym cut-off.

Schnoor i in. [152] stwierdzili, że 90% RWO w rzece Iowa posiada masę cząsteczkową <3000, podczas gdy Laine i in. [153] zaobserwowali, że ok. 60% RWO jeziora Decatur ma masę cząsteczkową <1350.

Zastosowanie membran ultrafiltracyjnych pozwalało na uzyskanie wody o mętności $<0.05 \text{ntu}$ [154]. Dodatkowo bardzo wysoki był stopień usunięcia bakterii coli i innych bakterii heterotroficznych. Można zakładać prawie całkowite usunięcie bakterii patogennych, gdyż komórki bakteryjne mają znacznie większe rozmiary ($1-2 \mu\text{m}$) [150] niż pory membrany. Nie było natomiast możliwe usunięcie znacznie mniejszych ($0.02-0.3 \mu\text{m}$) wirusów.

Lainé i in. [153] badając możliwości zastosowania ultrafiltracji do oczyszczania wód zanieczyszczonych substancjami organicznymi stwierdzili, że użyte membrany z polisulfonu i regenerowanej celulozy, pozwalały na ponad 96-procentowe usunięcie cząsteczek wywołujących mętność wody, lecz zatrzymywały jedynie 40% naturalnych substancji organicznych o $M_v = 5000-100000$. Jednocześnie obserwowano bardzo znaczny spadek przepuszczalności na skutek odkładania się na powierzchni membrany "placka" oraz występowania zjawiska polaryzacji stężeniowej. Obserwowano także silny transport wsteczny od membrany. Wiesner i in. [155], badając wpływ substancji humusowych na fouling membran ultrafiltracyjnych stwierdzili, że:

- pomimo występowania intensywnego transportu wstecznego wywołanego dyfuzją, bardzo małe cząsteczki penetrując w głąb membran powodują nieodwracalne ich blokowanie,
- cząsteczki o wielkości ponad $3 \mu\text{m}$ nie akumulują się na powierzchni membran i nie mają udziału w ograniczaniu przepuszczalności,
- cząsteczki o średnicy $0.1-1 \mu\text{m}$ są preferencyjnie odkładane na powierzchni membrany,
- spośród cząsteczek odłożonych w "placku" na membranie większe cząsteczki mają mniejszy udział w foulingu niż mniejsze,
- cząsteczki z ładunkiem są rzadziej odkładane na powierzchni membrany, zaś gdy zostaną związane w "placku" mogą powodować wzrost jego porowatości, w porównaniu z porowatością "placka" składającego się z nienaładowanych cząsteczek o takiej samej wielkości.

Mallavialle i in. [12] stwierdzili, że osad na membranie

składa się w większości z substancji nieorganicznych (40-70%), których głównym składnikiem są iły. Substancje organiczne, obecne w wodzie, działają na materiał nieorganiczny jak cement, powodując powstawanie "placka" na powierzchni membrany.

Autorzy ci zaobserwowali, że 10-20% osadu na membranie stanowi węgiel, a 90% tego pierwiastka jest pochodzenia organicznego. Organiczny "placek" składa się w ok. 50% z węglowodanów ($M_v > 5000$) i w 25% z białek i substancji poliaromatycznych. W "placku" na membranie obserwowano znaczne zagęszczenie białek i polifenoli (w porównaniu ze stężeniem w wodzie), powodowane prawdopodobnie zjawiskiem adsorpcji na skórcie membrany i w masie "placka". Węglowodany mają mniejsze powinowactwo adsorpcyjne do materiału polimeru, jednak przy ich wyższym stężeniu istotnie wpływają na blokowanie membrany.

Stwierdzono też [156], że wiązanie jonów Ca przez grupy funkcyjne substancji humusowych, powoduje wzrost hydrofobowości tych substancji, a tym samym przyczynia się do ich większej podatności na sorpcję na powierzchni membrany.

Lahoussine-Turcaud i in. [157] badając możliwości ograniczenia blokowania membran ultrafiltracyjnych przez substancje humusowe wykazali, że zastosowanie koagulacji jako procesu wstępnego nie przyczynia się w istotny sposób do osłabienia tego niekorzystnego zjawiska. Wynika to z tego, że w procesie koagulacji solami Al lub Fe usuwane są substancje o znacznie wyższych masach cząsteczkowych, niż te które powodują blokowanie membran. Zastosowanie ozonowania, jako procesu poprzedzającego koagulację, może powodować powstawanie bardziej polarnych cząsteczek organicznych, które będą lepiej usuwane podczas flokulacji.

Samer i in. [150] analizując możliwości podwyższenia sprawności ultrafiltracyjnego oczyszczania wody z domieszek organicznych, przy użyciu membran z regenerowanej celulozy o cut-off 100000, stwierdzili, że połączenie tego procesu z sorpcją na pylistym węglu aktywnym (PWA) pozwala na ok. 55% obniżenie wartości absorbancji odpowiadającej długości fali 254 nm i ok. 45% zmniejszenie stężenia OWO. Dawkowanie do filtrowanego

medium PWA nie przyspieszało spadku strumienia permeatu i pozwalało na uzyskanie przepuszczalności ok. $24 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{dMPa}$.

Lainé i in. [153] stwierdzili ponadto, że zastosowanie membran silniej hydrofilowych ograniczało akumulację materiału na granicy roztwór-membrana i wydłużało cykl pracy membrany.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Cel i zakres pracy

Jak wykazano w przeglądzie literaturowym procesy membranowe mogą być przydatne do oczyszczania wód z substancji organicznych, w tym także związków humusowych. Uzyskanie wysokich skuteczności separacji wymaga jednak zastosowania membran o specjalnych właściwościach, takich jak: wysoka hydrofilowość, ujemny ładunek elektryczny przy równocześnie dużej porowatości materiału filtracyjnego. Te warunki spełniają ultrafiltracyjne membrany wytwarzane z sulfonowanego polisulfonu.

Celem części eksperymentalnej pracy było sprawdzenie przydatności porowatych membran jonowymiennych uformowanych z sulfonowanego polisulfonu do oczyszczania wody z zawartych w niej kwasów humusowych, związków metali oraz fenoli i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Dysponując kilkoma rodzajami membran z SPSF w pierwszej fazie badań przeanalizowano ich cechy fizyko-chemiczne, a następnie przebadano właściwości hydrauliczne. Pozwoliło to na dokonanie wyboru membran rokujących uzyskanie najwyższych skuteczności separacji przy korzystnych właściwościach transportowych. Tak wyselekcjonowane membrany użyto w dalszych, szczegółowych badaniach procesu oczyszczania wody.

Szczegółowy program badań obejmował:

- analizę struktury i właściwości membran wykonanych z SPSF,
- zbadanie właściwości transportowych 5 typów membran w stosunku do wody destylowanej,
- wstępną ocenę właściwości membran w odniesieniu do wodnych roztworów kwasów humusowych,
- wybór do dalszych badań membran o najkorzystniejszych właściwościach separacyjno-transportowych,
- określenie wpływu stężenia substancji humusowych, odczynu i wartości ciśnienia transmembranowego na przebieg procesu ultrafiltracji,
- zbadanie możliwości usuwania przez testowane membrany jonów wybranych metali oraz określenie wpływu współwystępowania

tych jonów z substancjami humusowymi na zmianę właściwości transportowych oraz skuteczność usuwania metali i substancji humusowych z wody,

- zbadanie możliwości zatrzymywania przez membrany fenolu i antracenu oraz określenie możliwości współusuwania tych substancji w procesie ultrafiltracji, w przypadku ich współwystępowania z substancjami humusowymi.

W celu uzyskania jednoznacznych zależności w badaniach posługiwano się modelowymi roztworami uzyskiwanymi przez rozcieńczenie w wodzie destylowanej ściśle określonych ilości substancji o znanym składzie chemicznym. Stężenia tych substancji w wodzie dobierano kierując się przeciętnymi zakresami stężeń w jakich występują one w wodach naturalnych.

6. Materiały i metody badawcze.

6.1. Otrzymywanie sulfonowanego polisulfonu (SPSF).

Do badań użyto membran ultrafiltracyjnych z sulfonowanego polisulfonu uformowanych w Instytucie Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych PWr.

Sulfonowaniu poddano polisulfon typu UDEL P1700 (Union Carbide) o masie cząsteczkowej 35400 działając na jego roztwór w 1,2-dichloroetanie kwasem chlorosulfonowym. Stosunek molowy kwasu chlorosulfonowego do polisulfonu wynosił 1:1. Po reakcji sulfonowania prowadzono hydrolizę metanolem roztworem sodu wyodrębniając produkt w postaci soli sodowej. Uzyskany produkt po strąceniu był rozpuszczany w dimetyloformamidzie.

6.2. Formowanie membran.

Membrany z uzyskanego SPSFu formowano metodą inwersji fazowej:

- bezpośrednio z SPSF z jego 15, 20 i 25% roztworów w DMF (membrany odpowiednio 1S 15, 1S 20 i 1S 25),
- przez współwylewanie 20% roztworu będącego mieszaniną roztworu SPSF i PSF, przy czym zmieniano udział w mieszaninie SPSF
 - 30% SPSF - membrany 1S⁶20
 - 50% SPSF - membrany 1S¹⁰20.

Roztwory wylewane były na płytkę szklaną i przy pomocy aplikatora o szczelinie 200 μm formowano z nich błonkę, którą bez odparowania zanurzano wraz z płytką w łaźni wodnej, gdzie zachodziło żelowanie roztworu.

6.3. Roztwory badawcze i metody ich analizy.

Przedmiotem badań były roztwory modelowe kwasów humusowych (Aldrich SH) w wodzie destylowanej. Roztwór wyjściowy kwasów o stężeniu 1mg/ml był przed dodaniem do wody filtrowany przez twarde sączi bibułowe.

Korektę odczynu wykonywano przy zastosowaniu 0.1 n HCl lub 0.1 n NaOH.

Stężenie substancji humusowych w roztworach określano wykorzystując liniową zależność między stężeniem tych związków a wartością absorbancji odpowiadającej długości fali 254 nm. Wartość absorbancji oznaczano przy użyciu spektrofotometru Specord M40 (Carl Zeiss Jena) i zastosowaniu kuwet kwarcowych o grubości 10 mm.

W celu określenia możliwości współusuwania jonów metali w procesie ultrafiltracji kwasów humusowych do przygotowanych roztworów tych substancji dodawano roztwory FeSO_4 , MnCl_2 , $\text{Cu(NO}_3)_2$ i ZnCl_2 .

Stężenie Fe i Mn w próbkach oznaczano kolorymetrycznie zgodnie z metodą podaną przez Hermanowicza [158] mierząc wartość ich absorbancji odpowiadającą długości fali odpowiednio 480 i 525 nm stosując kuwety szklane o grubości 30 mm.

Stężenie miedzi i cynku oznaczano metodą absorpcji atomowej na spektrofotometrze absorpcji atomowej AAS-1 (Carl Zeiss Jena).

Stężenie fenolu w próbkach oznaczano metodą kolorymetryczną z 4-aminoantypiryną (zgodnie z PN-72/C-04602) mierząc absorbancję powstałych barwnych kompleksów odpowiadającą długości fali 500 nm.

Obecny w wodzie antracen ekstrahowano cykloheksanem, następnie rozpuszczalnik oddestylowywano i próbkę suszono. Uzyskany antracen rozpuszczano w metanolu i oznaczano zawartość tej substancji przy wykorzystaniu HPLC z pompą HPP 5001 mierząc inten-

sywność sygnału przy długości fali 254 nm. Sprawność procesu ekstrakcji wynosiła ok. 57 %.

6.4. Charakterystyka użytych substancji humusowych stosowanych w roztworach modelowych.

6.4.1. Analiza elementarna.

Wyniki analizy elementarnej zastosowanych kwasów humusowych wykonane wg [159] oraz analizy materiałów stosowanych przez innych badaczy [6,160,161] zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Analizy elementarne badanych kwasów humusowych (Aldrich SH) oraz dane uzyskane dla innych materiałów.

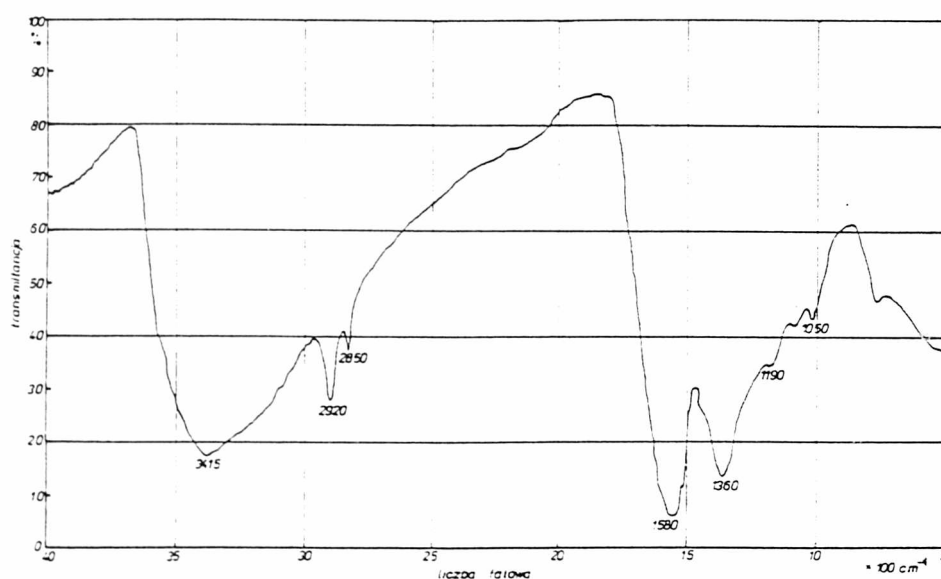
Próba	Zawartość, %				
	C	H	N	S	O
Aldrich SH	41.11	3.72	0.61	0.71	53.55
Bank's Lake water [160]	47.34	5.25	1.92	-	45.49
Suwannee river FA [161]	51.23	4.07	0.76	0.44	43.15
Suwannee river HA [161]	50.71	3.46	1.11	0.61	44.46
Kwas huminowe (średnio)[6]	52-62	3-5.5	3.5-5	0.4-1.1	30-33
Kwasy fulwowe (średnio)[6]	44-49	3.5-5	2-4	-	44-49

Porównując skład chemiczny użytych do badań kwasów humusowych z danymi literaturowymi opisującymi wcześniej stosowane materiały, można zauważyć iż kwasy te miały charakter zbliżony do kwasów fulwowych, charakteryzujących się niższą zawartością węgla oraz wyższą zawartością tlenu. Stosunkowo wysoka zawartość siarki czyni ich skład podobnym do składu kwasów huminowych osadów dennych [161].

6.4.2. Analiza widma stosowanych kwasów humusowych w zakresie IR.

Na rys.15 przedstawiono widmo w zakresie IR stosowanych kwasów humusowych (Aldrich SH). Widmo to uzyskano przy pomocy spektrofotometru IR SPECORD M-80. Porównanie uzyskanego spektrum z

wynikami uzyskanymi przez innych badaczy [160,161] wykazuje brak w nim szerokiego pasma w zakresie liczb falowych ok. 1720 cm^{-1} charakterystycznego dla materiału humusowego pochodzenia glebowego i wynikającego z obecności drgań deformacyjnych wiązania $\text{C}=\text{O}$ grupy COOH .



Rys.15. Przeglądowe widmo w IR kwasów humusowych Aldrich SH ($\text{SH/KBr} = 1/200$).

Uzyskane widmo charakteryzuje się bardzo intensywnym, szerokim pasmem w zakresie liczb falowych ok. 3415 cm^{-1} , które to pasmo należy przypisać drganiom rozciągającym wiązania $\text{O}-\text{H}$. Intensywności pasm w tym zakresie są większe dla kwasów huminowych niż dla fulwowych. Pasma w zakresie liczb falowych 2920 cm^{-1} można przypisać drganiom rozciągającym alifatycznych wiązań $\text{C}-\text{H}$ i jest ono typowe dla kwasów humusowych pochodzenia glebowego. Obecność intensywnego pasma przy liczbie falowej ok. 1580 cm^{-1} wynika z występowania oscylacji aromatycznych wiązań $\text{C}=\text{C}$ i COO^- oraz wiązań $\text{C}=\text{O}$ grup amidowych. Pasma w tym zakresie są typowe dla substancji humusowych pochodzenia glebowego, zaś ich intensywność dla materiału pochodzącego z wody jest stosunkowo słaba. Obecność pików przy liczbie falowej 1360 cm^{-1} wynika z występowania drgań deformacyjnych wiązań $\text{O}-\text{H}$ i drgań rozciągających wiązań $\text{C}-\text{O}$ fenoli, oscylacji grup COO^- oraz drgań

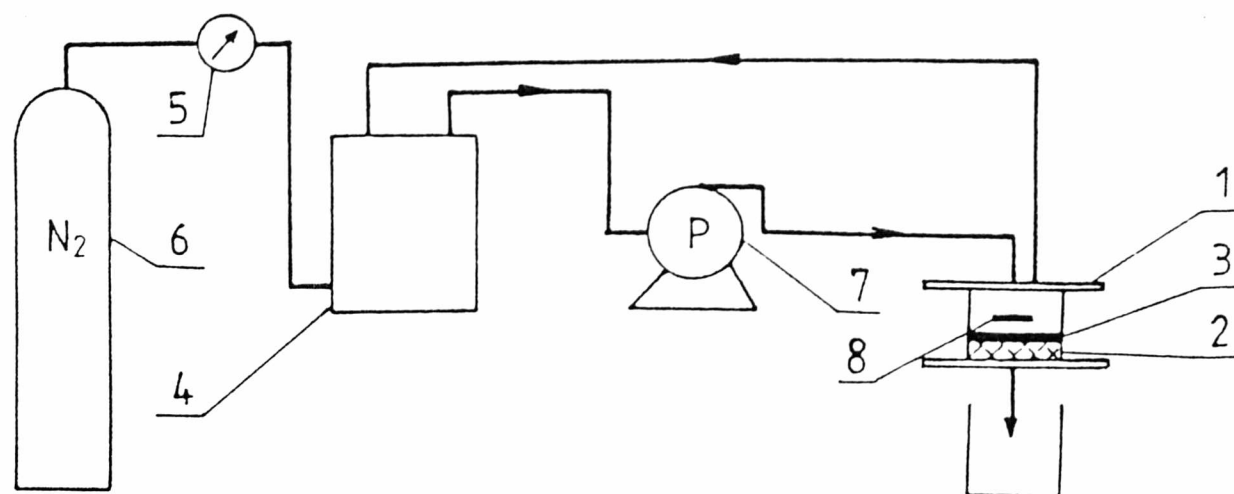
deformacyjnych wiązań C-H grup $-\text{CH}_3$, zaś słaby pik przy liczbie falowej 1200 cm^{-1} można przypisać obecności drgań rozciągających C-O i deformacyjnych O-H grupy COOH. Stosunkowo słabe pasmo przy liczbie falowej 1050 cm^{-1} , typowe dla substancji humusowych pochodzenia glebowego wynika z obecności drgań deformacyjnych wiązań C-O i O-H polisaharydów. Słabe pasma obserwowane w zakresie liczb falowych $<900\text{ cm}^{-1}$ wynikają m.in. z obecności pozapłaszczynowych drgań deformacyjnych aromatycznych wiązań C-H oraz oscylacji alifatycznych łańcuchów $-\text{CH}_2-$.

6.5. Metodyka badania przepuszczalności i zdolności separacyjnych membran.

Do pomiaru właściwości separacyjno-transportowych membran stosowano aparaturę pracującą w układzie dynamicznym, której schemat przedstawiono na rys.16. Jej elementy stanowiły: moduł (1), w którym na spieku z PVC (2) umieszczony był krążek membrany o średnicy 50 mm (3), zbiornik ciśnieniowy (4) połączony przez manostat (5) z butlą ze sprężonym azotem (6) oraz pompa perystaltyczna (7) powodująca cyrkulację cieczy pomiędzy zbiornikiem a modulem. Dodatkowo nad powierzchnią membrany znajdowało się mieszadło magnetyczne (8) zapewniające turbulentny ruch cieczy. Mierzono objętość wody wypływającej z modułu po przejściu przez membranę w jednostce czasu pod określonym ciśnieniem i w temperaturze 295 K.

Przed pomiarem właściwości separacyjnych membranę kondycjonowano w warunkach pracy aż do uzyskania stałego przepływu wody. Następnie do układu wprowadzano roztwór badawczy i proces prowadzono przez 2 godziny mierząc co 30 min strumień oraz stężenie zanieczyszczeń w permeacie.

Zaobserwowano, że po 30 min od wprowadzenia do układu roztworu badawczego następowało ustalenie warunków pracy i uzyskiwano stałe wielkości wartości parametrów separacyjno-transportowych membran. Prowadzenie badań przez 2 godziny pozwalało na 50 % odzysk roztworu (t.j. objętość permeatu stanowiła 50% pierwotnej objętości roztworu wprowadzonego do układu).



Rys.16. Schemat instalacji do testowania membran (copis w tekście)

6.6. Parametry oceny właściwości separacyjnych i transportowych membran.

Ocenę właściwości transportowych i separacyjnych membran dokonywano analizując następujące parametry:

J - strumień¹⁾, tj. objętość permeatu który przeniknął przez jednostkę powierzchni membrany w jednostce czasu,

L - przepuszczalność tj. strumień składnika przez membranę w przeliczeniu na jednostkę siły powodującej przepływ,

α - względna przepuszczalność tj. stosunek przepuszczalności dla roztworu badawczego (L_{rr}) i przepuszczalności dla wody (L)

$$\alpha = L_{rr} / L$$

R - współczynnik retencji tj. zdolność membrany do zatrzymywania składnika w roztworze. Współczynnik ten jest ilościową miarą retencji wyrażoną poprzez stężenie tego związku w permeacie przy określonych parametrach separacji

$$R = \frac{c_o - c_p}{c_o}$$

c_o - stężenie składnika w roztworze zasilającym (nadawie),

c_p - stężenie składnika w permeacie.

CF - współczynnik zateżnienia określający wzrost stężenia składnika w wyniku zateżnienia po określonym czasie pracy układu

$$CF = c_r / c_o$$

c_r - stężenie składnika w retentacie.

