ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ



40-LECIE Politechniki Sląskiej



MICHAŁ BODZEK

STUDIA NAD OTRZYMYWANIEM, STRUKTURĄ, WŁASNOŚCIAMI TRANSPORTOWYMI I ZASTOSOWANIEM MEMRRAN DO ULTRAFILTRACJI

INŻYNIERIA ŚRODOWISKA

Z. 27 GLIWICE 1985



ZESZYTY NAUKOWE

Nr 833

MICHAŁ BODZEK

STUDIA NAD OTRZYMYWANIEM, STRUKTURĄ, WŁASNOŚCIAMI **TRANSPORTOWYMI I ZASTOSOWANIEM MEMBRAN DO ULTRAFILTRACJI**

GLIWICE 1985

cz. 11.615

OPINIODAWCY:

Prof. mgr inż. Eugenia Kowalska Doc. dr hab. inż. Mieczysław A. Gostomczyk

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Wiesław Gabzdyl (redaktor naczelny), Wacław Kusznik (redaktor działu), Elżbieta Stinzing (sekretarz redakcji)

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Kazimiera Rymarz

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0072-4696

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

 Nakl. 150+85
 Ark. wyd. 12,39
 Ark. druk. 12.375
 Papier offset. kl. III. 70x100,70 g

 Oddano do druku 15.02.85
 Podpis.do druku 15.04.85
 Druk ukończ. w maju 1985

 Zam. 195/85
 K-23
 Cena zł 106.-

Skład, fotokopie, druk i oprawę wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

9.169/25

SPIS TREŚCI

		Str.
1	WSTEP	5
2	PODSTAWY PROCESÓW ROZDZIAŁU MEMBRANOWEGO	8
	2.1. Pojęcie membrany	8
	2.2. Membranowe procesy rozdzielania	8
	2.3. Struktura i własności membran syntetycznych	12
	2.3.1. Membrany mikroporowate	12
	2.3.2. Membrany jednorodne	14
	2.3.3. Membrany asymetryczne	14
1	ETZYKOCHEMICZNE METODY DADAŚ IN TOACTI TOACHTING WENDOW DO DO	
C	ROWYCH	17
	3.1. Charakterystyka struktury porowatej membran, metodemi per-	
	meacji płynów	19
	3.2. Charakterystyka struktury membran przy pomocy wyznaczania	
	3.3. Charakterystyka struktury wody w membranach	22
	3.4. Modele transportu masy przez membrany ultrafiltracyjne j	20
	osmotyczne	28
	3.4.1. Model transportu oparty na termodynamicznym opisie procesów nieodwracalnych	28
	3.4.2. Model oparty na porowatej strukturze membrany	30
	3.4.3. Model rozpuezczania i dyfuzji	33
	3.4.4. Podsumowanie	35
4.	TECHNICZNE ASPEKTY PROCESU ULTRAFILTRACJI	36
	4.1. Schematy realizacji procesu ultrafiltracji	37
	4.2. Polaryzacja stężeniowa	40
	4.3. Nowe sposoby doboru polimeru do wytwarzania membran oraz ich modyfikacii	44
	4.4. Konfiguracja membran w modułach	46
	4.5. Niektóre możliwości zastosowania procesu ultrafiltracji	51
-		
э.	WYMI I ZASTOSOWANIEM NIEKTÓRYCH MEMBRAN DO ULTRAFILTRACIT (Ba-	
	dania własne)	60
	5.1. Charakterystyka surowców do wytwarzania membran oraz wybór układów polimer-rozpuszczalnik	60
	5.2. Sposób otrzymywania membran oraz próba wyjaśnienia mecha-	
	nizmu ich formowania	65
	5.2.1. Uwagi metodyczne	65
	5.2.2. Termodynamika procesu formowania asymetrycznych mem-	60
	5.2.3. Opis kinetyki procesu formowania membran	74
	the second of the second second second the second of second	1.44