¹⁾ Określenie to przyjęto zgodnie z zaleceniami Komisji Nomenklaturowej Sekcji Membranowej PTCH. Wg układu SI jest to gęstość strumienia objętości przenikającego przez powierzchnię membrany.

7. Badanie właściwości transportowych i separacyjnych membran - wyniki i ich analiza.

7.1. Charakterystyka właściwości fizyko-chemicznych membran.

Oceny struktury membran dokonano na podstawie informacji zawartych w [118] oraz analizę zdjęć mikroskopowych przełomów testowanych membran (rys.17). Zdjęcia wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego w Środowiskowym Laboratorium Mikroskopii Elektronowej PWr.

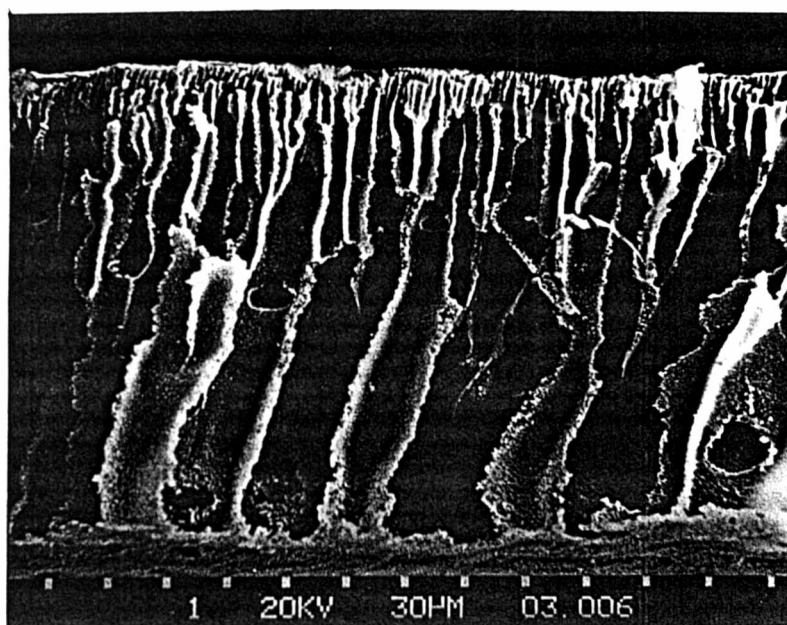
Zastosowane w badaniach membrany posiadają typową strukturę asymetryczną składającą się z cienkiej skórki i gąbczastej warstwy podtrzymującej. Zwartość struktury membran w istotny sposób zależy od stężenia polimeru oraz sposobu formowania membran (współwylewanie). Wzrost stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym powodował wzrost udziału, w przekroju poprzecznym, kulistych porów przy ubytku porów palczastych. Równocześnie ze wzrostem stężenia roztworu polimeru rosła grubość i wytrzymałość mechaniczna membran.

Membrany typu 1S 20 posiadają skórkę o regularnej porowatości i grubości ok. 0.5 μm , pod którą obserwuje się makropory w kształcie wydłużonych kropeł rozciągających się wzdłuż całego przekroju poprzecznego membrany.

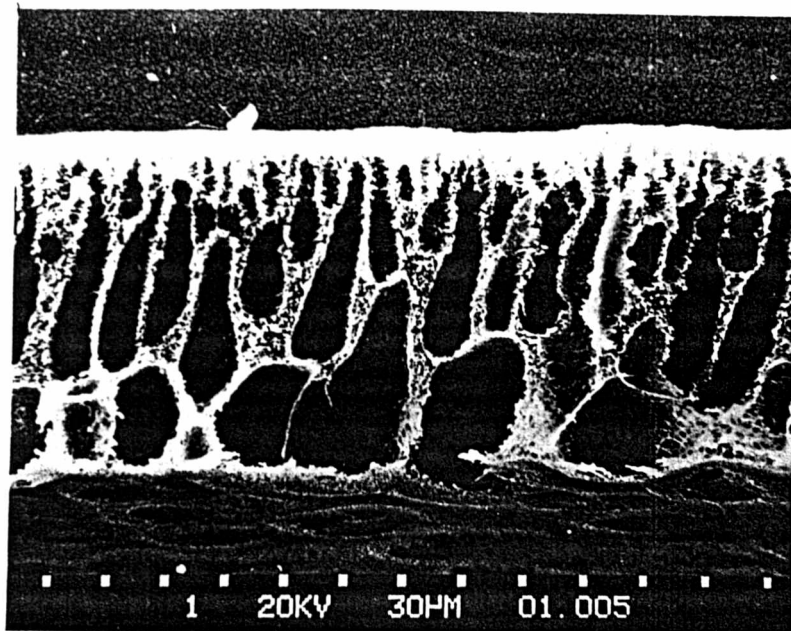
Membrany typu 1S¹⁰20 posiadają skórkę o strukturze gąbczastej (grubości ok. 0.7 μm), pod którą warstwę podtrzymującą (w 1/3 grubości) tworzą makropory o strukturze drobnopalczastej, poniżej których występują makropory w kształcie elipsoid przechodzące w dolnej części w kształt kulisty.

Membrany typu 1S⁶20 mają skórkę dość zwartą o grubości ok. 0.9 μm utworzoną na strukturze drobnopalczastej przechodzącej w dolnej części w pory kuliste.

W celu pełniejszego scharakteryzowania membran określono ich porowatość ε , pojemność jonowymienną Z (będącą miarą zawartości grup jonoczynnych w membranie) oraz średni promień porów skórki r_m . Uzyskane wyniki zestawiono w tabelach 6 i 7.

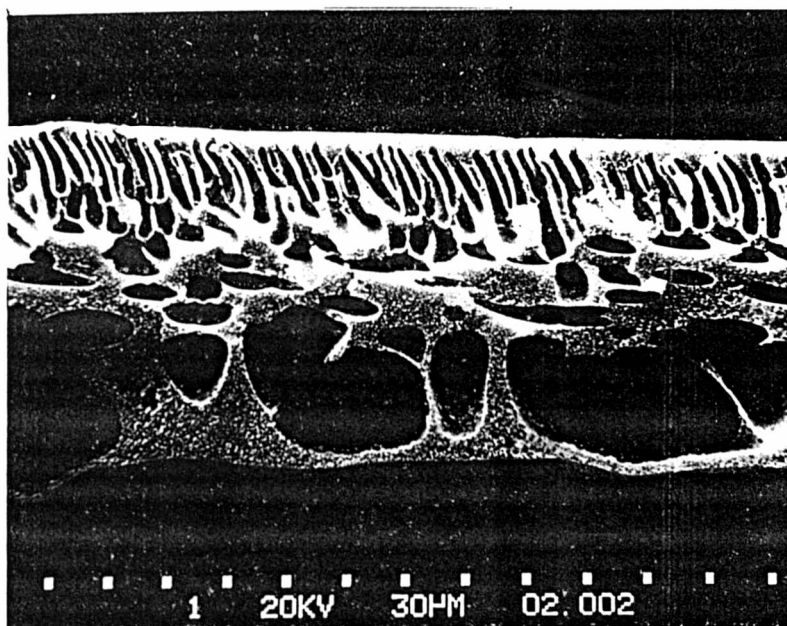


1S 15

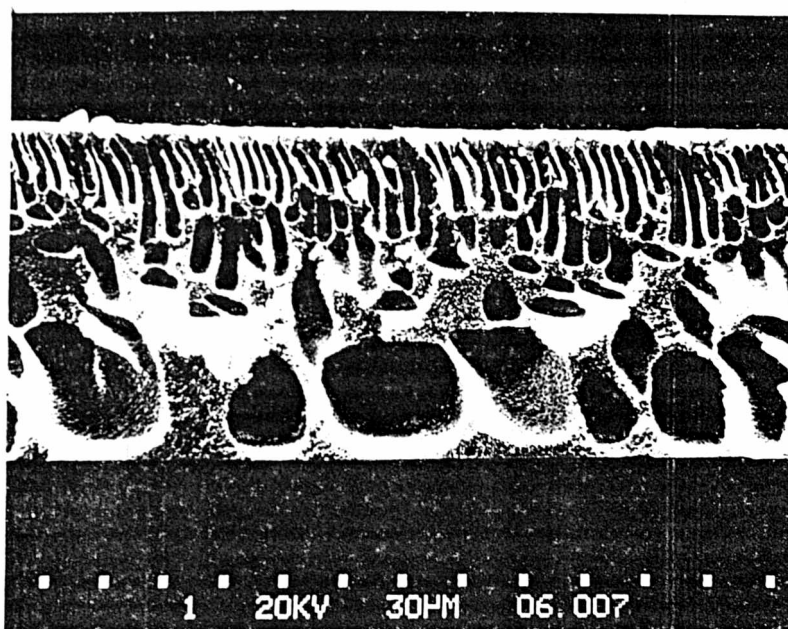


1S 20

Rys.17. Zdjęcia mikroskopowe przekrojów membran.

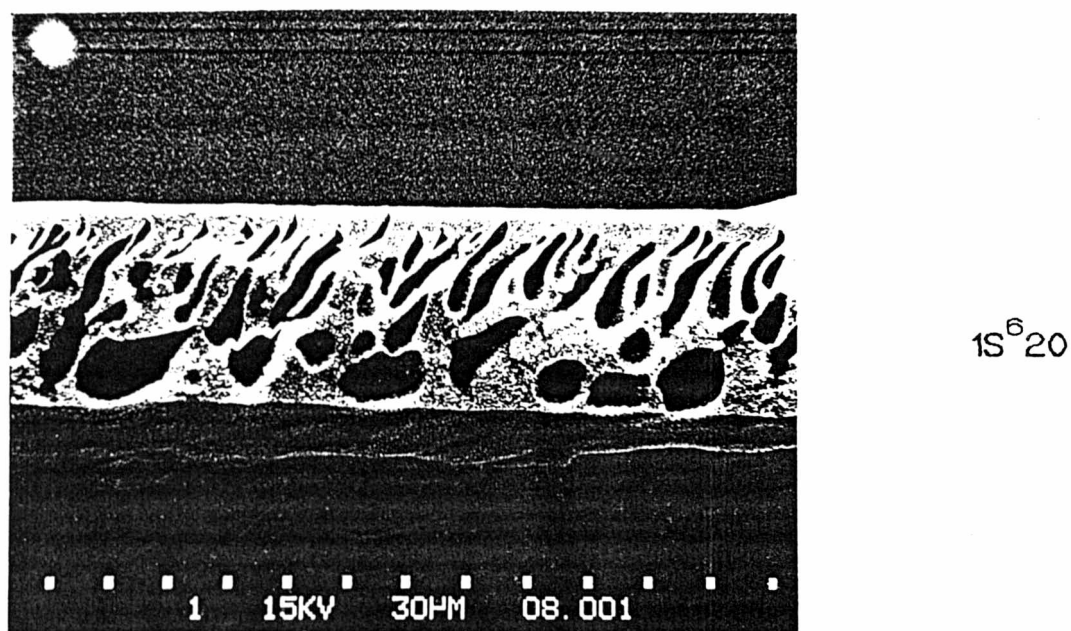


1S 25



1S¹⁰20

Rys.17.(cd) Zdjęcia mikroskopowe przekrojów membran.



Rys.17.(cd) Zdjęcia mikroskopowe przekrojów membran.

Tabela 6. Charakterystyka membran formowanych z roztworów SPSF

Symbol membrany	Stężenie r-r SPSF, %	ϵ , %	Z, mmol/g sm	r_m , nm
1S 15	15	89	0.96	19
1S 20	20	85	0.96	14
1S 25	25	83	0.96	9

Tabela 7. Charakterystyka membran formowanych metodą współwylewania z mieszaniny PSF i SPSF.

Symbol membrany	Zawartość SPSF, %	ϵ , %	Z, mmol/g sm	r_m , nm
1S ⁶ 20	30	75	0.24	7
1S ¹⁰ 20	50	82	0.52	13
1S 20	100	85	0.96	14

Porównując porowatości membran uzyskiwanych z roztworu SPSF z porowatościami membran wytwarzanych z roztworów o takich samych stężeniach lecz zawierających niemodyfikowany PSF (tab.8) oraz obserwując wzrost wartości tego parametru ze wzrostem udziału modyfikatu w mieszaninie PSF i SPSF można zauważyć, że zastosowanie sulfonowanego polimeru powoduje, że uzyskane zeń membrany mają mniej zwartą budowę, co może przyczyniać się m.in. do zmniejszania oporów hydraulicznych błony. Nie należy jednak zapominać o tym, że zmiana porowatości membran formowanych z PSF i SPSF jest także rezultatem różnych lepkości roztworów błonotwórczych.

Tabela 8. Porównanie porowatości membran formowanych z roztworów PSF i SPSF.

Stężenie roztworu błonotwórczego %	Porowatość membran z	
	SPSF %	PSF %
15	89	74
20	85	68
25	83	55

Do podobnych wniosków prowadzi analiza wartości średniego promienia porów skórki, które rosną wraz ze wzrostem udziału SPSF.

Potwierdziły się spostrzeżenia Bodzka [92], że wzrost stężenia roztworu błonotwórczego powoduje spadek porowatości formowanych membran.

Stwierdzono też, że ze zwiększaniem udziału modyfikowanego polimeru w mieszaninie PSF i SPSF w znacznym stopniu rosła pojemność jonowymienna membran świadcząca o zwiększaniu się zawartości grup sulfonowych w materiale. Bezpośrednią pochodną tego jest wzrost hydrofilowości membran, która jest jednym z czynników ograniczających zjawisko ich blokowania [130]. Ponadto strumień wody uzyskiwany przy zastosowaniu membran wytwarzanych

z PSF jest o 2-3 rzędy mniejszy niż obserwowany, w przypadku użycia membran z SPSF [118].

Tak więc można stwierdzić, że:

- użycie sulfonowanego polisulfonu pozwala na otrzymanie porowatych membran jonowymiennych, których pojemność jonowymienna rośnie wraz ze wzrostem udziału SPSF w roztworze błonotwórczym. Maksymalna wartość pojemności jonowymiennej membran uzyskanych z czystego SPSF wynosiła 0.96 mmol/g sm;
- membrany ultrafiltracyjne uformowane z SPSF posiadają znacznie większą porowatość niż obserwowana dla membran uformowanych (w tych samych warunkach) z PSF;
- zwiększenie zawartości dysocjujących grup sulfonowych w matrycy polimeru powoduje wzrost hydrofilowości membrany, co stanowi istotny czynnik przeciwdziałający jej blokowaniu.

7.2. Wstępne badania właściwości transportowych i separacyjnych membran.

W celu wyboru, do dalszych szczegółowych badań, membran o najkorzystniejszych cechach, przeprowadzono wstępne testy pozwalające na określenie właściwości transportowych membran a także stopnia zatrzymania substancji humusowych.

Badania te prowadzono w ustalonych warunkach, przepuszczając przez membranę wodę podwójnie destylowaną o temperaturze 295 K doprowadzaną pod ciśnieniem 0.05, 0.075 i 0.1 MPa. Test ten prowadzono przez 5 h, po którym to czasie określano strumień wody (J). Następnie do układu wprowadzano roztwór kwasów humusowych o stężeniu 10 g/m^3 oraz $\text{pH}=6.5$ i prowadzono ultrafiltrację przez 2 h. Po tym czasie oznaczano stopień zatrzymania substancji humusowych (R_{254}) oraz względną przepuszczalność α . Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 9.

Wpływ stężenia roztworu błonotwórczego na strumień wody przepływającej przez membranę, przy różnych wartościach ciśnienia transmembranowego, przedstawiono na rys.18.

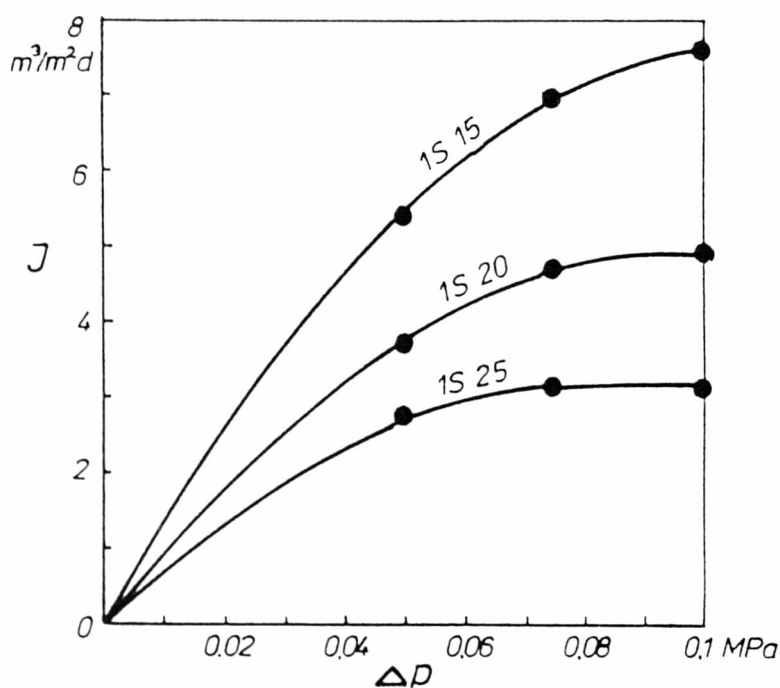
Tabela 9. Charakterystyka wybranych właściwości transportowych i separacyjnych membran formowanych z roztworów SPSF i mieszaniny PSF i SPSF.

Symbol membrany	Stęż.r-r polimeru %	Udział SPSF %	J $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$	R_{254} %	α	L $\text{m}^3/\text{m}^2\text{dMPa}$	$L \times R_{254}$
$\Delta p = 0.05 \text{ MPa}$							
1S 15	15	100	5.424	95.7	0.99	108.48	103.82
1S ⁶ 20	20	30	0.048	95.2	0.62	0.96	0.92
1S ¹⁰ 20	20	50	2.232	96.9	0.95	44.64	43.26
1S 20	20	100	3.696	96.5	0.99	73.92	71.33
1S 25	25	100	2.736	98.8	0.98	54.72	54.06
$\Delta p = 0.1 \text{ MPa}$							
1S 15	15	100	7.632	92.7	0.96	76.32	70.75
1S ⁶ 20	20	30	0.552	94.3	0.54	5.52	5.21
1S ¹⁰ 20	20	50	2.544	95.6	0.94	25.44	24.32
1S 20	20	100	4.896	95.0	0.97	48.96	46.51
1S 25	25	100	3.096	97.1	0.95	30.96	30.06

Nieliniowy charakter zależności (odbiegający od określonej prawem Darcy'ego) powodowany jest kompresją elastycznej struktury membrany, a tym samym zmniejszaniem się wielkości porów ze wzrostem wartości ciśnienia transmembranowego.

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia polimeru maleje wydajność hydrauliczna membran co jest efektem bardziej zwartej struktury matrycy polimerowej. Świadczy o tym też rosnący stopień zatrzymania substancji humusowych przez membrany.

Zaobserwowano też, że przy stałym stężeniu roztworu błonotwórczego wzrost zawartości SPSF powodował wzrost przepuszczalności membran będący wynikiem zmniejszania ich zawartości oraz wzrostu hydrofilowości materiału.



Rys.18. Wpływ stężenia roztworu błonotwórczego i wielkości ciśnienia transmembranowego na strumień wody.

Spośród membran typu 1S 20 i 1S¹⁰20 o zbliżonej porowatości lecz różnej zawartości grup sulfonowych membrany o większej pojemności jonowymiennej charakteryzują się większą przepuszczalnością.

Wzrost zawartości polielektrolitu w membranach (której miarą jest pojemność jonowymienna) przyczyniał się do ograniczenia blokowania membran wyrażającego się wzrostem względnej przepuszczalności α . Przy 100% zawartości SPSF w 20 % roztworze polimeru strumień malał tylko o 1% w stosunku do strumienia mierzonego dla wody.

Wszystkie testowane membrany zatrzymywały w ponad 90 % substancje humusowe zawarte w nadawie, a wartość skuteczności filtracji rosła ze wzrostem stężenia roztworu błonotwórczego. Było to powodowane większą zwartością skórki membrany.

Ze wzrostem pojemności jonowymiennej membran efektywność zatrzymywania kwasów humusowych zwiększała się przy równoczesnym wzroście α , co jednoznacznie świadczy o tym, że zdysocjowane grupy sulfonowe obecne w matrycy polimeru powodują zmniejszanie blokowania membran przez ograniczenie osadzania się substancji

na powierzchni materiału filtracyjnego. Można z tego wnioskować, że wielkość oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy membraną a medium filtrowanym ma istotny udział w procesie separacji membranowej cząsteczek obdarzonych ładunkiem elektrycznym.

Dla łącznej oceny właściwości transportowo-separacyjnych membran przyjęto jako kryterium iloczyn przepuszczalności i współczynnika retencji substancji humusowych ($L \cdot R_{254}$). Według tego kryterium najlepsze właściwości separacyjno-transportowe posiadała membrana 1S 15. Niestety jej słaba wytrzymałość mechaniczna eliminuje ją z potencjalnego zastosowania. Stąd też z grupy membran formowanych z czystych roztworów SPSF do dalszych badań wybrano membranę typu 1S 20.

Spśród dwóch membran formowanych metodą współwylewania zdecydowanie lepszą okazała się membrana typu 1S¹⁰20 i ona użyta została w dalszych badaniach.

7.3. Niezbędny czas kondycjonowania membran.

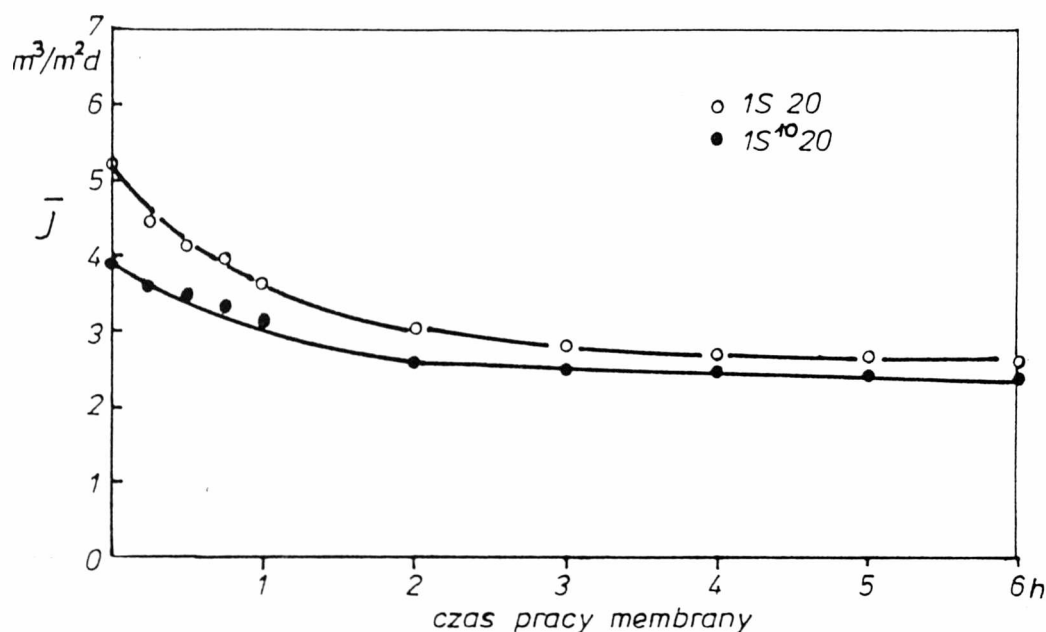
Jak już wcześniej stwierdzono w ciągu początkowego okresu pracy układu obserwuje się znaczny spadek przepływu wynikający z kompresji porów membrany.

Aby więc wyniki badań można było uznać za miarodajne należało, przed przystąpieniem do dalszych etapów pracy, ustalić minimalny czas niezbędny do "wpracowania" membrany, tzn. czas po którym osiągnąć był stały przepływ¹⁾.

Dla wybranych membran typu 1S 20 oraz 1S¹⁰20 zbadano zmiany strumienia w czasie, przepuszczając przez nie wodę podwójnie destylowaną pod ciśnieniem 0.05 MPa. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys.19.

Na podstawie tych rezultatów przyjęto w dalszych badaniach 3-godzinny czas kondycjonowania membrany jako niezbędny dla stabilizacji jej przepuszczalności.

¹⁾ Podczas prowadzenia badań wstępnych stosowano 5-godzinne kondycjonowanie membran.



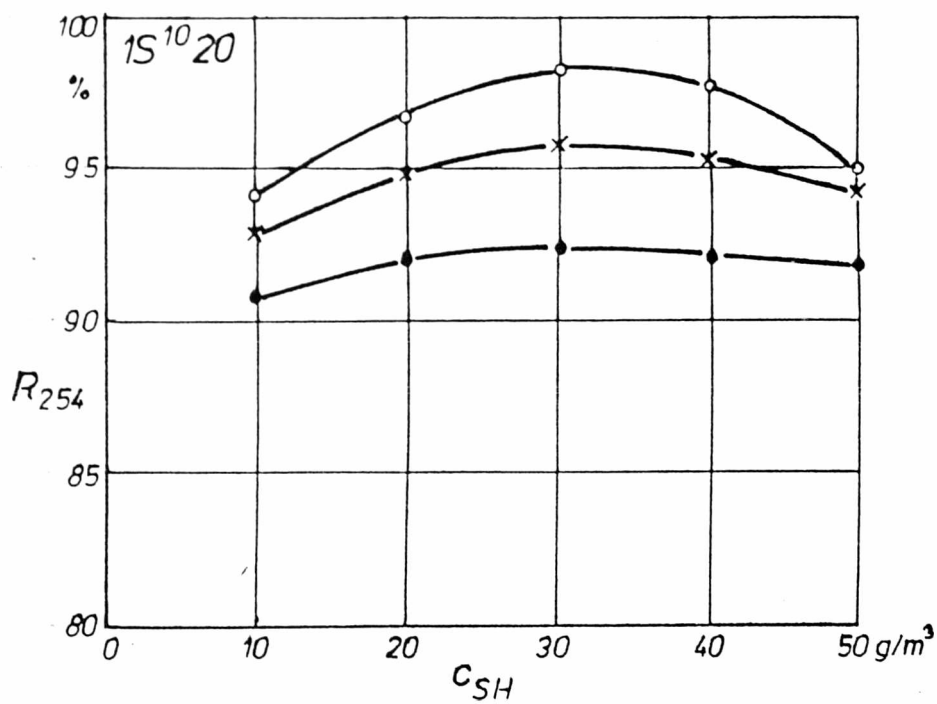
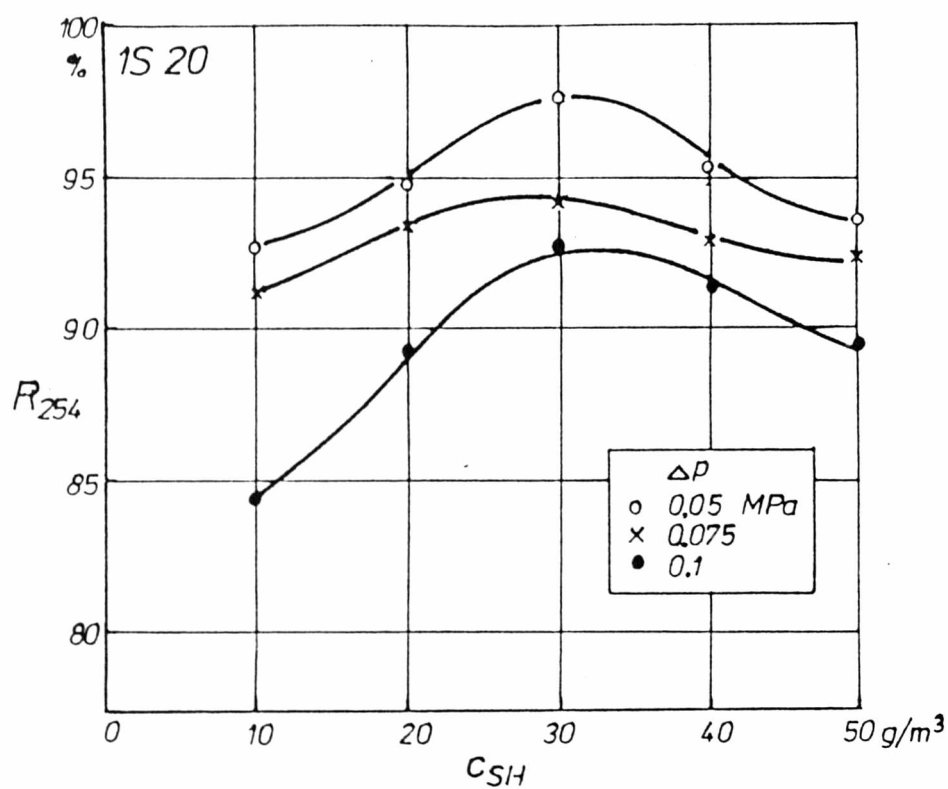
Rys.19. Wpływ czasu pracy membrany na średni strumień wody przenikającej przez membrany 1S 20 i 1S¹⁰ 20.

Obserwowany spadek względnej przepuszczalności membrany w trakcie jej wpracowywania, był większy dla membran 1S 20 (46.9%) niż dla membran 1S¹⁰ 20 (35.0%). Jest to zgodne z obserwacjami Kestinga [93], który stwierdził, że membrany silniej hydrofilowe są bardziej podatne na zginięcie pod wpływem ciśnienia.

W całym badanym czasie strumień wody przenikającej przez membranę 1S 20 był większy niż obserwowany dla membrany 1S¹⁰ 20. Po 3 godzinach wartości strumienia wody wynosiły odpowiednio 2.712 i 2.544 m³/m²d.

7.4. Wpływ stężenia kwasów humusowych oraz ciśnienia transmembranowego na efektywność prowadzenia procesu.

Badania określające wpływ stężenia substancji humusowych w roztworze wyjściowym na stopień ich usuwania prowadzono w zakresie stężeń 10-50 g SH/m³. Odczyn roztworów wynosił pH=6.6. Badania prowadzono przy trzech wartościach ciśnienia transmembranowego: $\Delta p = 0.05$; 0.075 i 0.1 MPa. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 20.



Rys. 20. Wpływ stężenia kwasów humusowych i ciśnienia transmembranowego na współczynnik retencji kwasów humusowych.

Stwierdzono, że ze wzrostem stężenia kwasów humusowych od 10 do 30 g/m³ współczynnik retencji tych związków rósł zaś przy dalszym wzroście stężenia od 30 do 50 g/m³ wartość tego parametru malała. Dla obu badanych membran zaobserwowano istotny wpływ początkowego stężenia substancji humusowych na stopień ich usuwania. Wpływ ten był nieco słabszy dla membrany 1S¹⁰20, zwłaszcza przy ciśnieniu 0.1 MPa. Porównując te wyniki z informacjami zawartymi w tab.10. zestawiającej zależność pomiędzy c_{SH} i wartością względną przepuszczalności α można stwierdzić, iż w dolnym zakresie stężeń istotną rolę w zatrzymywaniu substancji humusowych odgrywają oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy materiałem membrany a substancjami organicznymi. Ze wzrostem stężenia związków organicznych obserwowano mniejsze stopnie zatrzymania przy jednoczesnym spadku α , co może oznaczać że na/przy powierzchni membrany wytworzył się placek powodujący wzrost oporów hydraulicznych filtracji. Powstały placek, na skutek nagromadzenia w nim koloidalnego materiału organicznego, miał znaczną porowatość [155] i nie zatrzymywał drobnych frakcji kwasów humusowych, które przechodziły do permeatu.

Wzrost wartości ciśnienia transmembranowego z 0.05 do 0.1 MPa przyczyniał się do znaczącego wzrostu przepuszczalności membran (co było szczególnie intensywne przy wyższych stężeniach substancji humusowych w nadawie), lecz rezultatem tego był spadek efektywności zatrzymywania cząsteczek organicznych przez membrany.

Dla obydwu typów membran optymalny zakres stężeń substancji humusowych wynosił 20-40 g SH/m³. Maksymalną wartość współczynnika retencji uzyskano przy stężeniu początkowym ok. 30 g SH/m³.

Tabela 10. Wpływ stężenia kwasów humusowych na względną przepuszczalność membran (pH = 6.6)

c_{SH} g/m ³	α					
	1S 20			1S ¹⁰ 20		
	0.05 MPa	0.075 MPa	0.1 MPa	0.05 MPa	0.075 MPa	0.1 MPa
10	0.99	0.98	0.97	0.95	0.94	0.94
20	0.91	0.95	0.92	0.90	0.87	0.85
30	0.89	0.88	0.85	0.86	0.84	0.79
40	0.81	0.81	0.79	0.79	0.77	0.75
50	0.79	0.79	0.78	0.73	0.73	0.70

Zgodnie z wcześniejszymi przypuszczeniami doświadczalnie stwierdzono, że wzrost ciśnienia transmembranowego przy stałym początkowym stężeniu substancji humusowych w nadawie powodował obniżenie współczynnika retencji. Stąd też dalsze badania prowadzono przy $\Delta p = 0.05$ MPa. Jest to tym bardziej uzasadnione, że w przypadku praktycznego zastosowania procesu membranowego niższe wartości Δp obniżają znacznie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne instalacji.

Uzyskane wyniki badań pozwalają stwierdzić, że:

- zastosowanie membrany typu 1S¹⁰20, bardziej zwartej i silniej hydrofobowej, pozwala na uzyskanie, w badanym zakresie stężeń kwasów humusowych, nieznacznie wyższych wartości współczynnika retencji, przy mniejszej podatności na wpływ początkowego stężenia materii organicznej na zmiany zdolności separacyjnych membran,
- membrana typu 1S 20 - silniej hydrofilowa - jest mniej podatna na blokowanie przez koloidy organiczne, stąd też spadek jej przepuszczalności, w badanym zakresie stężeń, jest mniejszy,
- obydwa typy membran są w podobnym stopniu podatne na zmiany właściwości separacyjno-transportowych pod wpływem zmiany wielkości ciśnienia transmembranowego.

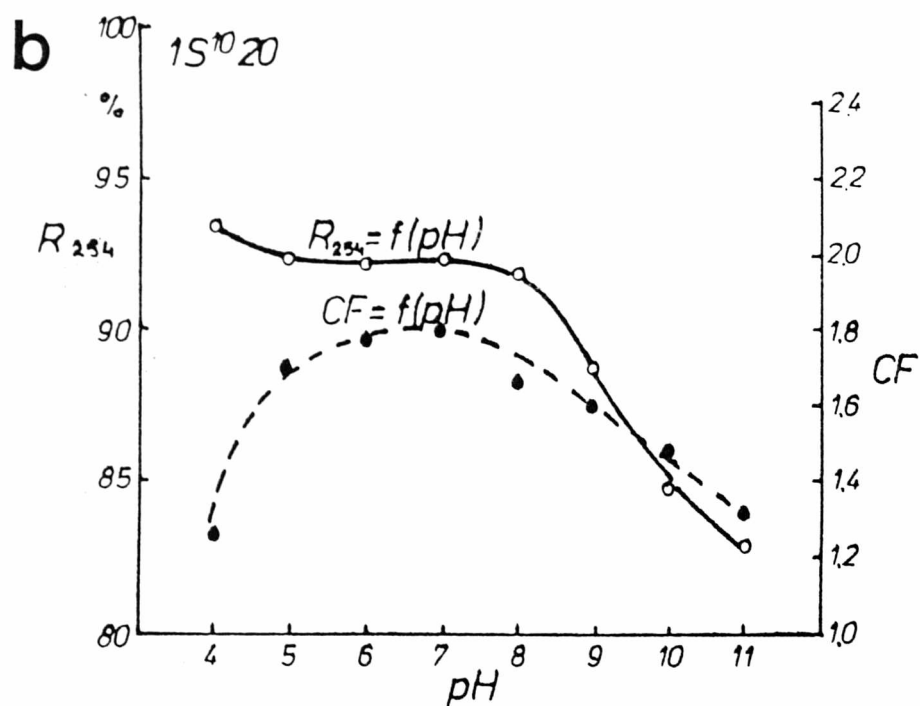
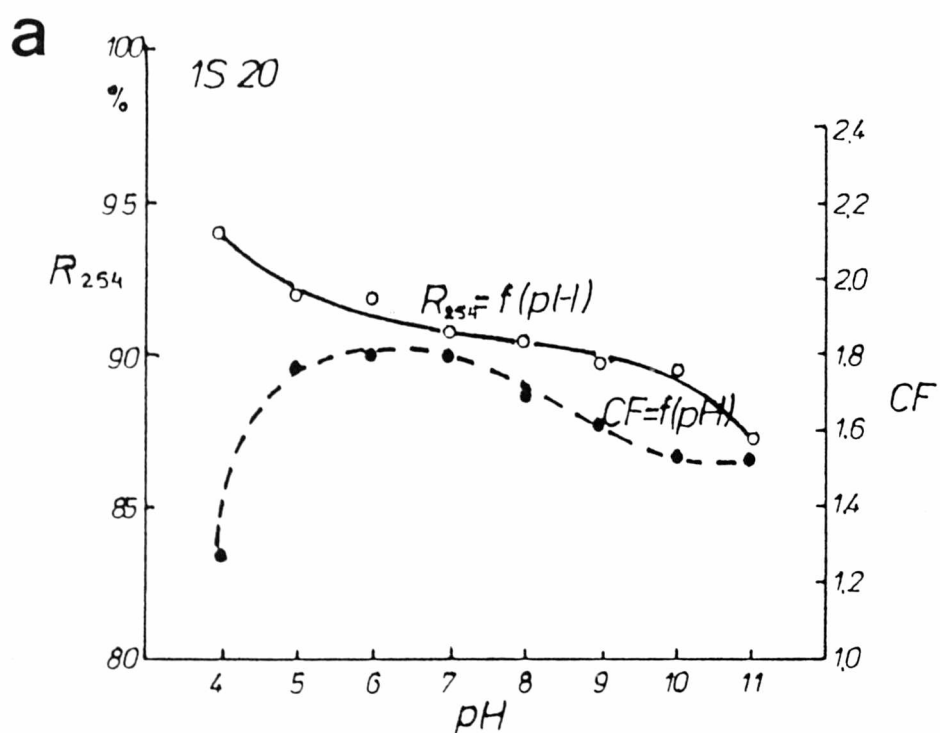
7.5. Wpływ odczynu wody na retencję kwasów humusowych.

Właściwości substancji humusowych, w tym ich ładunek oraz dyspersyjność zależą w istotny sposób od stężenia jonów H^+ w środowisku. Dlatego też postanowiono sprawdzić, jak zmiana właściwości fizyko-chemicznych substancji organicznych wpływa na przebieg ultrafiltracji, roztworów zawierających te związki, przez porowate membrany jonowymienne.

Do badań użyto roztworów modelowych zawierających 20 g SH/m^3 . Odczyn roztworów korygowano w zakresie pH 4-11. Badania prowadzono przy wartości ciśnienia transmembranowego $\Delta p = 0.05\text{ MPa}$. Uzyskane wartości współczynnika retencji (R_{254}) i stopnia zateżenia CF przedstawiono na rys. 21a. i 21b.

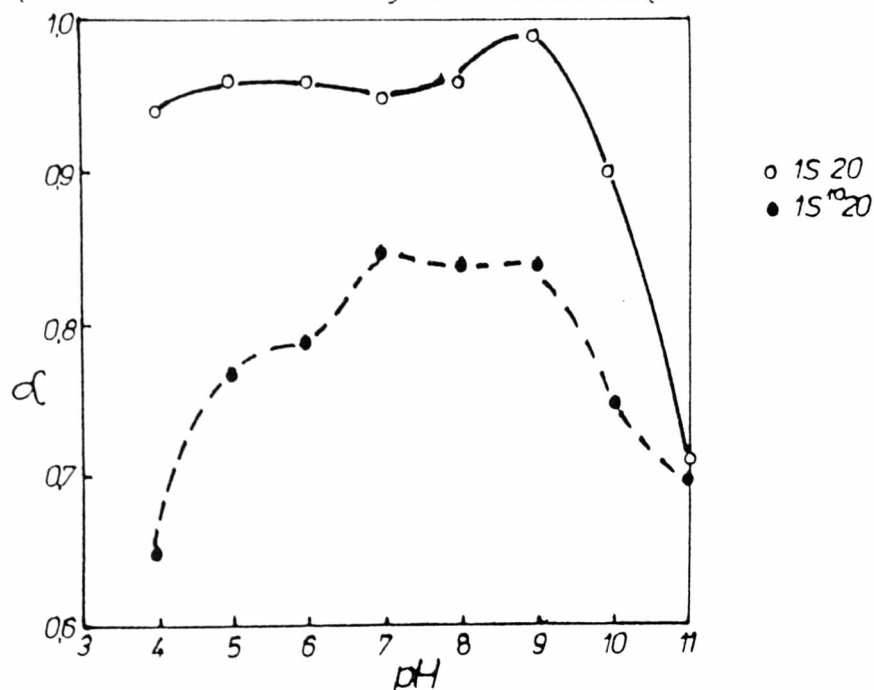
Dla obydwu typów membran stwierdzono, że wraz ze wzrostem pH od 4 do 11 zmniejsza się retencja substancji humusowych. Jest to zgodne z obserwacjami Warshaw'a i Penckney'a [19], którzy stwierdzili, że ze wzrostem pH rośnie udział cząsteczek o małej masie cząsteczkowej, które z łatwością mogą dyfundować przez membranę. W zakresie pH 5-8 dla membrany 1S 20 obserwowano niewielkie zmiany wartości współczynnika R_{254} ze wzrostem odczynu, a w przypadku membrany $1S^{10}20$ w tym zakresie odczynu wartości tego współczynnika były prawie stałe. Stąd też dla roztworów o takim zakresie odczynu nieco korzystniejsze, z punktu widzenia skuteczności separacji, wydaje się być zastosowanie membrany $1S^{10}20$, której zwarta struktura pozwala na zatrzymanie ok. 92.5% substancji humusowych.

Przy $pH > 8$, przy którym następuje dysocjacja grup $-OH$ substancji humusowych, membrany 1S 20, posiadające silniejszy ładunek, lepiej zatrzymywały drobne frakcje substancji humusowych niż membrany $1S^{10}20$, a obserwowany spadek retencji nie był tak znaczny. Przy $pH \geq 10$, gdy zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami [114] występuje maksimum rozproszenia polidispersyjnego substancji humusowych, stwierdzono znaczny spadek współczynnika retencji. Przy $pH=11$ wartości tego współczynnika wynosiły dla membrany 1S 20 87.3%, zaś dla membrany $1S^{10}20$ tylko 82.7%.



Rys. 21. Wpływ odczynu roztworu na współczynnik retencji (R_{254}) i stopień zateżenia (CF) kwasów humusowych przez membrany typu 1S 20 (a) i 1S¹⁰ 20 (b). ($c_{SH} = 20 \text{ g/m}^3$; $\Delta p = 0.05 \text{ MPa}$).

Analizując wpływ pH na współczynnik załężenia (CF) roztworów po 2 h pracy układu stwierdzono, że maksymalna wartość tego parametru dla obydwu typów membran występowała przy pH 6-7 i wynosiła ok. 1.8. W tym zakresie odczynu obserwowano istotną przewagę monodispersyjnego rozproszenia cząsteczek [19], stąd też były one najlepiej zatrzymywane w retentacie. Przy zastosowaniu membran 1S 20, posiadających więcej zdysocjowanych grup sulfonowych, stwierdzono nieznacznie wyższe wartości CF, co potwierdza istotny udział w procesie separacji sił odpychania elektrostatycznego pomiędzy cząsteczkami koloidalnymi a membraną.



Rys. 22. Wpływ odczynu roztworów kwasów humusowych na względną przepuszczalność membran 1S 20 i 1S¹⁰ 20.