	Str.
5.3. Badania struktury wewnętrznej membran ultrafiltracyjnych .	77
5.3.1. Określenie fizycznej struktury membran w oparciu o obserwacje pod mikroskopem	77
5.3.2. Wpływ szybkości procesu rozdziału fezowego na struk- turę membran	89
5.3.3. Wpływ parametrów formowania asymetrycznych membran ultrafiltracyjnych na ich strukture	91
5.4. Ukresienie struktury porowatej membran ultrafiltracyjnych metodę adsorpcji i desorpcji gazu	95
5.4.1. Wyznaczanie i interpretacja izoterm adsorpcji i de- sorpcji azotu	96
5.4.2. Oznaczanie objętości, powierzchni właściwej i śred- niego promienia porów	103
5.4.3. Określenie funkcji rozkładu wielkości porów	106
5.4.4. Wnioski	116
5.5 Transport wedy again performance the state	
5.5. Hansport wody przez memorany ultrafiltracyjne	117
5.5.1. Opis aparatury	117
5.5.2. Badania przepuszczalności wody	117
5.5.3. Oznaczanie niektórych parametrów struktury porowa- tej membran w oparciu o wyniki przepuszczalności wo-	
UY	126
J. J. 4. UNIOSKI	128
5.6. Transport związków wielkoczęsteczkowych przez membrany ul- trafiltracyjne	12 9
5.6.1. Metodyka pomiarów własności transportowych oraz ad- sorpcji makrocząsteczek na polimerach membranotwór-	
	129
5.6.2. Charakterystyka makrocząsteczek stosowanych do tes- towania membran	130
5.6.3. Szybkość transportu makrocząsteczek	134
5.6.4. Własności rozdzielcze membran	142
5.6.5. Wnioski	157
5.7. Przykłady zastosowania badanych membran w procesie ultra- filtracji układów ciekłych	158
5.7.1. Aperatura do ultrafiltracii	450
5.7.2. Metodyka badań	158
5.7.3. Frakcjonowanie ługów posiarczynowych z przemysłu ce-	100
5.7.4. Ultrafiltracia emulati olejowych	102
5.7.5. Oczyszczanie ścieków z mycie, celulozy otorozyczanie	16/
z przemysłu celulozowego	173
5.7.6. Ultrafiltracja ścieków komunalnych	179
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE	182
LITERATURA	184
STRESZCZENIA	192

Drugą połowę lat siedemdziesiątych oraz lata osiemdziesiąte znamionuje zarówno w naszym kraju, jak i w świacie dalsze zaostrzanie się problemów związanych z niedostateczną ilością surowców i energii oraz zanieczyszczeniem środowiska a równocześnie podejmowanie szeregu inicjatyw mających na celu rozwiązanie tych zagadnień.

Bardzo ważnę dziedziną ochrony środowiska, związaną również z odzyskiwaniem surowców i oszczędnością energii, jest rozwój i wprowadzanie do praktyki przemysłowej procesów membrenowych. W wielu przypadkach są one bardziej skuteczne, mniej energochłonne i tańsze niż alternatywne procesy klasyczne takie jak: destylacja, krystalizacja, ekstrakcja i inne. Znaczenie procesów membrenowych rozwiązujących skutecznie trudne problemy rozdziału masy będzie wzrastało w niedalekiej przyszłości. Procesy te aę dziedziną badań kilku dyscyplin naukowych: specjaliści z zakresu chemii polimerów opracowują nowe materiały do produkcji membran, fizykochemicy i matematycy opisują własności transportowe membran, stosując modele matematyczne do przewidywania ich charakterystyki rozdzielczej, inżynieria ma natomiast za zadanie projektowanie procesów rozdzielania i wdrażanie ich w różnych dziadzinach techniki.

Najszybciej i najszerzej procesy membranowa zostały wdrożona do praktyki przemysłowej w Stanach Zjednoczonych a następnie w niektórych krajach Europy Zachodniej. Przykładam doceniania tych zagadnień w ZSRR są postanowienia Państwowego Komitetu ds. Nauki i Techniki z 1973 r. [1] i idący za tym szybki postęp, obserwowany w ostatnich latach w ZSRR w badaniach nad zastosowaniem procesów membranowych [2]. Japońska Agencja Nauki i Technologii Przemysłowej powołała specjalny Komitet ds. procesów membranowych. Raport, ogłoszony w 1978 r. przez ten Komitet wskazuje 10 tematów, które powinny zostać opracowane i wdrożone w jak najkrótszym czasie [3]. Oto najważniejsze z nich:

- membrany do ultrafiltracji i odwróconej osmozy o wysokiej wydajności i możliwości regulowania własnościami rozdzielczymi,
- niskoenergetyczne systemy (z zastosowaniem metod membranowych) do oczyszczania ścieków komunalnych po biologicznym oczyszczaniu,
- układy do wytwarzania wody na okrętach dalekomorskich, oparte na procesach membranowych,
- membrany jonowymienne o wysokiej wydajności,
- membrany do rozdzielania mieszanin gazowych,

1. WSTEP

- enzymatyczne reaktory membranowe,
- membrany do fotosyntezy.

Perspektywy i korzyści zastosowania metod rozdzielania opartych na procesach membranowych, szczególnie ultrafiltracji i odwróconej osmozy, nie są jeszcze w sposób dostateczny dostrzegane w naszym kraju. Pełna koordynacja badań, koncentracja potencjału naukowego i środków dla opracowania w jak najkrótszym czasie własnych rozwiązań produkcji membran i modułów membranowych, gwarantujących wdrożenie tych metod, przyniosłaby duże korzyści w różnych działach gospodarki, w szczególności przyczyniłaby się do szybkiego rozwiązania zagadnień ochrony naturalnego środowiska.