Potwierdzają to też wartości względnej przepuszczalności α (rys. 22). Badania wykazały zdecydowaną różnicę w podatności na blokowanie obu typów badanych membran. Silnie hydrofilowa i obdarzona wysokim ładunkiem membrana 1S 20 cechuje się wysoką ($\alpha = 0.941-0.989$), dość ustabilizowaną względną przepuszczalnością roztworów kwasów humusowych w szerokim (pH 4-9) zakresie odczynu. Względna przepuszczalność membrany 1S¹⁰ 20 nie przekracza wartości 0.847 i to w stosunkowo wąskim (pH 7-9) zakresie odczynu. Przy niskich wartościach pH wartości α są małe na skutek kumulowania się na powierzchni membrany słabo zdysocjowanych

cząstek organicznych. Efekt ten jest szczególnie znaczący dla silniej hydrofobowych membran $1S^{10}20$, dla których przy $pH=4$ $\alpha=0.655$, podczas gdy dla membrany $1S\ 20$ $\alpha=0.941$. Ze wzrostem pH na skutek dysocjacji grup $-COOH$ i $-OH$ zjawisko blokowania membran jest znacznie ograniczane. Wpływ odczynu na blokowanie membran jest szczególnie widoczny w przypadku zastosowania membran typu $1S^{10}20$. Membrany te jako silniej hydrofobowe są bardziej podatne na blokowanie, stąd też przy wzroście pH , dzięki postępującej dysocjacji grup funkcyjnych substancji humusowych, obserwuje się wzrost wartości względnej przepuszczalności, która przy $pH=7$ osiąga wartość 0.847.

Ze wzrostem pH powyżej 9 dla obu membran następował silny spadek α równoznaczny ze wzrostem intensywności odkładania się substancji organicznych na/powierzchni membrany. Porównując tę obserwację ze spadkiem, w tym zakresie odczynu, współczynnika retencji kwasów humusowych, należy przypuszczać, że powstanie dużej ilości niskocząsteczkowych frakcji substancji humusowych powoduje ich osadzanie się na powierzchni membrany oraz penetrację w głąb porów. Zjawisko to było silniejsze w przypadku zastosowania membran $1S^{10}20$ o mniejszej pojemności jonowymiennej. Przy $pH=11$ zaobserwowano, dla obydwu typów membran, bardzo zbliżone wartości α (ok. 0.71), stąd należy przypuszczać, że właściwości membrany nie mają w tych warunkach wpływu na separację znacznych ilości drobnocząsteczkowej frakcji substancji humusowych.

Tak więc oceniając wpływ odczynu roztworów kwasów humusowych na właściwości separacyjno-transportowe badanych membran można stwierdzić że:

- zastosowanie silniej hydrofilowych membran, zawierających większą ilość zdysocjowanych grup sulfonowych (których reprezentantem jest membrana $1S\ 20$) jest korzystniejsze, gdyż przy zbliżonych do membran bardziej hydrofobowych ($1S^{10}20$) zdolnościach separacyjnych ich przepuszczalność jest zdecydowanie większa (w szerokim zakresie pH). Cechuje je ponadto wyższa odporność na blokowanie.

7.6. Usuwanie i współusuwanie jonów metali w procesie ultrafiltracji.

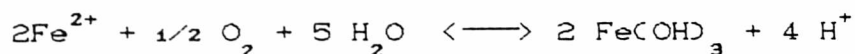
7.6.1. Usuwanie jonów żelaza.

W celu określenia możliwości usuwania jonów żelaza w procesie ultrafiltracji przy zastosowaniu porowatych membran jonowymien-nych filtracji poddawano roztwory FeSO_4 o stężeniu Fe^{2+} 1; 10; 20 g/m^3 . Odczyn roztworów modelowych wynosiło 6.6. W tab.11 zestawiono wartości współczynnika retencji żelaza i względnej przepuszczalności membran serii 1S 20 i 1S¹⁰20.

Tabela.11. Wpływ stężenia jonów Fe^{2+} na zdolności separacyjne i transportowe membran 1S 20 i 1S¹⁰20.

C_{Fe} g/m^3	1S 20		1S ¹⁰ 20	
	R, %	α	R, %	α
1	25.1	1.00	32.1	1.00
10	17.5	0.98	27.6	0.99
20	15.0	0.93	19.8	0.97

Dla obydwu typów membran zaobserwowano tworzenie się na ich powierzchni żółtego osadu na skutek tego, że Fe^{2+} ulegało utlenieniu do Fe^{3+} zgodnie z reakcją:



W wyniku tego powstawał trudnorozpuszczalny $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wytrącający się na powierzchni membrany, co powodowało spadek względnej przepuszczalności membran.

Stwierdzono, że również zatrzymanie żelaza malało ze wzrostem stężenia Fe^{2+} w roztworze wyjściowym. Współczynnik retencji obserwowany dla membran 1S¹⁰20 był wyższy niż membran 1S 20, co było prawdopodobnie efektem działania gęstszej skórki pierwszego typu membran.

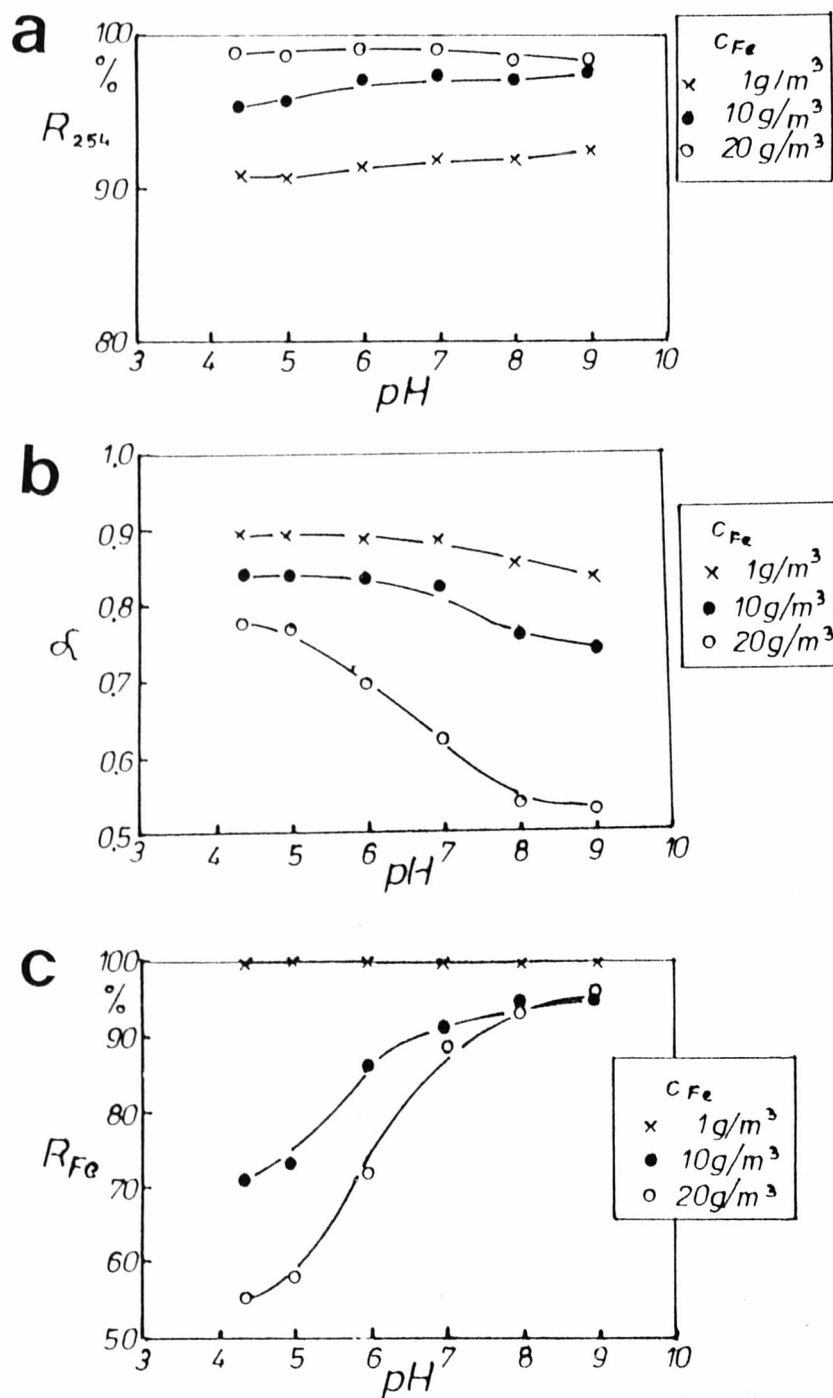
7.6.2. Współusuwanie żelaza i kwasów humusowych w procesie ultrafiltracji.

Pragnąc ocenić wpływ odczynu oraz obecności jonów żelaza na efektywność usuwania z roztworów kwasów humusowych i związków żelaza, do badań użyto roztworów modelowych, zawierających 20 g/m³ kwasów humusowych i 1, 10 i 20 g Fe²⁺/m³. Odczyn roztworów korygowano w zakresie pH 4.4-9. Do serii testów, mających na celu określenie wpływu odczynu roztworu na przebieg współusuwania kwasów humusowych i jonów żelaza, użyto membrany 1S 20.

Zależności współczynnika retencji substancji humusowych R_{254} , względnej przepuszczalności α oraz współczynnika retencji żelaza R_{Fe} od pH i wyjściowego stężenia jonów Fe²⁺ przedstawiono na rys. 23 a-c.

Stwierdzono, że wraz ze zmianami odczynu w zakresie pH 4.4.-9 współczynnik retencji kwasów humusowych zmieniał się bardzo nieznacznie przy jednoczesnym wzroście współczynnika retencji żelaza. Szybki wzrost wartości R_{Fe} miał zwłaszcza miejsce przy wyższych stężeniach jonów żelaza w nadawie. Przykładowo przy stężeniu początkowym żelaza 10 g/m³ oraz pH=5 R_{254} =96.4% i R_{Fe} =78.1%, podczas gdy przy pH=8 R_{254} =97.7% i R_{Fe} =94.5%. Wynika to stąd że przy pH > 6.8 [57] następuje wytrącanie z roztworów związków Fe³⁺, które podobnie jak to ma miejsce w procesie koagulacji solami żelaza sorbuja na swojej powierzchni koloidy substancji humusowych.

Ultrafiltracja roztworów zawierających 1 g Fe²⁺/m³ pozwalała na 100% usunięcie tych jonów z roztworu przy jednocześnie najslabszym usuwaniu związków humusowych (R_{254} =92.6%). Ze wzrostem stężenia jonów żelaza w nadawie uzyskiwano wyższe współczynniki retencji kwasów humusowych dzięki występowaniu zjawiska współstrącania tych substancji z kłaczkami Fe(OH)₃.



Rys. 23. Wpływ pH oraz obecności kwasów humusowych na:

a- współczynnik retencji kwasów humusowych (R_{254}),

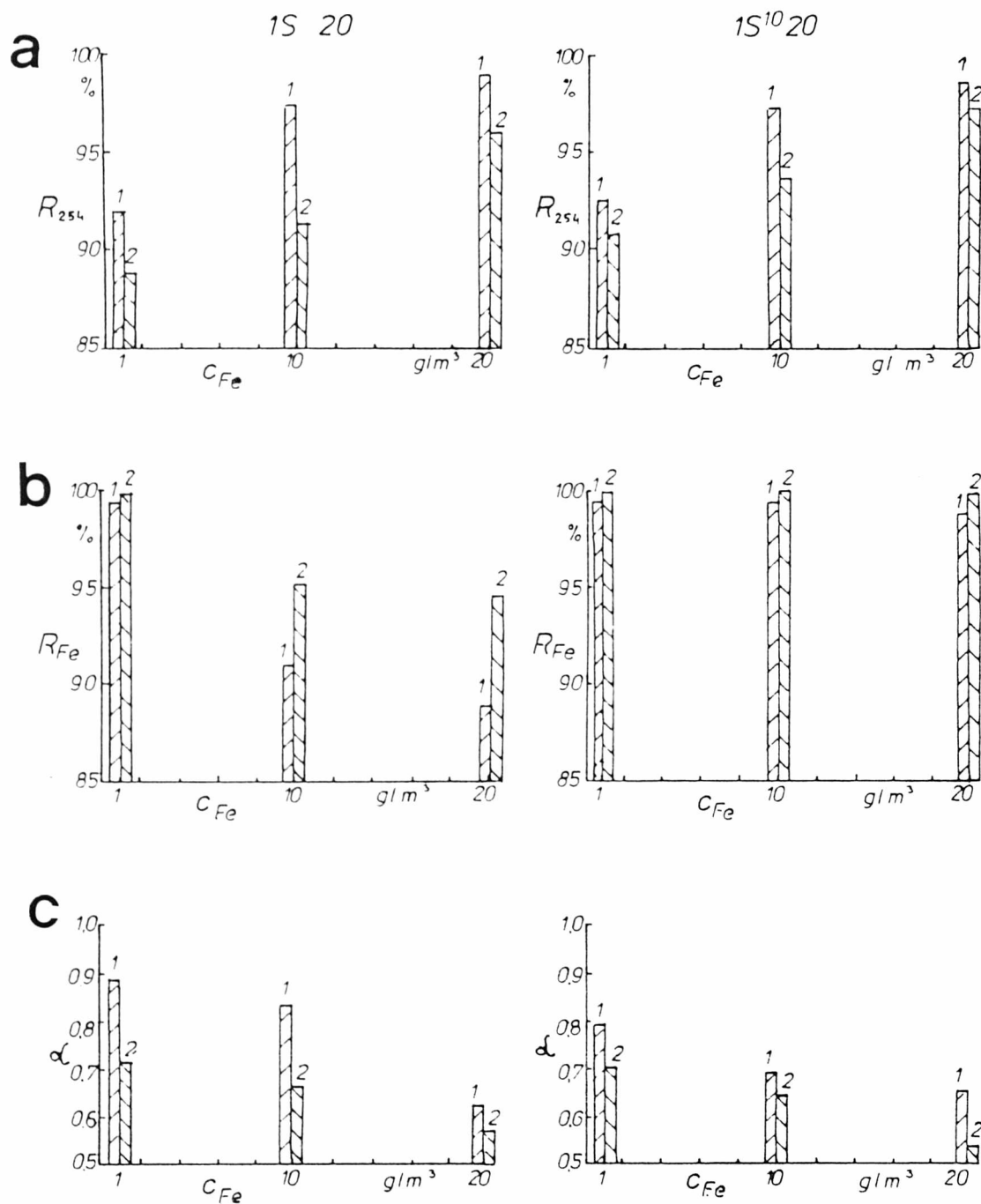
b- względną przepuszczalność (α),

c- współczynnik retencji żelaza (R_{Fe}). (membrany 1S 20; $\Delta p = 0.05 MPa$, $c_{SH} = 20 g/m^3$).

Zjawisko współstrącania związków żelaza i substancji humusowych wpływa niekorzystnie na przepuszczalność membran. Ze wzrostem pH obserwowano spadek wartości α . Był on szczególnie znaczący przy stężeniu początkowym żelaza 20 g/m^3 : przy $\text{pH}=4.4$ $\alpha=0.778$, podczas gdy przy $\text{pH}=9$ $\alpha=0.531$. Współstrącające się substancje osadzając się na powierzchni membrany powodowały znaczny wzrost oporów hydraulicznych przegrody.

Dla oceny wpływu stężenia kwasów humusowych i związków żelaza oraz właściwości membrany na przebieg procesu, przeprowadzono serię eksperymentów z roztworami o stężeniu substancji humusowych 20 i 40 g/m^3 , stężeniu Fe^{2+} 1 , 10 i 20 g/m^3 oraz pH 7 . Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rys.24 a-c.

U obydwu typów badanych membran, podobnie jak to miało miejsce przy ultrafiltracji roztworów nie zawierających związków żelaza, stwierdzono że ze wzrostem stężenia kwasów humusowych w roztworze wyjściowym następował spadek retencji tych substancji. Przy stężeniu początkowym żelaza 1 g/m^3 współczynniki retencji kwasów humusowych były podobne do zaobserwowanych w przypadku ultrafiltracji roztworów bez domieszek jonów żelaza. Ze wzrostem zawartości metalu do 20 g/m^3 retencja substancji humusowych rosła, osiągając dla membrany $1\text{S } 20$ i początkowego stężenia substancji humusowych 20 g SH/m^3 98.9% , a przy stężeniu 40 g SH/m^3 96.8% . Dla membrany $1\text{S}^{10}20$ wartości te wynosiły odpowiednio: 98.6 i 97.9% . Jednocześnie większe stężenie kwasów humusowych pozwalało na współstrącenie większej ilości związków żelaza. Membrany $1\text{S}^{10}20$ pozwalały, dzięki swojej bardziej zwartej budowie, na zatrzymanie ponad 97% związków Fe przy ponad 90% usuwaniu kwasów humusowych. Dodatkowo skuteczności usuwania związków żelaza przez tą membranę różniły się nieznacznie dla obu wartości stężeń początkowych kwasów humusowych. Skuteczność usuwania związków żelaza przez membrany $1\text{S } 20$ była zdecydowanie niższa przy stężeniach Fe^{2+} w nadawie $> 1 \text{ g/m}^3$.



Rys.24. Wpływ stężenia kwasów humusowych i związków żelaza oraz typu zastosowanej membrany na:

a- współczynnik retencji kwasów humusowych (R_{254}),

b- współczynnik retencji żelaza (R_{Fe}),

c- względną przepuszczalność (α).

($pH=7$, $\Delta p=0.05MPa$, 1 - 20 g SH/ m^3 , 2 - 40 g SH/ m^3)

Ze względu na bardziej zwartą budowę oraz mniejszą zawartość zdysocjowanych grup sulfonowych membrany 1S¹⁰20 były bardziej podatne na blokowanie. Wzrost stężenia kwasów humusowych wpływał na spadek przepuszczalności membran. Zawartość w nadawie 1 g Fe²⁺/m³ nie wpływała na zmianę wartości α użytych membran (w porównaniu do wartości uzyskanych przy ultrafiltracji roztworów nie zawierających jonów metalu). Ze wzrostem stężenia metalu w nadawie obserwowano spadek α , na skutek blokowania membrany przez wytrącające się połączenia metalo-organiczne. Dla obydwu typów membran wzrost stężenia żelaza w nadawie z 1 do 20 g/m³ powodował spadek α o 20-30%.

Wpływ właściwości fizyko-chemicznych można zilustrować porównując przykładowo wartości α dla dwu typów membran. Przy $C_{SH}=20$ g/m³ i $C_{Fe}=10$ g/m³ dla membran 1S 20 $\alpha=0.84$, podczas gdy dla membran 1S¹⁰20 $\alpha=0.69$.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w przypadku konieczności oczyszczania wód zawierających zarówno kwasy humusowe jak i rozpuszczalne związki żelaza, przy niskiej (< 1 g/m³) zawartości jonów Fe²⁺, korzystniejsze byłoby stosowanie membran silniej hydrofilowych (1S 20). Przy wyższych stężeniach żelaza w wodzie, zdecydowanie wyższą efektywność usuwania związków żelaza przy zbliżonej skuteczności zatrzymywania substancji humusowych, zapewnić mogą bardziej zwarte i silniej hydrofobowe membrany typu 1S¹⁰20.

7.6.3. Usuwanie jonów manganu.

W celu określenia możliwości zatrzymywania związków manganu przez wyselekcjonowane membrany, wytwarzane z sulfonowanego polisulfonu, ultrafiltracji poddawano roztwory MnCl₂ o stężeniu Mn⁺²: 0.2, 1 i 2 g/m³. Odczyn roztworów wynosił pH=6.6, a wartość ciśnienia transmembranowego $\Delta p=0.05$ MPa.

Uzyskane efekty, tzn. współczynnik retencji manganu R_{Mn} i względną przepuszczalność α przedstawiono w tab.12.

Tabela 12. Wpływ stężenia manganu na zdolności separacyjne i transportowe membran 1S 20 i 1S¹⁰ 20.

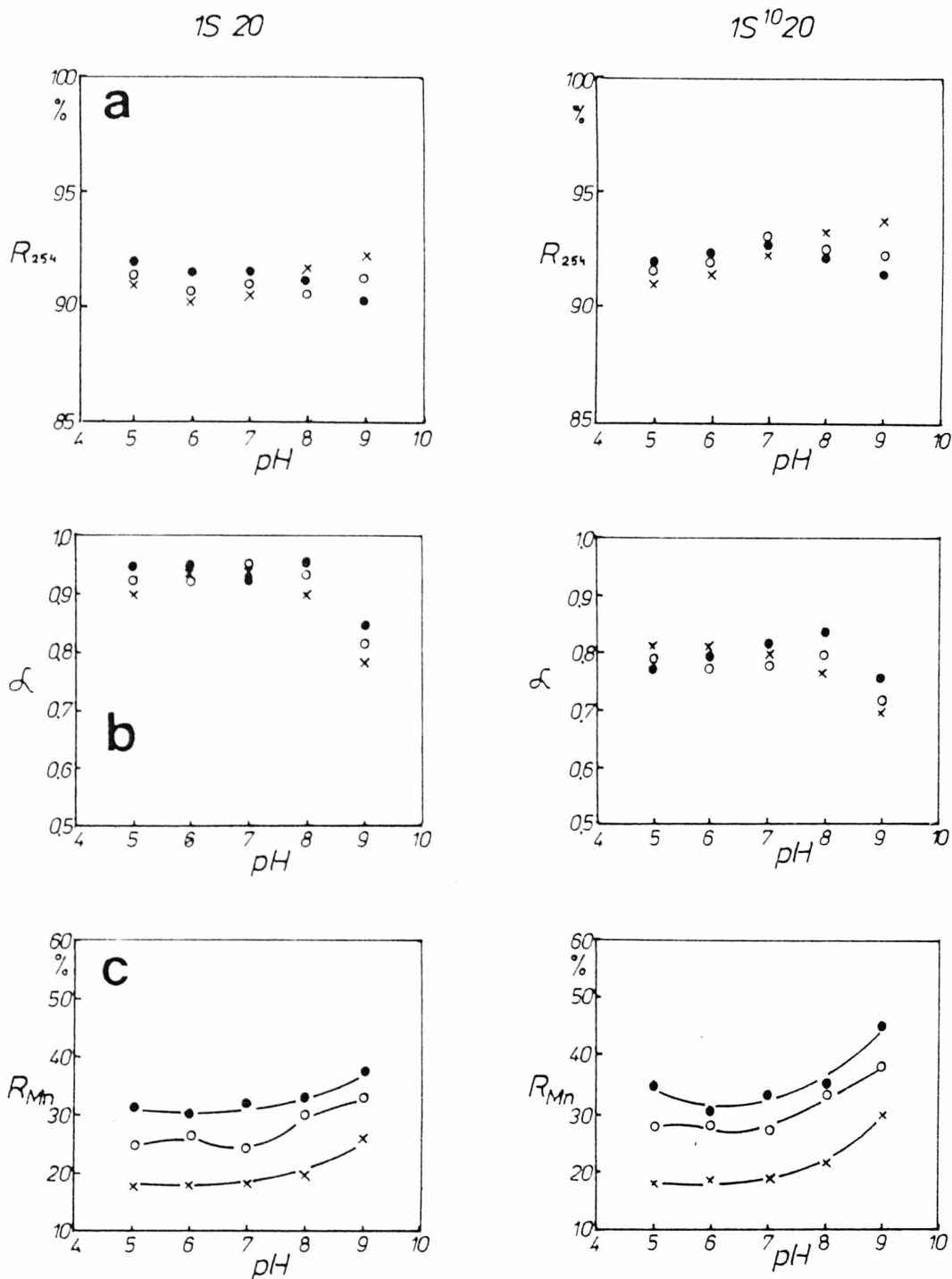
c_{Mn} g/m ³	1S 20		1S ¹⁰ 20	
	R, %	α	R, %	α
0.2	17.4	1.00	16.3	1.00
1	17.1	1.00	15.8	1.00
2	15.2	1.00	14.7	1.00

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że tylko niewielka ilość jonów manganu jest zatrzymywana przez stosowane membrany. Efekt ten jest uzyskany jedynie dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym pomiędzy materiałem membrany a jonami Mn^{2+} (gdyż przy pH=6.6 jedynie taka forma manganu występuje w roztworze), o czym świadczy to iż nie obserwowano spadku α , tzn. nie zachodzi blokowanie membran. Stąd też przy zastosowaniu membran z większą zawartością grup sulfonowych (1S 20) uzyskano nieznacznie wyższe wartości współczynnika retencji manganu (R_{Mn}).

7.6.4. Współusuwanie manganu i kwasów humusowych w procesie ultrafiltracji.

Do badań użyto roztworów zawierających 20 g/m³ kwasów humusowych oraz 0.2, 1 i 2 g Mn^{2+} /m³. Odczyn roztworów zmieniano w zakresie pH 5 - 9. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rys.25.

U obydwu rodzajów użytych membran zaobserwowano, że w badanym zakresie odczynu obecność związków manganu nieznacznie wpływa na współczynnik retencji substancji humusowych (rys.25a), a uzyskiwane wartości są zbliżone do otrzymanych w przypadku ultrafiltracji roztworów pozbawionych jonów metalu. Dla badanych stężeń manganu wartość współczynnika retencji kwasów humusowych wynosi 90-92.5% dla membran 1S 20 i 91.5-94% dla membran 1S¹⁰ 20. Nieznaczny wzrost współczynnika retencji substancji humusowych przy pH≥8 może być efektem wytrącania MnO_2 z roztworów wraz z którym usuwane były koloidy kwasów humusowych.



Rys. 25. Wpływ pH oraz obecności kwasów humusowych na:
 a- współczynnik retencji substancji humusowych (R_{254}),
 b- względną przepuszczalność (α),
 c- współczynnik retencji manganu (R_{Mn}). ($\Delta p = 0.05 \text{ MPa}$,
 $c_{SH} = 20 \text{ g/m}^3$). ● - 0.2 g Mn/m³, ○ - 1 g Mn/m³, x - 2 g Mn/m³

W zakresie pH <5-7> nie obserwowano istotnej zależności pomiędzy odczynem a współczynnikiem retencji manganu. Wartość tego parametru zależała natomiast od wielkości stosunku stężeń SH/Mn. Wraz ze wzrostem stężenia manganu wartość R_{Mn} była mniejsza, tak że przy stężeniu $2 \text{ g Mn}^{2+}/\text{m}^3$ wielkość współczynnika retencji manganu (ok. 18%) była zbliżona do obserwowanej w przypadku ultrafiltracji roztworów MnCl_2 bez domieszek organicznych. Przy wzroście pH powyżej 8 dla obydwu stosowanych membran stwierdzono wzrost wartości R_{Mn} wynikający z początkowej fazy wytrącania związków manganu. W rezultacie przy pH=9 i $c_{0, Mn} = 0.2 \text{ g/m}^3$ uzyskano dla membrany 1S 20 $R_{Mn} = 38.2\%$, a dla 1S¹⁰ 20 45.4%. Przy stężeniu początkowym manganu 2 g/m^3 wartości tego parametru wynosiły odpowiednio 26.0 i 29.8 %.

Wg Gamble i in. [66] jony Mn^{2+} tworzą z kwasami humusowymi słabe kompleksy zewnątrzsferowe, co tłumaczy słabe efekty usuwania tych związków przy współwystępowaniu substancji humusowych. Potwierdziły się też przypuszczenia Sholkovitza [67], że ze wzrostem stosunku SH/Mn oddziaływania metalo-organiczne są silniejsze i większa ilość jonów metalu tworzy kompleksy z materiałem organicznym.

W rezultacie współstrącania związków manganu i substancji humusowych przy pH=9 obserwowano ok. 10% spadek wartości względnej przepuszczalności α , na skutek blokowania membrany przez wytrącające się substancje. W zakresie pH 5-8 wartości względnej przepuszczalności w niewielkim stopniu zależały od odczynu i były zbliżone do uzyskiwanych w przypadku ultrafiltracji roztworów substancji humusowych pozbawionych domieszek nieorganicznych.

Tak więc membrany wytwarzane z sulfonowanego polisulfonu pozwalają w nieznacznym jedynie stopniu usuwać z wody rozpuszczalne związki manganu. W przypadkach współwystępowania związków manganu i kwasów humusowych efektywność usuwania jonów metalu rośnie wraz ze zmniejszaniem się ich stężenia w wodzie, przy czym wpływ odczynu w zakresie pH 5-8 jest niewielki dla obydwu typów membran.

Nieco korzystniejsze wydają się przy tym membrany silniej hydrofilowe (1S 20), których właściwości transportowe są lepsze niż membran 1S¹⁰20. Są one przy tym mniej podatne na blokowanie.

7.6.5. Usuwanie jonów miedzi.

Możliwości usuwania z roztworów jonów miedzi badano poddając ultrafiltracji przez membrany wytwarzane z SPSF roztwory $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu jonów Cu^{2+} 1, 5 i 10 g/m³. W tab.13. zestawiono obliczone, na podstawie wyników pomiarów, wartości współczynnika retencji i względnej przepuszczalności membran serii 1S 20 i 1S¹⁰20.

Tabela 13. Zdolności separacyjne i transportowe membran serii 1S 20 i 1S¹⁰20 w stosunku do roztworów zawierających jony miedzi (pH 7).

c_{Cu} g/m ³	1S 20		1S ¹⁰ 20	
	R %	α	R %	α
1	38.9	1.0	41.2	0.98
5	26.4	1.0	34.1	0.96
10	19.2	0.98	25.7	0.92

Dla obydwu typów membran zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia jonów miedzi w roztworze wyjściowym malał stopień ich zatrzymania przez membrany, przy jednoczesnym spadku przepuszczalności. Było to efektem powstawania trudno rozpuszczalnych związków miedzi typu $\text{Cu}(\text{OH})_2$, które wytrącając się przy powierzchni membrany powodowały zatykanie porów skórki, a tym samym spadek przepuszczalności błony. Bardziej zwarta skórka membran 1S¹⁰20 pozwalała na zatrzymanie większej ilości tych związków, czego konsekwencją był wyższy spadek przepuszczalności. Potwierdziły to badania przeprowadzone przy pH 5, gdzie dla obydwu typów zastosowanych membran stopień zatrzymania jonów Cu^{2+} nie był wyższy niż 9 % przy jedno-

częściej niezminionej wydajności hydraulicznej procesu.

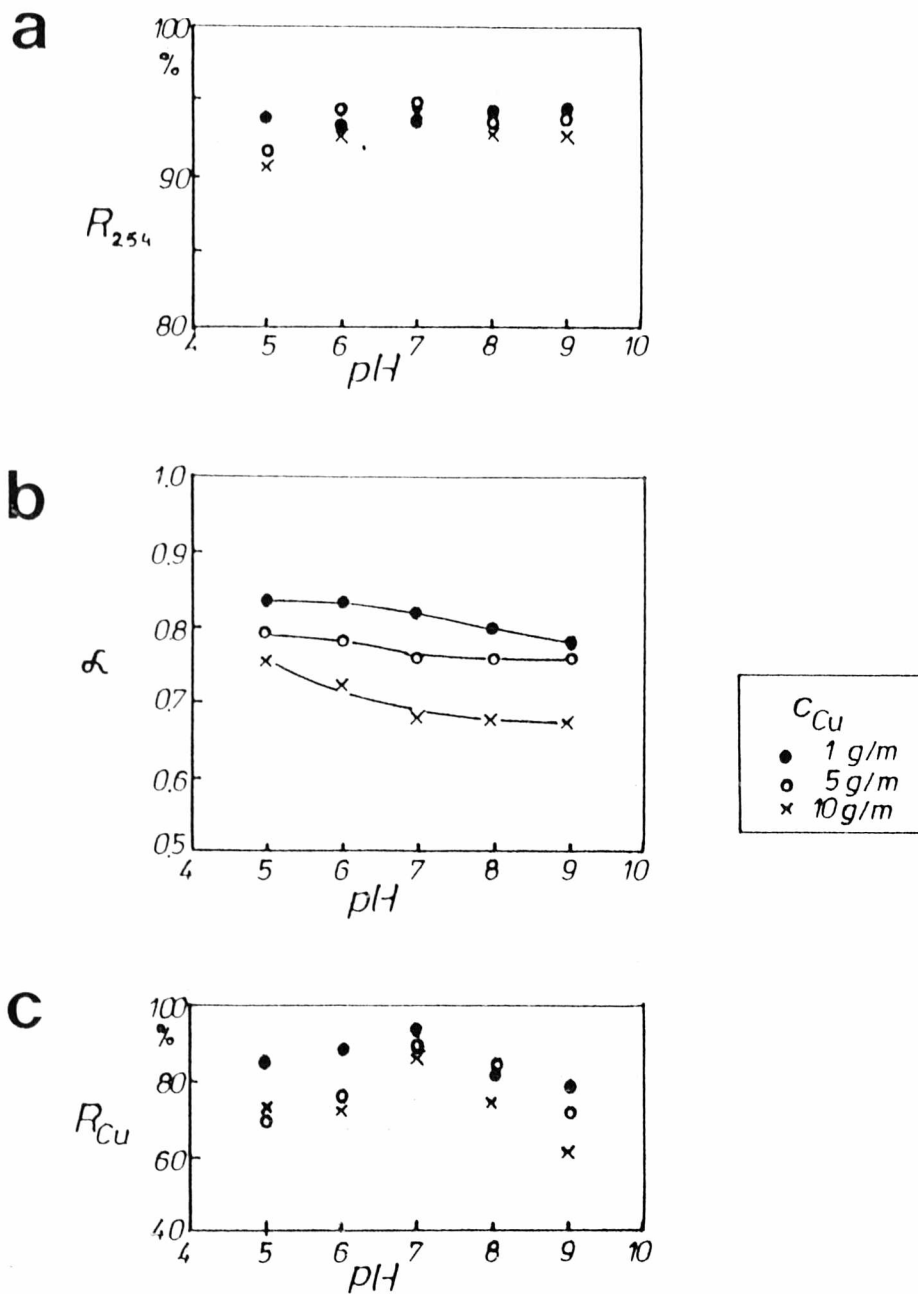
Tak więc w przypadku ultrafiltracji wód zawierających związki miedzi, w warunkach odpowiadających wodom naturalnym (pH ok. 7), należy spodziewać się istotnego zmniejszenia wydajności hydraulicznej membran na skutek osadzania się na ich powierzchni trudnorozpuszczalnych związków miedzi.

7.6.6. Współusuwanie miedzi i kwasów humusowych w procesie ultrafiltracji.

Efektywność ultrafiltracji roztworów zawierających jony miedzi i kwasy humusowe przebadano na przykładzie roztworów zawierających 20 g SH/m³ oraz 1, 5 i 10 g Cu²⁺/m³. Odczyn roztworów korygowano w zakresie pH 5 - 9. W serii testów mających na celu określenie wpływu odczynu roztworów na przebieg współusuwania jonów miedzi i kwasów humusowych użyto membrany 1S 20. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rys. 26.

Analizując przebieg zależności pomiędzy odczynem roztworu a retencją substancji humusowych stwierdzono, że przebieg tych krzywych jest zbliżony do obserwowanego dla roztworów nie zawierających związków miedzi i w zakresie pH 5 - 9 nie stwierdza się istotnej zależności między R_{254} a pH. Nieznaczny wzrost retencji kwasów humusowych z roztworów zawierających 10 g Cu²⁺/m³ przy pH ok. 7 może wynikać ze współwytrącania ligandów organicznych z trudno rozpuszczalnymi związkami miedzi.

Stwierdzono też, że odczyn roztworu miał istotny wpływ na zmianę przepuszczalności membran i ze wzrostem pH od 5 do 7 α malało średnio o 3 %, podczas gdy przy dalszym wzroście pH (do 9) α nie ulegało istotnej zmianie. Jest to efektem odkładania się kompleksów metalo-organicznych i nieorganicznych na powierzchni membrany. Przy wzroście pH, dysocjacja grup OH⁻ ligandów organicznych i związane z tym występowanie wyższych sił odpychania pomiędzy koloidami organicznymi a materiałem membrany, równoważyły spadek przepuszczalności wynikający z wytrącania się trudnorozpuszczalnych związków miedzi.



Rys. 26. Wpływ pH oraz stężenia miedzi na:

a- współczynnik retencji kwasów humusowych (R_{254}),

b- względną przepuszczalność (α),

c- współczynnik retencji miedzi (R_{Cu}). (membrany 1S 20;

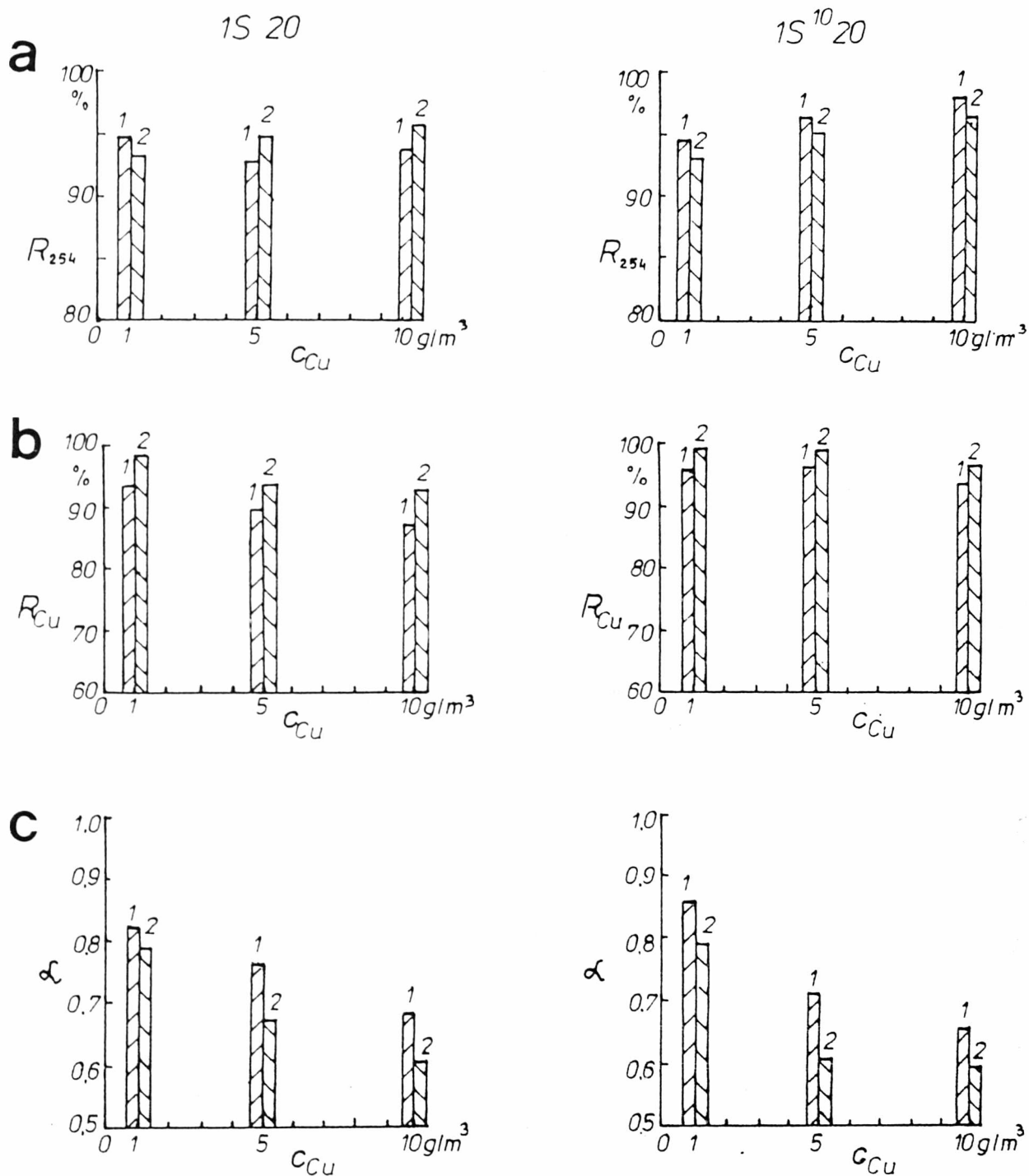
$\Delta p = 0.05 \text{ MPa}$, $c_{SH} = 20 \text{ g/m}^3$).

Badania te wykazały, że stopień usunięcia jonów miedzi w istotny sposób zależy od odczynu roztworu, parametru wpływającego na efektywność wiązania jonów metalu przez ligandy organiczne. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem odczynu roztworów od pH 5 do 7 skuteczność usunięcia miedzi z roztworu rośnie (do 94% przy $c_{\text{Cu}} = 1 \text{ g/m}^3$), zaś przy dalszym wzroście - do pH 9 - R_{Cu} maleje do wartości poniżej 80 % dla wszystkich badanych stężeń miedzi. Zależność ta jest efektem tego, iż przy pH ok. 7 połączenia metalo-organiczne są najbardziej stabilne [10], zaś niezwiązane jony miedzi wytrącane są w postaci trudno rozpuszczalnych związków nieorganicznych. Zwiększanie stężenia jonów OH^- powoduje wiązanie jonów miedzi przez ligandy nieorganiczne (np. OH^- , ...).

Przedmiotem badań, mających na celu określenie wpływu stężenia substancji humusowych na efektywność współusuwania jonów miedzi, były roztwory modelowe zawierające 20 i 40 g SH/m³. Stężenie jonów miedzi wynosiło 1, 5 i 10 g/m³, a pH roztworów 7. Badania te miały też na celu porównanie efektywności usuwania domieszek wody przy zastosowaniu membran typu 1S 20 i 1S¹⁰20. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 27.

Stwierdzono, że oba typy membran pozwalają na osiągnięcie zbliżonych skuteczności usuwania miedzi i substancji humusowych. Niewielki był również wpływ początkowych stężeń miedzi i substancji humusowych na skuteczność tego procesu.

Zaobserwowano, że wzrost stężenia substancji humusowych z 20 do 40 g/m³ pozwolił na zwiększenie współczynnika retencji miedzi średnio tylko o 5.5 %. Jednocześnie wzrost stężenia początkowego substancji humusowych i miedzi powodował istotny spadek przepuszczalności membran. Membrany typu 1S¹⁰20 posiadające bardziej zwartą skórkę oraz słabsze powinowactwo hydrofilowe pozwalały wprowadzić na nieznacznie większą retencję miedzi i substancji humusowych lecz efekt ten osiągany był kosztem większego (ze wzrostem stężenia Cu) spadku przepuszczalności. Wytworzony na powierzchni membran "placek", składający się z sub-

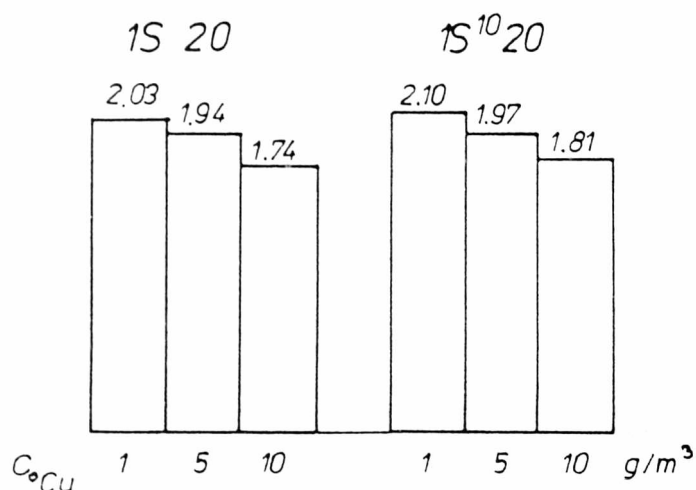


Rys.27. Wpływ stężenia kwasów humusowych i jonów miedzi oraz typu zastosowanej membrany na:

- a- współczynnik retencji kwasów humusowych (R_{254}),
 - b- współczynnik retencji miedzi (R_{Cu}),
 - c- względną przepuszczalność (α),
- ($pH=7$, $\Delta p=0.05MPa$, 1 - 20 g SH/ m^3 , 2 - 40 g SH/ m^3)

stancji organicznych i nieorganicznych, stanowił dodatkową warstwę filtracyjną powodujący wzrost oporów hydraulicznych układu.

Analizując zależności pomiędzy współczynnikiem zaęzienia jonów przez dwa badane typy membran (rys.28), przy stężeniu początkowym substancji humusowych 20 g/m^3 i po 2 godzinach pracy układu stwierdzono, że nieznacznie wyższe wartości tego parametru uzyskano dla membran typu $1S^{10}20$. Bardziej zwarta struktura tych membran powodowała na zatrzymanie w retentacie większej ilości związków miedzi. Przy stężeniu początkowym miedzi 1 g/m^3 po 2 godzinach pracy układu możliwe było 2-krotne zwiększenie zawartości tego metalu w retentacie. Jednocześnie wzrost stężenia jonów metalu w nadawie powodował spadek wartości CF_{Cu} . Zaobserwowano też, że współczynnik zaęzienia substancji humusowych był wyższy o 5-20 % od wartości tego parametru dla jonów miedzi.



Rys.28. Wpływ stężenia początkowego miedzi i typu membrany na wielkość współczynnika zaęzienia metalu po 2 godzinach pracy układu ($C_{0SH} = 20 \text{ g/m}^3$, $pH=7$).

Badane membrany pozwalają więc usuwać jony miedzi z wodnych roztworów ze stosunkowo niewielką skutecznością (nie przekraczającą 41%). Równoczesna, z jonami miedzi, obecność substancji humusowych powodowała podwyższenie tej skuteczności do poziomu 86-99%, przy równoczesnej skuteczności usuwania substancji humu-

sowych wynoszącej 93-98%. Właściwości transportowe i separacyjne obu typów testowanych membran są w tym przypadku zbliżone.

7.6.7. Usuwanie jonów cynku.

Dla sprawdzenia przydatności membran wytwarzanych z sulfonowanego polisulfonu do usuwania związków cynku z roztworów wodnych ultrafiltracji poddawano modelowe roztwory ZnCl_2 zawierające 1, 5 i 10 g $\text{Zn}^{2+}/\text{m}^3$. Odczyn roztworów modelowych wynosił pH 7, ciśnienie transmembranowe $\Delta p = 0.05$ MPa. Uzyskane wyniki badań zestawiono w tabeli 14.

Tabela 14. Zdolności separacyjne i transportowe membran serii 1S 20 i 1S¹⁰20 w stosunku do roztworów zawierających jony cynku (pH 7).

c_{Zn} g/m ³	1S 20		1S ¹⁰ 20	
	R %	α	R %	α
1	25.0	1.0	30.2	1.0
5	8.3	1.0	15.9	0.99
10	7.1	0.98	7.9	0.97

W oparciu o uzyskane wyniki badań można wnioskować, że zastosowane membrany pozwalają co najwyżej w 30 % zatrzymać związki cynku zawarte w roztworach wodnych. Efekt ten jest osiągany dzięki zatrzymywaniu przez membrany trudno rozpuszczalnych związków cynku ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), powstających w roztworze przy tym odczynie środowiska. Częściowo rezultat ten jest także efektem wymiany jonowej wolnych jonów Zn^{2+} z grupami sulfonowymi matrycy polimerowej.

Podobnie jak to miało miejsce w przypadku ultrafiltracyjnego oczyszczania roztworów zawierających jony miedzi, bardziej zwarta struktura membran 1S¹⁰20 pozwalała na zatrzymanie większej ilości związków cynku lecz rezultat ten był osiągany przy istotnym spadku przepuszczalności.

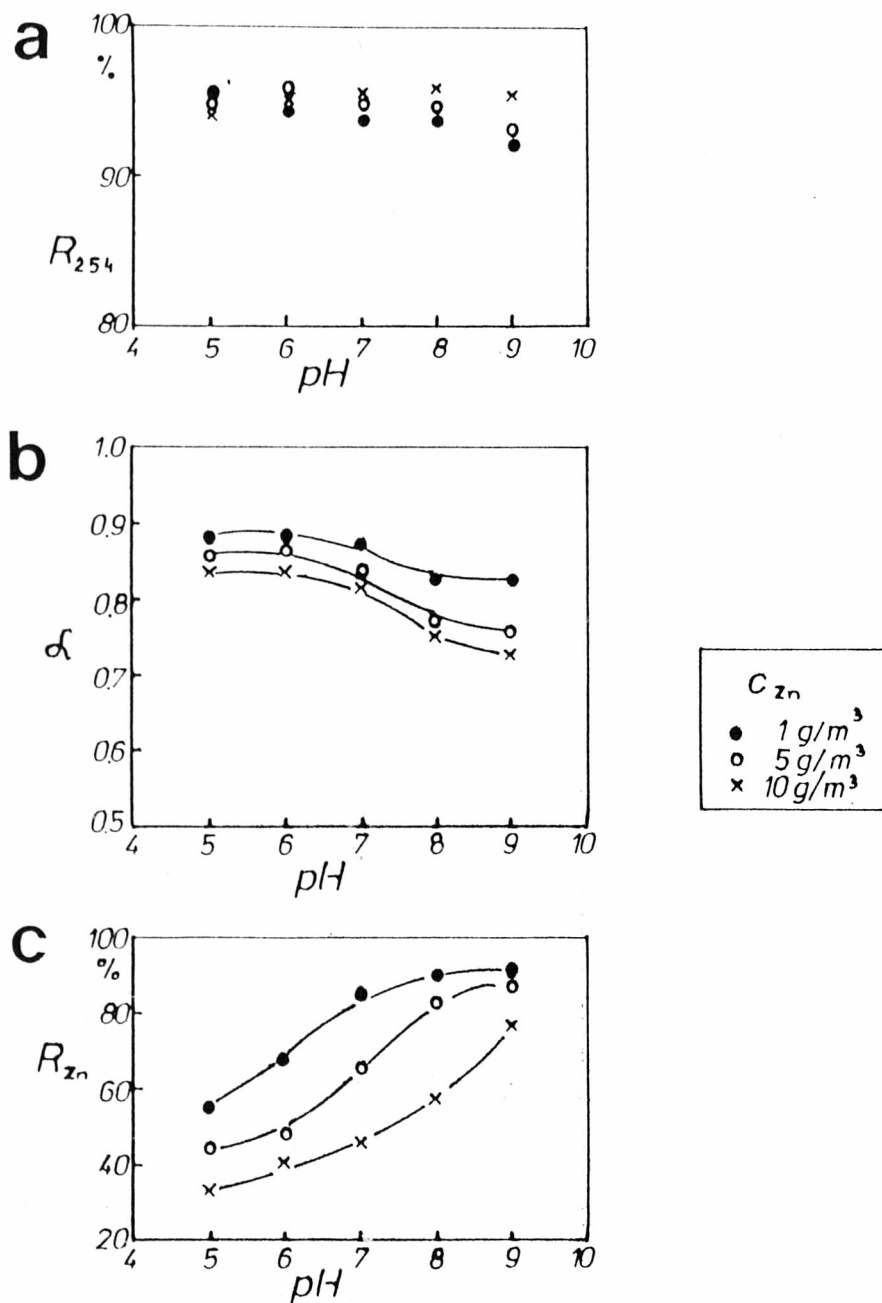
7.6.8. Współusuwanie cynku i kwasów humusowych w procesie ultrafiltracji.

Przedmiotem badań były roztwory zawierające 20 g/m^3 substancji humusowych oraz $1, 5$ i $10 \text{ g Zn}^{2+}/\text{m}^3$. Odczyn roztworów korygowano w zakresie pH $5 - 9$.

W początkowym etapie badań określono wpływ odczynu roztworu na efektywność przebiegu ultrafiltracji badanego medium. Do tych badań zastosowano membrany 1S 20.

Wyniki badań, przedstawione na rys. 29 wskazują, że w badanym zakresie parametrów roztworów nie obserwuje się wyraźnej zależności pomiędzy początkowym stężeniem cynku, a retencją substancji humusowych. Jedynie przy pH 9 uzyskano nieznacznie wyższą wartość R_{254} dla roztworu zawierającego $10 \text{ g Zn}^{2+}/\text{m}^3$ niż to miało miejsce przy niższych stężeniach jonów tego metalu w wodzie. Jest to efektem współstrącania koloidów humusowych z wytrącającym się Zn(OH)_2 . Rezultatem tego jest także obniżenie wartości względnej przepuszczalności, szczególnie istotne dla wyższych stężeń cynku w roztworze wyjściowym. Przy stężeniu początkowym $1 \text{ g Zn}^{2+}/\text{m}^3$ obserwuje się spadek α z 0.875 przy pH 7 do 0.83 przy pH 9 , podczas gdy przy $c_{\text{Zn}} 10 \text{ g/m}^3$ wartości te wynoszą odpowiednio 0.836 i 0.725 . Jednocześnie w zakresie pH $5-7$ wartości α są zbliżone i w niewielkim stopniu zależą od początkowego stężenia jonów metalu.

Współwystępowanie substancji humusowych w roztworze jonów cynku powodowało znaczne podniesienie skuteczności usuwania z roztworu jonów metalu. Przy obojętnym odczynie środowiska retencja związków cynku wynosiła $84.8, 65.3$ i 45.8% odpowiednio dla początkowych stężeń cynku w roztworze $1, 5$ i 10 g/m^3 . Niższa retencja związków cynku, w porównaniu z uzyskaną dla związków miedzi, jest także efektem niższej podatności jonów metalu na tworzenie kompleksów ze związkami humusowymi, co jest zgodne z uszeregowaniem Iwanga-Williamsa. Z tego też powodu ze wzrostem stężenia jonów cynku w roztworze wyjściowym, ich stopień usunięcia w procesie ultrafiltracji malał w istotny sposób.

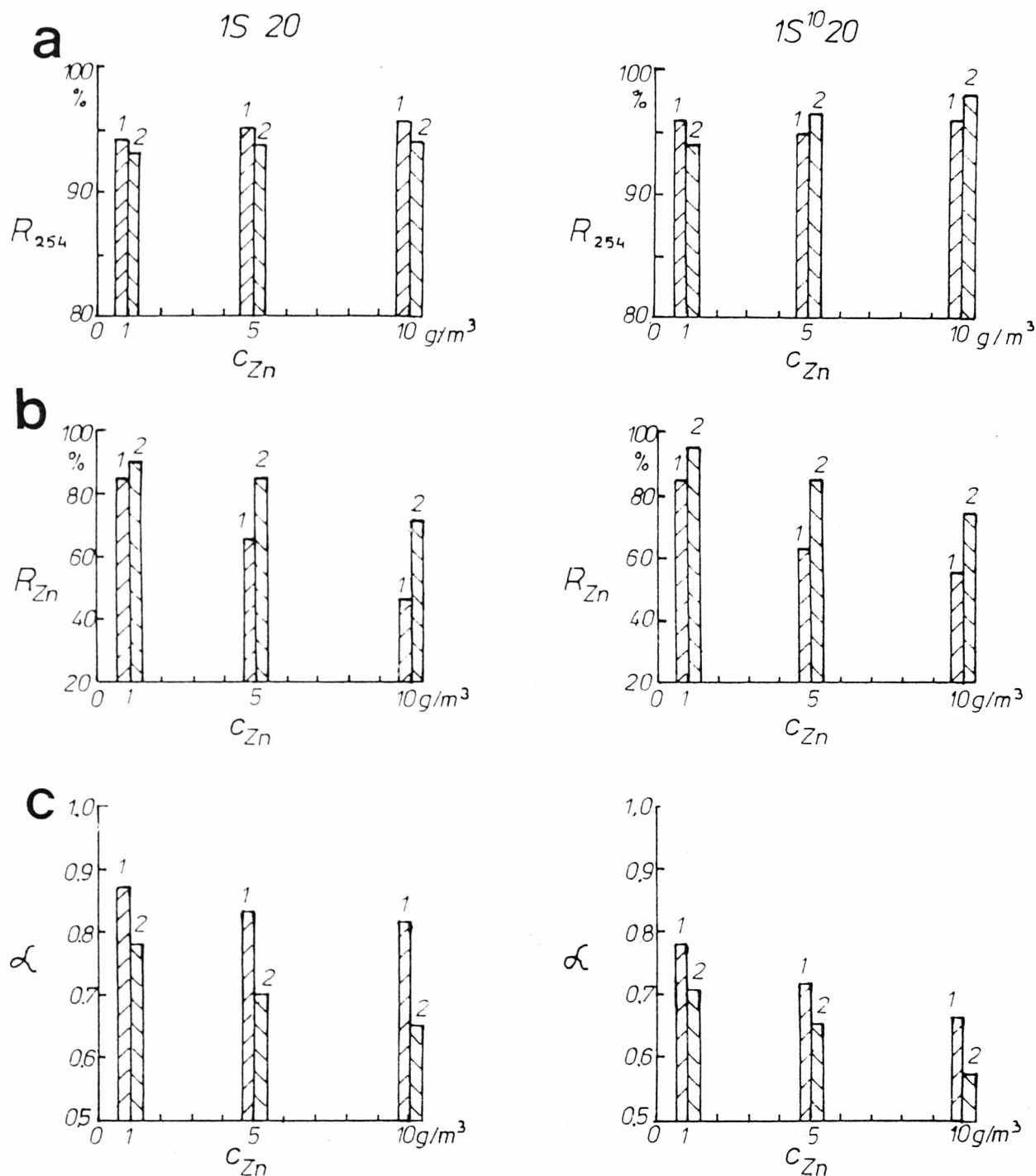


Rys. 29. Wpływ pH oraz stężenia jonów cynku na:
a- współczynnik retencji kwasów humusowych (R_{254}),
b- względną przepuszczalność (α),
c- współczynnik retencji cynku (R_{Zn}). (membrany 1S 20;
 $\Delta p = 0.05 \text{ MPa}$, $c_{SH} = 20 \text{ g/m}^3$).

Porównanie efektów badań uzyskanych dla obu typów testowanych membran przy stężeniach substancji humusowych 20 i 40 g/m³, pH 7 i wcześniej przyjętych stężeniach jonów cynku przedstawiono na rys.30.

Podobnie jak to miało miejsce w przypadku jonów manganu i miedzi niewielki był wpływ stężenia jonów metalu na skuteczność zatrzymania przez membrany substancji organicznych. Wartości retencji substancji humusowych utrzymywały się na poziomie zbliżonym do obserwowanego w przypadku ultrafiltracji roztworów nie zawierających jonów metalu (ok. 95%). Stwierdzono również, że membrany 1S¹⁰20 zatrzymywały nieco większą ilość substancji organicznych. Dla membran tych R_{254} dla roztworu wyjściowego zawierającego 40 g SH/m³ przy c_{Zn} 10 g/m³ przyjmuje wartość wyższą (98.6 %) niż obserwowana przy stężeniu 20 g SH/m³ (96.4 %). Wynika to z faktu iż zwarta struktura tych membran jest intensywniej blokowana przez wytrącające się z roztworu związki cynku. Potwierdzają to niższe, niż dla membrany 1S 20, wartości przepuszczalności względnej α . Dodatkowo przy zastosowaniu membran 1S¹⁰20 następował ponad 20 % spadek α przy wzroście stężenia początkowego cynku z 1 do 10 g/m³ (c_{SH} 40 g/m³), gdy użycie membran 1S 20 obniżało to niekorzystne zjawisko tylko o ok. 16%.

Niskie początkowe stężenie jonów metalu (1 g/m³) w roztworze wyjściowym pozwalało na ok. 90 % obniżenie ich stężenia w permeacie. Dla roztworu filtrowanego przez membrany 1S 20 i stężenia początkowego substancji humusowych 20 g/m³ stężenie cynku w permeacie wynosiło 0.15 g/m³, podczas gdy przy c_{SH} 40 g/m³ było ^{ponad} dwukrotnie wyższe. Wzrost stężenia jonów metalu w naddawie do 10 g/m³ spowodował, że jego zawartość w permeacie wynosiła odpowiednio: 5.4 i 2.9 g/m³. ^{Dla membran 1S¹⁰20} przy stężeniu początkowym cynku 10 g/m³ oraz c_{SH} 20 g/m³, stężenie metalu w permeacie wynosiło 4.4 g/m³, zaś przy c_{SH} 40 g/m³ - 2.6 g/m³.



Rys. 30. Wpływ stężenia kwasów humusowych i związków cynku oraz typu zastosowanej membrany na:

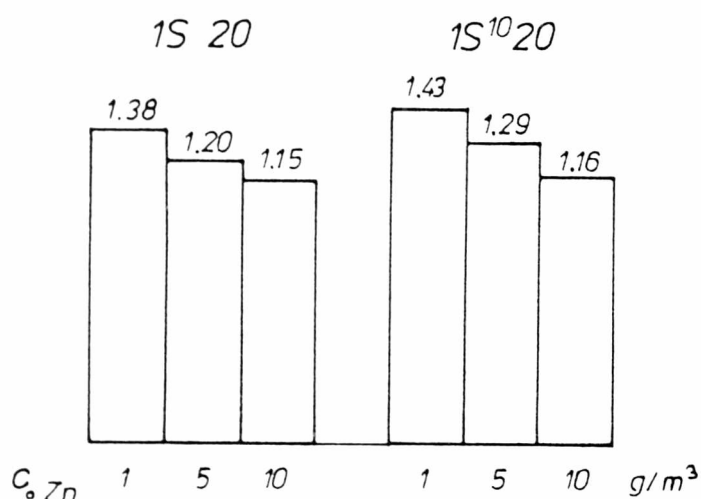
a- współczynnik retencji kwasów humusowych (R_{254}),

b- współczynnik retencji cynku (R_{Zn}),

c- względną przepuszczalność (α).

($pH=7$, $\Delta p=0.05MPa$, 1 - 20 g SH/m³, 2 - 40 g SH/m³)

Przedstawione na rys. 31 współczynniki zateżenia cynku CF_{Zn} , wskazują, że w przypadku obydwu zastosowanych membran wartość tego parametru maleje ze wzrostem początkowego stężenia metalu. Uzyskane współczynniki zateżenia cynku są niższe niż obserwowane dla miedzi. Przy stężeniu początkowym cynku 1 g/m^3 , po 2 godzinach pracy układu, stężenie metalu w koncentracie jest ok. 1.4 raza większe niż w nadawie. Wartość tego parametru niezależnie zależy od typu zastosowanej membrany. Różnice w wartościach CF_{Zn} , dla różnych membran, maleją wraz ze wzrostem stężenia metalu w nadawie i przy stężeniu początkowym 10 g Zn/m^3 dla membrany 1S 20 $CF_{Zn}=1.15$, zaś dla 1S¹⁰20 $CF_{Zn}=1.16$.



Rys. 31. Wpływ stężenia początkowego cynku i typu membrany na wielkość współczynnika zateżenia metalu po 2 godzinach pracy układu ($C_{SH}=20 \text{ g/m}^3$, $pH=7$).

Ogólnie więc, możliwości usuwania jonów cynku oraz współusuwania ich z kwasami humusowymi, przy zastosowaniu obu typów badanych membran, są podobne jak dla roztworów zawierających jony miedzi.

7.6.9. Porównanie efektywności ultrafiltracyjnego usuwania jonów metali.

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na porównanie możliwości zastosowania membran ultrafiltracyjnych wytwarzanych z sulfonowanego polisulfonu do usuwania jonów metali z roztworów wodnych. W tab.15 zestawiono wartości współczynników retencji metali (R_{Me}) i względną przepuszczalność membran dla czterech badanych jonów przy stężeniu początkowym metalu 1 g/m^3 , ciśnieniu transmembranowym 0.05 MPa i obojętnym odczynie roztworu.

Tabela 15. Zdolności separacyjne i transportowe membran serii 1S 20 i 1S¹⁰ 20 w stosunku do roztworów zawierających 1 g/m^3 jonu metalu.

	1S 20				1S ¹⁰ 20			
	Fe	Mn	Cu	Zn	Fe	Mn	Cu	Zn
$R_{Me}, \%$	25.1	17.1	38.9	25.0	32.1	15.8	41,2	30.1
α	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.98	1.0

Obecność jonów metali nie wpływała więc, lub też wpływała w bardzo niewielkim stopniu (Cu), na zmiany przepuszczalności membran. Przy stężeniu początkowym metalu w nadawie 1 g/m^3 przepuszczalność membran nie odbiegała od przepuszczalności uzyskiwanej dla wody destylowanej.

Testowane membrany ultrafiltracyjne pozwalały w ograniczonym stopniu usuwać z roztworów jony metali. Usuwanie to zachodziło przede wszystkim w wyniku wytrącania się z roztworów ich trudno rozpuszczalnych związków. Częściowo rezultat ten był efektem wymiany jonowej wolnych jonów metali z grupami sulfonowymi macierzy polimerowej. Bardziej zwarte i silniej hydrofobowe membrany 1S¹⁰ 20 zatrzymywały nieznacznie więcej wytrąconych związków.

Współwystępowanie w roztworach substancji humusowych powodowało istotną poprawę efektywności usunięcia jonów metali z roztworu (tab.16).

Tabela 16. Zdolności separacyjne i transportowe membran w stosunku do roztworów zawierających 20 g/m³ kwasów humusowych i 1 g/m³ jonu metalu (pH=7, Δp=0.05MPa).

	1S 20				1S ¹⁰ 20			
	Fe	Mn	Cu	Zn	Fe	Mn	Cu	Zn
R _{Me} , %	100	24.9	94.1	84.8	100	27.6	95.0	85.2
R ₂₅₄ , %	92.2	91.3	94.6	94.1	92.5	93.1	94.3	95.9
α	0.886	0.955	0.823	0.876	0.800	0.783	0.716	0.784

Jest to efektem tworzenia kompleksów pomiędzy wielkocząsteczkowymi substancjami humusowymi a jonami metali. Dodatkowo występowało zjawisko współstrącania wytrącających się związków metalu (Fe, Cu) z koloidalnymi substancjami humusowymi. Niski stopień usunięcia z roztworów jonów manganu wynikał z tego, iż w zakresie odczynu obojętnego tylko nieznaczna ilość jonów tego metalu jest wiązana przez grupy funkcyjne substancji humusowych.

Zaobserwowane zależności, pomiędzy rodzajem jonu metalu a stopniem jego usunięcia, są zgodne z wcześniejszymi przewidywaniami opartymi na analizie szeregu Iwinga-Williamsa, opisującego podatność jonów metali na tworzenie kompleksów z substancjami organicznymi. Jony Fe i Cu, jako najbardziej podatne na wiązanie przez substancje organiczne były w najwyższym stopniu usuwane z roztworów.

Nieznaczny był wpływ obecności jonów metali w roztworze na stopień usunięcia substancji humusowych. Na skutek wytrącania z roztworów trudno rozpuszczalnych związków metali i blokowania przez nie skórki membran następował pewien przyrost R₂₅₄, lecz odbywało się to kosztem spadku przepuszczalności. W przypadku

roztworów zawierających jony manganu, które były słabo wiązane przez substancje humusowe i nie wytrącały się przy pH ok.7, nie stwierdzono wpływu obecności jonów tego metalu na skuteczność usuwania substancji humusowych.

Uzyskane skuteczności usunięcia miedzi (do 95%) i cynku (do 92%) są wyższe niż określone dla innych metod oczyszczania wody. Wg Świderskiej [10] mogą wynosić one:

- dla filtracji przez twardą bibułę: $R_{SH} \cong 50\%$
 $R_{Cu} \cong 60\%$
 $R_{Zn} < 10\%$
- dla 2-godzinnej sedymentacji: $R_{SH} \cong 10\%$
 $R_{Cu} \cong 5\%$
 $R_{Zn} < 5\%$
- dla sorpcji na pylistym węglu aktywnym: $R_{SH} \cong 70\%$
 $R_{Cu} \cong 45\%$
 $R_{Zn} \cong 20\%$
- dla koagulacji $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$: $R_{SH} \cong 90\%$
 $R_{Cu} \cong 80\%$
 $R_{Zn} \cong 10\%$
- dla koagulacji $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$: $R_{SH} \cong 90\%$
 $R_{Cu} \cong 85\%$

7.7. Usuwanie i współusuwanie fenoli i WWA.

7.7.1. Usuwanie fenolu.

Fenol jest jednym z częściej występujących zanieczyszczeń wody. Badania mające na celu określenie skuteczności jego usuwania w procesie ultrafiltracji z zastosowaniem membran wytwarzanych z SPSF przeprowadzono dla roztworów zawierających 0.05, 0.1 i 0.5 g fenolu/m³. Odczyn roztworów modelowych wynosił pH 7. Wartości współczynnika retencji fenolu R_f i względnej przepuszczalności testowanych membran zestawiono w tab.17.

Tabela 17. Zdolności separacyjne i transportowe membran serii 1S 20 i 1S¹⁰20 w stosunku do roztworów zawierających fenole (pH 7).

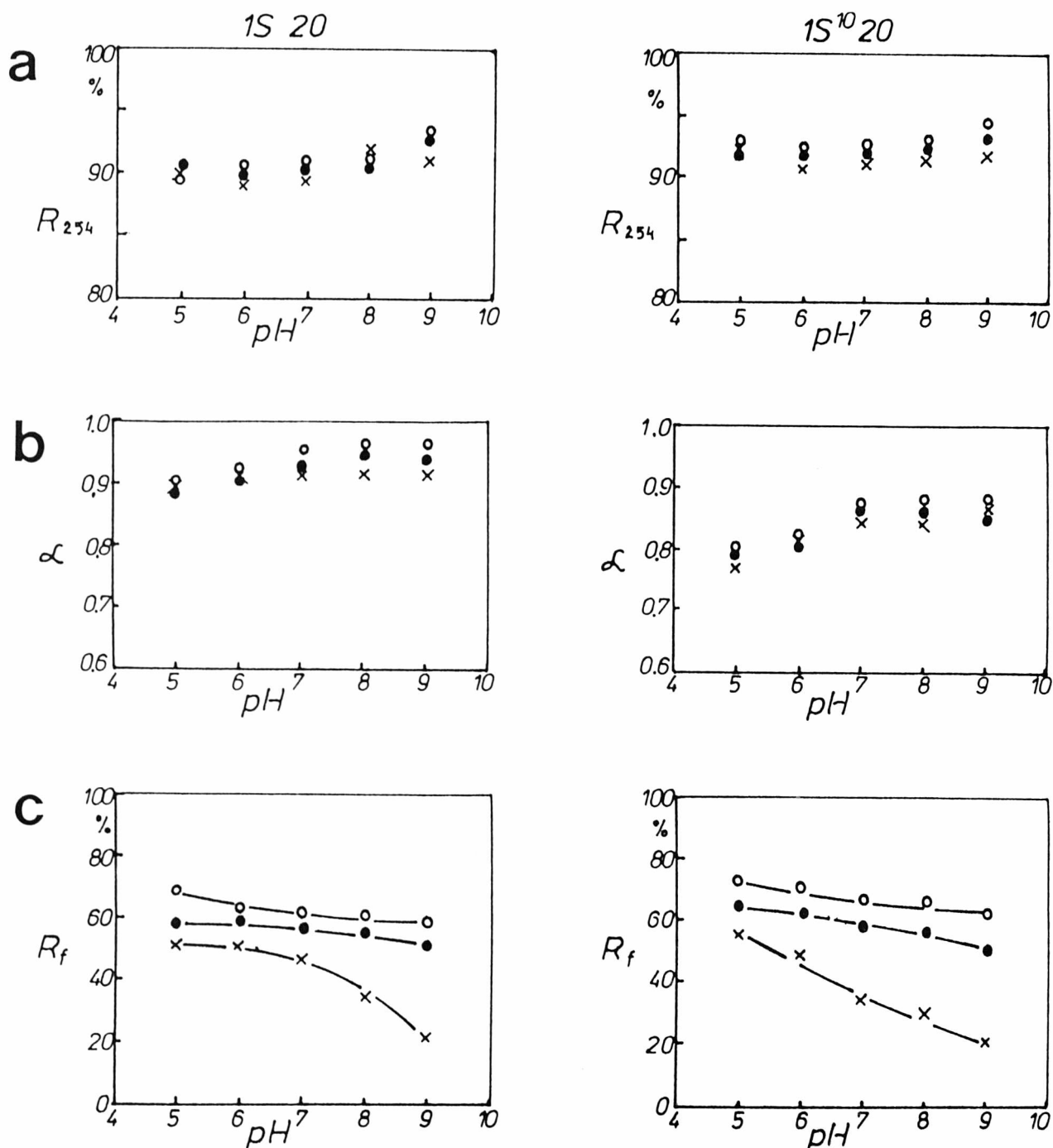
c_f g/m ³	1S 20		1S ¹⁰ 20	
	R_f %	α	R_f %	α
0.05	4.2	1.0	5.1	1.0
0.1	7.1	1.0	7.9	0.98
0.5	10.7	0.98	11.3	0.91

Stopień usuwania fenolu dla obu typów testowanych membran był niewielki. Stwierdzono, że wzrost stężenia fenolu w nadawie powodował, w badanym zakresie stężeń, zwiększenie skuteczności usuwania tego związku. Jednocześnie dla obydwu typów testowanych membran zaobserwowano spadek przepuszczalności, przy wzroście stężenia substancji organicznej w nadawie. Jest to prawdopodobnie rezultatem oddziaływań hydrofobowych cząsteczek fenolu z materiałem membrany. Wzrost stężenia fenolu w nadawie powodował zwiększoną sorpcję tego związku na powierzchni membrany. Zastosowanie silniej hydrofobowej membrany 1S¹⁰20 pozwalało na tylko 11 % usunięcie fenolu z badanego roztworu, przy znacznym jednoczesnym obniżeniu przepuszczalności membrany. Cząsteczki fenolu zostały prawdopodobnie trwale związane przez materiał membrany, gdyż próby jej oczyszczenia (poprzez płukanie układu, przy zwiększonej turbulencji przepływu) nie pozwoliły na przywrócenie jej pierwotnej przepuszczalności.

7.7.2. Współusuwanie fenolu i kwasów humusowych w procesie ultrafiltracji.

Do badań użyto roztworów modelowych zawierające 20 g SH/m³ i 0.05, 0.1 i 0.5 g fenolu/m³. Odczyn roztworów korygowano w zakresie pH 5-9.

Stopień usunięcia substancji humusowych, fenolu oraz względną przepuszczalność membran typu 1S 20 i 1S¹⁰20 przedstawiono na rys. 32.



Rys.32. Wpływ pH, stężenia fenolu i typu membrany na:
 a- współczynnik retencji kwasów humusowych (R_{254}),
 b- względną przepuszczalność (α),
 c- współczynnik retencji fenolu (R_f). ($\Delta p = 0.05 \text{ MPa}$, $c_{\text{SH}} = 20 \text{ g/m}^3$).
 (stężenie początkowe fenolu: o - 0.05, ● - 0.1, x - 0.5 g/m^3)

W badanym zakresie stężeń fenolu nie stwierdzono istotnego wpływu stężenia tego związku na efektywność usunięcia z roztworu substancji humusowych. Podobnie jak to miało miejsce dla innych typów roztworów modelowych uzyskano nieznacznie wyższe wartości współczynnika retencji R_{254} przy zastosowaniu bardziej zwartych membran $1S^{10}20$. Stwierdzono też, że wartość współczynnika retencji substancji humusowych nieznacznie rosła przy wzroście odczynu do pH 9, co było rezultatem dysocjacji grup funkcyjnych materii organicznej i występowania silniejszych sił odpychających pomiędzy materiałem membrany a humusem. Jednocześnie przy stężeniu początkowym fenoli 0.5 g/m^3 , na skutek obecności w medium filtrowanym zhydratyzowanych cząsteczek fenolowych, przy wyższym pH zatrzymanie cząsteczek humusowych przez membranę było niższe ($R_{254} = 91.1\%$ ($1S\ 20$) i 91.7% ($1S^{10}20$)) ze względu na ułatwiony transport drobnych cząsteczek przez membranę.

Silniej hydrofobowa i mniej porowata membrana $1S^{10}20$ charakteryzowała się mniejszą względną przepuszczalnością niż membrana $1S\ 20$. Ze wzrostem pH wzrastała przepuszczalność obu membran. Mogło to wynikać z oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy materiałem membrany a zdysocjowanymi grupami substancji humusowych. Efekt ten był słabszy dla membran $1S^{10}20$ i stąd przy pH 7 i stężeniu fenolu w nadawie 0.1 g/m^3 α membrany $1S\ 20$ wynosiło 0.932 podczas gdy dla membrany $1S^{10}20$ 0.859. W zakresie pH 5-7 niewielki był wpływ początkowego stężenia fenolu na α , zaś przy wzroście do pH 9, wzrost jego stężenia w nadawie z 0.05 do 0.5 g/m^3 powodował spadek α o ok. 4 %. Można przypuszczać, że powstające drobne frakcje substancji humusowych penetrowały w głąb bardziej otwartej struktury membrany przyczyniając się do jej blokowania.

W badanym zakresie odczynu roztworów wraz ze wzrostem pH malała retencja fenolu. Przykładowo: dla membrany $1S\ 20$ przy stężeniu fenoli w nadawie 0.5 g/m^3 i pH 5 $R_f = 50.9\%$, podczas gdy przy pH 9 $R_f = 21.8\%$. Spadek R_f był szczególnie duży przy stężeniu początkowym fenolu 0.5 g/m^3 . Przy stężeniu fenolu w nadawie 0.05 g/m^3 obserwowano też wpływ typu membrany na uzys-

kiwaną wartość R_f : bardziej zwarta membrana 1S¹⁰20 pozwalała na zatrzymanie większej ilości domieszek, wiązanych przez zawarte w roztworze substancje humusowe. Przy stężeniu początkowym fenoli 0.1 i 0.5 g/m³, dla obydwu typów stosowanych membran obserwowano zbliżone wartości R_f .

Uzyskane rezultaty można tłumaczyć intensywną sorpcją fenolu na substancjach humusowych poprzez tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy grupami OH fenolu a grupami OH, COOH, SH i NH₂ substancji organicznych. Jednocześnie ze wzrostem pH na skutek dysocjacji grup OH fenoli maleje hydrofobowość tych substancji. Ze względu na to iż pK_a fenoli = 9.8, przy odczynie pH $\approx$ 9 część grup OH tych substancji jest zdysocjowana, co przy równoczesnej dysocjacji grup funkcyjnych substancji humusowych powoduje wystąpienie zjawiska odpychania międzycząsteczkowego pomiędzy materią organiczną a cząsteczką fenolu. Powstanie otoczki hydratacyjnej wokół częściowo zdysocjowanej cząsteczki fenolowej ułatwia jej transport przez membranę. Stąd też przy pH 9 i stężeniu początkowym fenolu 0.5 g/m³ obserwowano zbliżone wartości współczynnika retencji fenolu dla obydwu zastosowanych membran: 1S 20 R_f = 21.8% zaś 1S¹⁰20 R_f = 22.0%.

7.7.3. Usuwanie antracenu.

Antracen należy do grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, niepolarnych związków hydrofobowych często występujących w wodach naturalnych. Jego rozpuszczalność w wodzie wynosi 0.075 mg/m³. Ze względu na jego wysoką reaktywność związek ten może być użyty jako przedstawiciel całej grupy WWA.

W celu określenia możliwości usuwania antracenu w procesie ultrafiltracji roztworów wodnych przygotowano roztwory modelowe dodając do wody o pH 7 roztwór antracenu w etanolu w ilości pozwalającej na uzyskanie stężenia 10, 30 i 60 mg/m³. Tak przygotowane roztwory poddawano 2 godzinnej ultrafiltracji i po tym czasie określano stężenie antracenu w permeacie. Wartości współczynnika retencji antracenu R_a i względnej przepuszczalności α zestawiono w tabeli 18.

Tabela 18. Zdolności separacyjne i transportowe membran serii 1S 20 i 1S¹⁰20 w stosunku do roztworów zawierających antracen (pH 7).

c_a mg/m ³	1S 20		1S ¹⁰ 20	
	R_a %	α	R_a %	α
10	40.8	1.0	56.4	1.0
30	42.6	1.0	57.2	0.97
60	43.9	0.98	68.7	0.96

Okazało się, że w badanym zakresie stężeń możliwe jest ponad 40 % usunięcie antracenu z roztworów wodnych. Wzrost stężenia antracenu z 10 do 60 mg/m³ powodował nieznaczny wzrost stopnia jego usunięcia przy niewielkim spadku przepuszczalności membran. Na podstawie uzyskanych rezultatów można stwierdzić, że prawdziwa jest teza o tendencji hydrofobowej cząsteczki antracenu do sorbowania się na innych hydrofobowych sorbentach, którym w badanym układzie jest polimer membrany. Stąd też na silniej hydrofobowej membranie (1S¹⁰20) zasorbowano się więcej cząsteczek WWA, czego konsekwencją był spadek jej przepuszczalności. Wzrost współczynnika retencji antracenu ze wzrostem stężenia tego związku w nadawie wynikać może także z faktu iż na skutek wzrostu jego stężenia w retentacie przekroczona zostaje granica rozpuszczalności i antracen może wytrącać się z roztworu.

7.7.4. Współusuwanie antracenu i kwasów humusowych w procesie ultrafiltracji.

Ze względu na silne właściwości hydrofobowe i znaczną podatność WWA na sorpcję podjęto próbę określenia wpływu obecności substancji humusowych na zmianę skuteczności usunięcia WWA z roztworu. Badania prowadzono dla stężenia antracenu 30 i 60 mg/m³ oraz odczynu: pH 5.5, 7 i 9. Stężenie substancji humusowych wynosiło 20 mg/m³. Wartości współczynnika retencji antracenu R_a , względnej przepuszczalności α membran 1S 20 i 1S¹⁰20 oraz retencji substancji humusowych R_{254} przedstawiono w tab.19.

Tabela 19. Zdolności separacyjne i transportowe membran serii 1S 20 i 1S¹⁰ 20 w stosunku do roztworów zawierających 30 i 60 mg/m³ antracenu i 20 g SH/m³ ($\Delta p=0.05\text{MPa}$).

		1S 20			1S ¹⁰ 20		
		pH					
c _a		5.5	7	9	5.5	7	9
R _a , %	30mg/m ³	98.5	99.0	100	98.0	100	100
	60mg/m ³	97.0	98.5	100	97.0	100	100
α	30 mg/m ³	0.834	0.885	0.925	0.761	0.790	0.796
	60 mg/m ³	0.807	0.872	0.920	0.710	0.745	0.755
R ₂₅₄ , %	30 mg/m ³	91.0	91.0	91.2	93.0	95.8	94.6
	60 mg/m ³	91.5	90.7	91.7	93.8	96.2	95.5

Wyniki badań wykazały, że obecność w roztworze substancji humusowych pozwala, przy odczynie pH 7 i 9, na niemal całkowite usunięcie antracenu przy obydwu badanych stężeniach wyjściowych tej substancji. Przy pH 5.5 retencja antracenu wynosiła ok. 98.5% przy stężeniu początkowym 30 mg/m³ i ok. 97.5% przy 60 mg/m³. Efektywność usunięcia antracenu była podobna dla obu typów membran. Wzrost retencji cząsteczek WWA ze wzrostem odczynu można tłumaczyć otwieraniem się struktury cząsteczek substancji humusowych na skutek dysocjacji grup funkcyjnych materii organicznej. W rezultacie ułatwiony jest dostęp cząsteczek WWA do sorbentu którym są cząsteczki substancji humusowych. Dodatkowo, po przekroczeniu granicy rozpuszczalności, możliwe jest wytrącanie się antracenu z roztworu.

Zaobserwowano nieznaczny wpływ obecności antracenu na spadek przepuszczalności membran. W przypadku stężenia początkowego 30 mg/m³ wartości α są zbliżone do wartości uzyskiwanych w przypadku ultrafiltracji roztworów substancji humusowych nie zawierających innych domieszek. Wzrost stężenia antracenu do 60 mg/m³ powodował spadek α - szczególnie intensywny w przypadku ultrafiltracji przez membrany 1S¹⁰ 20 dla których α zmalało o ok. 5.5%. Membrany te będąc silniej hydrofobowe i posiadając bardziej zwartą strukturę są bardziej podatne na blokowanie. Na

skutek załężania stężenie antracenu w nadawie rośnie powyżej granicy rozpuszczalności, co powoduje wytrącanie kryształków antracenu zwiększających efekt blokowania membrany.

Nieznaczny był natomiast wpływ stężenia antracenu na wartość retencji substancji humusowych. Wielkość tego parametru zależała głównie od typu zastosowanej membrany. Dla membran 1S 20 wartość R_{254} wynosiła 90.7-91.7 %, zaś dla 1S¹⁰20 93.0-96.2 %. Podobnie jak we wcześniejszych testach wyższe wartości R_{254} dla membrany 1S¹⁰20 były efektem bardziej zwartej struktury i silniejszych właściwości hydrofobowych tych membran.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania nad zastosowaniem porowatych membran jonowymiennych do oczyszczania wód z domieszek organicznych i nieorganicznych potwierdziły tezę, iż membrany wytwarzane z sulfonowanego polisulfonu mogą służyć do wysokoskutecznego usuwania z wody substancji humusowych. Membrany te pozwalają także na bardzo skuteczne (ponad 90%) eliminowanie z roztworów jonów żelaza, miedzi i cynku współwystępujących z substancjami humusowymi. Równie wysoka jest skuteczność usuwania antracenu - związku z grupy WWA. Nieco niższe są skuteczności współusuwania jonów manganu oraz fenoli.

W szczególności można stwierdzić, że:

- istotny wpływ na właściwości separacyjne i transportowe membran ma zarówno ich struktura fizyczna jak i właściwości chemiczne, w tym pojemność jonowymienna, będąca miarą zawartości zdysocjowanych grup sulfonowych w matrycy polimerowej; zwiększenie zawartości grup sulfonowych pozwalało na ograniczenie zjawiska blokowania membran, przyczyniając się do wzrostu efektywności procesu ultrafiltracji,
- stosowanie membran o większej pojemności jonowymiennej, silniej hydrofilowych, pozwala na uzyskanie w szerokim zakresie odczynu (pH 5-9) wyższych wartości przepuszczalności, przy zbliżonych do membran silniej hydrofobowych, zdolnościach separacyjnych,
- skuteczności usuwania substancji humusowych były wysokie (85-98%) lecz zależały zarówno od ich stężenia w nadawie, jak i od typu membrany, wielkości ciśnienia transmembranowego, i odczynu środowiska,
- stosowane membrany pozwalały na bardzo skuteczne eliminowanie jonów żelaza i miedzi z roztworów zawierających także substancje humusowe, przez zatrzymywanie powstających kompleksów metalo-organicznych lub współstrącających się wodorotlenków metali i koloidów humusowych; nieco słabsze efekty separacji uzyskiwane były dla jonów cynku, zaś jony manganu, tworzące w bardzo ograniczonym stopniu kompleksy z substancjami humusowymi, były zatrzymywane maksymalnie w 45 %;

- nieznaczny był wpływ obecności jonów metali na stopień usunięcia substancji humusowych; jedynie w warunkach sprzyjających wytrącaniu trudno rozpuszczalnych związków metali separacja substancji humusowych była nieco większa, lecz efekt ten uzyskiwany był przy spadku przepuszczalności membran,
- użycie membran z sulfonowanego polisulfonu pozwala na ponad 40% (w przypadku membran bardziej porowatych) i ponad 50% (w przypadku membran silniej zwartych) usuwanie z roztworów antracenu - związku z grupy WWA; współwystępowanie substancji humusowych i antracenu umożliwia jego zatrzymanie w ponad 97.5%,
- ultrafiltracja z zastosowaniem membran z sulfonowanego polisulfonu nie nadaje się do skutecznego usuwania z roztworów wodnych fenoli; przy współwystępowaniu w roztworze substancji humusowych i fenolu ten ostatni może być usuwany w ok. 70%.

LITERATURA

- [1] Świderska-Bróż M.: *GWITS*, 1984, nr10, 153
- [2] Senesi N. i in.: *Sci.Tot.Env.* 1989, 81/82, 143
- [3] Black A.P., Russell F.Ch.: *JAWWA*, 1963, 55, 753
- [4] Raspor B.: *Sci.Tot.Env.* 1989, 81/82, 319
- [5] Brodsky A., Prochazka I., Vydrova H: *JAWWA*, 1970, 62, 386
- [6] Kononowa M.: Substancje organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań., Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1968
- [7] Zawadzka H., Zerbe I.: *Gospod.Wodna* 1981, 55, 47
- [8] Liao W. i in.: *Env.Sci.Technol.*, 1982, 16, 403
- [9] Abbt-Braun G. i in.: *Water Res.*, 1989, 23, 1579
- [10] Świderska-Bróż M.: Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie badanych metali z wody., *Prace Naukowe Inst.Inż.Ochr. Środ.PWr*, nr 54, 1985
- [11] Black A.P., Christman R.F.: *JAWWA*, 1963, 55, 897
- [12] Mallevialle J i in.: w *Aquatic Humic Substances; Advances in Chemistry* ser 219, Washington, DC 1989
- [13] Biłozor S.: w *Mat.Konf.VII Krajowej Konf.Nauk.-Techn."*Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi, Poznań 1980
- [14] Karczewska A.: Skuteczność koagulacji grup związków barwnych w wodach. praca doktorska, *Inst.Inż Ochr.Środ. PWr*, Wrocław 1985
- [15] Hayase K., Tsubota H.: *Geochim.Cosmochim.Acta*, 1983, 47, 947
- [16] Varney M.C. i in.: w *NATO Conf.Ser.*, Ser.4., 1983, 9, 751
- [17] Kodama H., Schnitzer M.: *Soil Sci.*, 1968, 106, 73
- [18] Narkis N., Rebhun M.: *JAWWA*, 1977, 69, 325
- [19] Wilson D.: *Geochim.Cosmochim.Acta*, 1980, 44, 1311
- [20] Lee M.C., Snoeyink V.L., Crittenden J.C.: *JAWWA*, 1981, 73, 440
- [21] McCreary J.J., Snoeyink V.L.: *Water Res.*, 1980, 14, 151
- [22] Randtke S.J., Jepsen C.P.: *JAWWA*, 1982, 74, 84
- [23] O'Connor D.J., Connally J.P.: *Water Res.*, 1980, 14, 1517

- [24] Trussel R.R., Umphres M.D.: *JAWWA*, 1978, 70, 604
- [25] Kim P.H.S., Symons J.M.: *JAWWA*, 1991, 83, 61
- [26] Schnoor J.L. i in.: *J.Env.Sci.Technol.*, 1979, 13, 1134
- [27] Chadik P.A., Amy G.L.: *J.Env.Eng.*, 1987, 113, 1234
- [28] Dojlido J.: *Chemia wody*, Arkady, Warszawa, 1987
- [29] Evans L.J.: *EST*, 1989, 23, 1046
- [30] Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, 45, 855
- [31] Macioszczyk A.: *Hydrogeochemia*, 1987, Wyd.Geologiczne, Warszawa
- [32] Ratajczak T., Witczak S.: *Mineralogia i geochemia żelaza w kolmatacji filtrów studziennych ujmujących wody czwartorzędowe*, 1983, *Zesz.Nauk.AGH, Geologia*, zesz.29
- [33] Gomółka E., Szaynok A.: *Chemia wody i powietrza*, 1982, skrypty PWr., Wrocław
- [34] Torsik R., Witkowski St.: *Gospod.Wodna*, 1991, nr2, 35
- [35] Hermanowicz W.: *Chemia Sanitarna*, 1984, Arkady, Warszawa
- [36] Płochniewski Z.: *Występowanie żelaza i manganu w wodach podziemnych utworów czwartorzędowych*, 1973, *Biul.Inst.Geol.*, nr 277
- [37] Chiswell B., Mokhtar M.B.: *Talanta*, 1986, 33, 667
- [38] Głowiak B., Kempa E., Winnicki T.: *Podstawy ochrony środowiska*; PWN, Warszawa 1985
- [39] Świderska-Bróz M.: *Występowanie, toksyczność i usuwanie metali ciężkich z wód naturalnych*; *Prac.Nauk. Inst.Inż. Ochr.Środ.PWr*, nr 38, 1978 Wrocław
- [40] Jędczak A., Czyrski T.: *Gospod.Wodna*, 1990, nr 12, 280
- [41] Kudo A., Nagasse H., Ose Y.: *Water Res.*, 1982, 16, 1011
- [42] Fergusson J.E.: *The heavy elements chemistry, environmental impact and health effects*; Pergamon Press 1990
- [43] Neff J.M.: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*, Applied Science Publishers LTD, London 1979
- [44] Mueller J.G., Chapman P.J., Pritchard P.H.: *EST*, 1989, 23, 1197

- [45] Verschueren K.: Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, van Nostrand Reinhold Company, N.York 1977
- [46] Laha S., Luthy R.G.: *EST*, 1991, 25, 1920
- [47] Karickhoff S.W., Brown D.S., Scott T.A.: *Water Res.*, 1979, 13, 241
- [48] Bock K.J., Stache H.: w *Handbook of Env.Chem.*, vol.3, p.B, ed.O.Hutziger, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N.York, 1982
- [49] Saar R.A., Waber J.H.: *Env.Sci.Technol.*, 1982, 16, 510A
- [50] Gamble D.S., Underdown A.W., Langford C.H.: *Anal.Chem.*, 1980, 52, 1901
- [51] Stevenson F.J.: *Humus Chemistry*; Wiley, N.York, 1981
- [52] Schnitzer M., Skinner S.M.: *Soil Sci.*, 1966, 102, 361
- [53] McKnight D.A. i in.: *Sci.Total.Env.*, 1983, 28, 65
- [54] Urbaniak H.: praca doktorska, Inst.Chemii i Technol.Nafty i Węgla PWr, nr261, Wrocław
- [55] Ephraim J.H., Marinsky J.A., Cramer S.J.: *Talanta*, 1989, 36, 437
- [56] Gordiner J.: *Water Res.*, 1974, nr3, 157
- [57] Trojanowski J.: *Przemiany subst.organ. w glebie*, 1973, Państw.Wydawn.Rol.i Leśne, Warszawa
- [59] Rashid M.A.: *Soil Sci.*, 1971, 111, 298
- [59] Hay R.W.: *Chemia bio-nieorganiczna*, PWN, Warszawa, 1990
- [60] Sojo L.E., Haan H.D.: *Env.Sci.Technol.*, 1991, 25, 935
- [61] Świdarska-Bróż M.: *GWITS*, 1991, 65, 18
- [62] Aristowska T.W. i in.: *Doklady Akad.Nauk CCCP*, 1961, 136, nr 4
- [63] Senesi N. i in.: *Geochim.Cosmochim.Acta*, 1977, 41, 969
- [64] Ephraim J.H., Marinsky J.A.: *Anal.Chem.Acta*, 1990, 232, 171
- [65] Carpenter R.: *Geochim.Cosmochim.Acta*, 1983, 47, 875
- [66] Gamble D.S., Langford C.H., Tong J.P.K.: *Can.J.Chem.*, 1976, 54, 1239
- [67] Carpenter R.: *Geochim.Cosmochim.Acta*, 1983, 47, 575
- [68] Saar R.A., Weber J.H.: *Geochim.Cosmochim.Acta*, 1980, 44, 1381

- [69] Warshaw R.L., Burcar P.J., Goldberg M.C.: *EST*, 1969, 3, 271
- [70] Porrier M.A., Bordelon B.R., Laseter J.L.: *EST*, 1972, 6, 1033
- [71] Boehm P.D., Quinn J.G.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37, 2459
- [72] Carter C.W., Suffet I.H.: *EST*, 1982, 16, 735
- [73] Semmens M.I., Field T.K.: *JAWWA*, 1980, 72, 476
- [74] Semmens M.I., Staples A.B.: *JAWWA*, 1986, 78, 76
- [75] Black A.P. i in.: *JAWWA*, 1963, 55, 1347
- [76] Kowal A.L., Świdorska-Bróz M.: *GWITS*, 1979, nr9, 272
- [77] Amy G.L., Chadik P.A.: *JAWWA*, 1983, 75, 527
- [78] Yunmen L.M., Randke S.I.: *Water Res.*, 1986, 20, 27
- [79] Hyndshaw A.Y.: *JAWWA*, 1972, 64, 309
- [80] Kowal A.L.: *Technologia wody*, 1977, Arkady, Warszawa
- [81] Lainé J.M., Clark M.M., Mallevalle J.: *JAWWA*, 1990, 82, 82
- [82] Norgaard G.E., Hobenstein G., Staples A.B.: *JAWWA*, 1986, 78, 89
- [83] Harkot I.: *Gospod. Wodna*, 1973, nr5, 176
- [84] Wiktorowski S., Płaszyński A.: *Gospod. Wodna*, 1985, nr10, 237
- [85] Fu P.L.K., Symons J.M.: *JAWWA*, 1990, 82, 70
- [86] Rook I.I., Evans S.: *JAWWA*, 1979, 71, 520
- [87] Szewczenko A.M.: *Organiczeskije wieszczestwo w prirodnoj wodie i metody ich udaleniya*; 1966, Naukowa Dumka, Kijew
- [88] Collins M.R., Amy G.L., Steelink C.: *Env. Sci. Tech.*, 1986, 20, 1028
- [89] Biłozor S. i in.: *GWITS*, 1982, nr 9-19, 203
- [90] Singer P.C., Borchardt I.H., Colthurst I.M.: *JAWWA*, 1980, 72, 573
- [91] Cabasso I.: *Membranes*; *Encycl. of Polym. Sci. and Engin.*; vol.9, II ed., 1987, J. Wiley and Sons
- [92] Bodzek M.: *Studia nad otrzymywaniem, strukturą, własnościami transportowymi i zastosowaniem membran do ultrafiltracji*; *Zesz. Nauk. Polít. Śląskiej*; Z.27, Gliwice 1985

- [93] Kesting R.E.: *Synthetic Polymeric Membranes*, Mc Graw-Hill N.York, 1971
- [94] van den Boomgaard Th., Reuvers A.J., Smolders C.A.: w *Advances in Membrane Phenomena and Processes*; ed.A.Mika, T. Winnicki, Wrocław Techn.Univ. Press, Wrocław, 1989, 185
- [95] Kesting R.E.: w *Materials Science and Synthetic Membranes*; ed.D.R.Loyd; Am.Chem.Soc., Washington 1985, 131
- [96] Trochimczuk W., Bryjak M., Poźniak G.: *Rap.Inst.Techn.Org. i Tworz.Szt.*; SPR 32/86, Wrocław 1986
- [97] Loeb S., Sourirajan S.: *Adv.Chem.Ser.*, 1962, 38, 117
- [98] Munari S. i in.: *Desalination*, 1990, 77, 85
- [99] Applegate L.E.: *Chem.Eng.*, 1984, 91, 64
- [100] Strathman H.: w *"Synthetic Membrane Processes - Fundaments and Water Applications"*; ed.Belfort G., Acad.Press, 1984, London
- [101] Nyström M., Lindström M., Matthiasson E.: *Colloid Surf.*, 1989, 36, 297
- [102] Cheryan M.: w *Handbook of Ultrafiltration*, Technomic Publishing, Lancaster, Basel, Switzerland, 1986, 171
- [103] Mazid M.A.: *Sep.Sci.Technol.*, 1988, 23, 2191
- [104] Aimar P.,Baklonti S.,Sanchez V.: *J.Membr.Sci.*, 1986, 29, 207
- [105] *Odnova wody. Podstawy teoretyczne procesów.*; pod.red.A.L. Kowala, skrypty PWr, 1990, Wrocław
- [106] Matthiason E.J.: *J.Membr.Sci.*, 1983, 16, 23
- [107] Matthiasson E.,Sivik B.: *Desalination*, 1980, 35, 59
- [108] Barger M.,Carnahan R.P.: w *Proc.12th Int.Symp.on Desalination and Water Re-Use*, 15-18.04.1991 Malta, 3
- [109] Jonsson G.: w *Advances in Membrane Phenomena and Processes*, Wrocław Techn.Univ.Press, 1989, Wrocław, 67
- [110] Bodzek M.,Kominek O.,Zieliński J.: *Wodoc.i Kanaliz.*, 1981, 13, Arkady Warszawa, 7
- [111] v.d.Wall M.J.: *Desalination*, 1977, 22, 465
- [112] Probstein R.F., Shen J.J.S.,Leung W.: *Desalination*, 1978, 24, 1
- [113] Browen W.R.: w *Proc.ICOM'87*, 8-12.06.1987, Tokio

- [114] Fane A.G., Fell C.J.D., Kim K.J.: *Desalination*, 1985, 53, 37
- [115] Karakelle M., Zdrahata R.J.: *J. Membr. Sci.*, 1989, 41, 305
- [116] ESMST Terminology for Pressure Driven Membrane Operations, 1986, Lund University Press
- [117] Potts D.E., Alhert R.C., Wang S.S.: *Desalination*, 1981, 36, 235
- [118] Poźniak G.: Raporty Inst. Technol. Organ. i Tworzyw Sztucz. PWr., SPR 31/90, 1990, Wrocław
- [119] Hopfenberg H.B., Palmer J.A., Feder R.M.: w *Proc. 166th National Meeting of Am. Chem. Soc.*, 26-31.08.1973, Chicago
- [120] Lee D.N., Merson R.L.: *J. Dairy Sci.*, 1957, 58, 1423
- [121] Walton N.S.: w *Proc. 12th Int. Symp. on Desalination and Water Re-Use*, 15-18.04.1991, Malta, vol. 2., 281
- [122] Erswell A., Brouckaert C.J., Buckley C.A.: *Desalination*, 1988, 70, 157
- [123] Hayes J.F. i in.: *Aust. J. Dairy Technol.*, 1974, 29, 132
- [124] Wallace R., Gable R.: *Polym. Eng. and Sci.*, 1977, 14, 92
- [125] Anzai J.-I. i in: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*: 1988, 26, 1519
- [126] Stengaard F.F.: *J. Membr. Sci.*, 1988, 36, 257
- [127] Nomura H. i in.: *Desalination*, 1979, 29, 239
- [128] Wang S.S. i in.: *J. Food Sci.*, 1980, 45, 700
- [129] Vigo F., Uliana C., Pedemonte R.: w *Proc. 29th Microsymp. of Macromol.*, 7-10.07.1986, Praga, 203
- [130] Stengaard F.F.: *Desalination*, 1988, 70, 207
- [131] Bardot C.: w *Proc. Vth World Filtration Congress*, 1990, Nice, vol. 1, 445
- [132] Higa M., Tanioka A., Miyasaka K.: *J. Membr. Sci.*, 1990, 49, 145
- [133] Nyström M., Järvinen P.: *J. Membr. Sci.*, 1991, 60, 275
- [134] Gölander C.-G., Kiss E.: *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, 121, 240
- [135] Waghlin M., Sivik B., Nyström M.: *Acta Polytech. Scand.*, 1990, 194, 1
- [136] Stengaard F.F.: *Desalination*, 1988, 70, 207

- [137] Nakao S i in.: *Desalination*, 1988, 70, 191
- [138] Noshay A., Robeson L.M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 1885
- [139] Trochimczuk W., Pożniak G.: Raporty Inst. Technol. Organ. i Tworzyw Szt. PWr, SPR 44/89, 1989 Wrocław
- [140] Highuchi A., Mishima S., Nakagawa T.: *J. Membr. Sci.*, 1991, 57, 175
- [141] Chaufer B., Millésima L., Sébille B.: w *Proc. Vth World Filtration Congr.*, Nice, June 1990, vol.1, 172
- [142] Miyama H. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 36, 925
- [143] Tazi Pain A. i in.: w *Proc. Vth World Filtration Congress*, 1990, Nice, vol.1, 29
- [144] Reinhard M. i in.: *JAWWA*, 1986, 78, 163
- [145] Odegaard H., Kootatop S.: *Water Res.*, 1982, 16, 613
- [146] Odegaard H., Thorsen T.: w *Aquatic Humic Substances, Advances in Chemistry ser. 219*, 1989, Washington, 769
- [147] Argo D.E.: *JWPCF*, 1984, 56, 1238
- [148] Wiesner M.R., Clark M.M., Mallevialle J.: *J. Env. Eng.*, 1989, 115, 20
- [149] Cabassud C i in.: w *Proc. Vth World Filtration Congress*, 1990, Nice, vol.1, 58
- [150] Samer S.A. i in.: *JAWWA*, 1991, 83, 81
- [151] Taylor J.S., Thompson D.M., Carswell J.K.: *JAWWA*, 1987, 79, 72
- [152] Schnoor J.L. i in.: *EST*, 1979, 13, 1134
- [153] Lainé J-M. i in.: *JAWWA*, 1989, 81, 61
- [154] Jacangelo J.G. i in.: *JAWWA*, 1989, 81, 68
- [155] Wiesner M.R., Clark M.M., Mallevialle J.: *J. Env. Eng.*, 1989, 115, 20
- [156] Randke S.J., Jepsen C.P.: *JAWWA*, 1981, 73, 411
- [157] Lahoussine-Turcaud V. i in.: *JAWWA*, 1990, 82, 76
- [158] Hermanowicz W i in.: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1976
- [159] Kalendarz Chemiczny, cz.I, PWT, Warszawa 1954
- [160] Alberts J.J. i in.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1976, 40, 369
- [161] Senesi N. i in.: *Sci. Total Env.*, 1989, 81/82, 143

mgr inż. Małgorzata Kabsch

USUWANIE SUBSTANCJI HUMUSOWYCH I INNYCH ZANIECZYSZCZEŃ Z WODY PRZY UŻYCIU POROWATYCH MEMBRAN JONOWYMIENNYCH

STRESZCZENIE

Przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem membran ultrafiltracyjnych wytwarzanych z sulfonowanego polisulfonu do usuwania substancji humusowych oraz innych domieszek organicznych i nieorganicznych z roztworów wodnych.

Zbadano właściwości transportowe i separacyjne membran w stosunku do roztworów modelowych w zależności od stężenia roztworu błonotwórczego i zawartości grup sulfonooowych w membranie. Przeanalizowano wpływ ciśnienia transmembranowego, stężenia substancji humusowych oraz odczynu roztworu modelowego na selektywność i przepuszczalność membran. Określono możliwości usuwania przez membrany jonów Fe, Mn, Cu i Zn oraz ich współusuwania w przypadku, gdy roztwór zawierał zarówno jony metalu jak i substancje humusowe. Zbadano właściwości separacyjne membran w stosunku do fenolu i antracenu oraz określono wpływ współwystępowania tych domieszek z substancjami humusowymi na skuteczność ich usuwania przez badane membrany ultrafiltracyjne.

Stwierdzono, że membrany ultrafiltracyjne wytwarzane z sulfonowanego polisulfonu mogą służyć do wysokoskutecznego - do 98% - usuwania z wody substancji humusowych. Zaobserwowano istotny wpływ struktury fizycznej i właściwości chemicznych membran na właściwości separacyjne i transportowe membran. Zwiększenie zawartości grup sulfonowych w matrycy polimerowej ograniczało zjawisko blokowania membran przyczyniając się do wzrostu efektywności procesu. Stosowane membrany pozwalały na bardzo skuteczne eliminowanie jonów żelaza i miedzi z roztworów zawierających także substancje humusowe, przez zatrzymywanie powstających kompleksów metalo-organicznych lub współstrącających się wodorotlenków metali i substancji humusowych. Nieco słabsze efekty separacji uzyskano dla jonów cynku, zaś jony manganu, tworzące w bardzo ograniczonym stopniu połączenia z substancjami humusowymi. Były one zatrzymywane maksymalnie w 30%. Użycie membran z sulfonowanego polisulfonu pozwala, w przypadku filtracji roztworów zawierających substancje humusowe i antracen,

na zatrzymanie tego ostatniego w ponad 97.5%.. Stwierdzono, że testowane membrany nie nadają się do skutecznego usuwania z roztworów fenoli, zaś współwystępowanie tych domieszek z substancjami humusowymi pozwala na 70% zmniejszenie ich zawartości.



W Y K A Z O D B I O R C Ó W

1. Prof.dr hab inż. Tomasz Winnicki	1 egz.
2. Recenzenci	2 egz.
3. Biblioteka Główna Politechniki Wrocławskiej	1 egz.
4. Biblioteka i OINT I-15	1 egz.
5. Zespół Badawczy ZB-11 Inst.Inż.Ochr.Środ.PWr.	1 egz.
6. Autor	1 egz.

Razem	7 egz.
-------	--------

		1 2 3 4 5 6 7 8								KLASYFIKACJA APIN					
* N *		N N P N N								1 0 0 1 0 7 0 7					
ROZPOCZ. PR.		ZAKOŃCZ. PR.		OPUBL. PR.		INSTYTUT		NR KIERUNKU BADAŃ							
0 2 9 0		0 6 9 2				I 1 5		1 5 0 0 5							
NR ZLECENIA				NR ARCHIWALNY											
26.0642				I 1 5 / P -								/ 9 2 *			
OPIS BIBLIOGRAFICZNY Kabsch Małgorzata Usuwanie substancji humusowych i innych zanieczyszczeń z wody przy użyciu porowatych membran jonowymiennych. Raporty Inst.Inż.Ochr.Środ. PWroc. 1992 ser. PRE nr 131s. 6rys. 19tab. 25wykr. 5zdj. bibliogr.161 poz. maszyn.powiel. Rozprawa doktorska Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wrocław Promotor: prof.dr hab.inż. Tomasz Winnicki															
INFORMACJE DODATKOWE PRZEZNACZONO DO DRUKU W : CHARAKTER PRACY <u>podstawowa</u> ROZPOWSZECHNIANIE —															



ANALIZA DOKUMENTACYJNA <D

W pracy przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem membran ultrafiltracyjnych wytwarzanych z sulfonowanego polisulfonu do usuwania substancji humusowych oraz innych domieszek organicznych i nieorganicznych z roztworów wodnych.

Stwierdzono, że membrany ultrafiltracyjne wytwarzane z sulfonowanego polisulfonu mogą służyć do skutecznego usuwania z wody substancji humusowych.

Zaobserwowano istotny wpływ struktury fizycznej i właściwości chemicznych membran na właściwości separacyjne i transportowe membran. Zwiększenie zawartości grup sulfonowych w matrycy polimerowej ograniczyło zjawisko blokowania membran przyczyniając się do wzrostu efektywności procesu. Stosowane membrany pozwalały na bardzo skuteczne eliminowanie jonów żelaza i miedzi współwystępujących z substancjami humusowymi

AUTOR ANALIZY Małgorzata Kabsch

PODPIS *MA*

SŁOWA KLUCZOWE <S

ultrafiltracja, membrana, polisulfon sulfonowany, kwasy humusowe, metal, substancja organiczna

**0480*00* 05.7.32.9

<A 30.24.50 *A _____ *A _____ *A _____

*A _____ *A _____ *A _____ *A _____ <<

PODPIS REDAKTORA	PODPIS ASYSTENTA DS BADAŃ	POTWIERDZENIE POPRAWNOŚCI OPISU BIBLIOGR. W REDAKCJI	POTWIERDZENIE PRZYJĘCIA POPRAWKI NA PUBL. W ODDZ. DOK.	POTWIERDZENIE PRZYJĘCIA KARTY W ODDZ. DOKUMENTACJI