Celem niniejszej pracy było:

- opracowanie sposobu otrzymywania membran ultrafiltracyjnych w oparciu o krajowe surowce polimerowe oraz porównanie ich struktury i własności fizykochemicznych z membranami z surowców klasycznych i innych stosowanych do preparowania tego rodzaju membran za granicą; dotychczas w kraju nie produkuje się na skalę przemysłową membran do ultrafiltracji a pracujące instalacje przemysłowe wyposażone są w membrany pochodzące z importu,
- próba całościowego ujęcia charakterystyki fizykochemicznej membran ultrafiltracyjnych w oparciu o badania struktury i własności transportowych; często bowiem zastosowanie membran do ultrafiltracji ograniczone jest trudnościami ich scharakteryzowania pod względem "ostrego" rozdziału częstek o różnych masach częsteczkowych, kształtach i rozmiarach, obec działu częstek o różnych masach częsteczkowych, kształtach i rozmiarach,
- określenie możliwości praktycznego wykorzystania membran w procesie ultrafiltracji.

Niniejsze opracowanie stanowi prezentację wyników badań wykonanych w latach 1978-1984. W pracy wykorzystano następujące publikacje:

- I. M. Bodzek, O. Kominek: Frakcjonowanie metodami membranowymi ługów posiarczynowych z przemysłu celulozowego, Archiwum Ochrony Środowiska, nr 2, 35, (1979).
- II. M. Bodzek, O. Kominek, E. Kowalska: Ultrafiltration of Cellulose Pulp Wastes, Cellulose Chem. Technol., <u>14</u>, 87, (1980).
- III. M. Bodzek, O. Kominek: Zastosowanie ultrafiltracji do oczyszczania ścieków zawierających zużyte emulsje olejowe. Archiwum Ochrony Środowiska, nr 1-4, 41, (1982).
- IV. M. Bodzek: Physico-chemical characterization of ultrafiltration membranes. Polish J. Chem., nr 7-9, 919, (1983).
 - V. M. Bodzek: Ultrafiltracyjne membrany z poliakrylonitrylu. Część 1. Otrzymywanie i struktura. Polimery, nr 2, 63, (1984).
- VI. M. Bodzek: Ultrafiltracyjne membrany z poliakrylonitrylu. Część 2. Własności transportowe. Polimery, nr 7, 267 (1984).
- VII. M. Bodzek: Determination of pore characteristics of polymer ultrafiltration membranes by gas adsorption/desorption method. J. Membr. Sci., (praca w druku, po recenzjach).

- VIII. M. Bodzek: Mechanizm formowania asymetrycznych membran do ultrafiltracii. Wiadomości Chemiczne (w druku).
 - IX. M. Bodzek: Zastosowanie membran z poliakrylonitrylu w procesie ultrafiltracji ścieków. Chemie Stosowana (w druku).
 - X. M. Bodzek, I. Tanistra: Otrzymywanie, metodą ultrafiltracji, koagulanta lignosulfonowego do odzysku białka ze ścieków. Archiwum Ochrony Środowiska (w druku). Metoda przedstawiona w tej pracy jest również przedmiotem zgłosze-

nia patentowego.

- XI. M. Bodzek: Ultrafiltracyjne membrany z polichlorku winylu. Polimery (w druku).
- U w a g a: Odwołania do powyższych prac mają miejsce w tekście poprzez cyfry rzymskie, w odróżnieniu od pozostałych pozycji literatury oznaczonych cyframi arabskimi.

the second s

new Plastickly day, builds as exceeded particult provide the state where

2. PODSTAWY PROCESÓW ROZDZIAŁU MEMBRANOWEGO

2.1. Pojecie membrany

Precyzyjne określenie pojęcia membrany, które obejmowałoby wszystkie jej aspekty, jest bardzo trudne. Definicja taka wydaje się prostsza, jeżeli ograniczyć ję jedynie do membran syntetycznych, z pominięciem zjawisk charakterystycznych dla procesów membranowych zachodzących w błonach komórkowych organizmów żywych. W najbardziej ogólnym ujęciu membrana syntetyczna stanowi przegrodę między dwiema fazami (ciekłymi lub gazowymi), ograniczającą transport substancji chamicznych w taki sposób, że substancje te (i energia) mogą być wymieniane między fazemi z szybkością zależną od własności membrany oraz charakterystyki faz. Dla celów praktycznych ściałe zdefiniowanie pojęcia membrany jest mniej istotne od znajomości jej funkcji i własności. Pod względem struktury membrany najczęściej dzieli się na: jednorodne lub niejednorodne, symetryczne lub asymetryczne, obojętne bądź jonowymienne. Ich grubość zmienia się w zakresie od 100 nm do ponad centymetra a opór elektryczny od tysięcy do ułamka megaomów. Transport masy przez membrany może być spowodowany dyfuzją pojedynczych cząstek lub konwekcją indukowaną przez pole elektryczne bądź różnicę ciśnień, stężeń, temperatury.

2.2. Membranowe procesy rozdzielania

Rozdzielanie w procesach membranowych jest wynikiem różnicy szybkości transportu substancji chemicznych, która determinowana jest siłą napędową procesu lub siłami działającymi na poszczególne skłedniki fazy rozdzielanej oraz ich ruchliwością i stężeniem wewnątrz membrany [4]. Ruchliwość i stężenie substancji rozpuszczonej w membranie określa wielkość strumienia przy danej sile napędowej. Ruchliwość jest przede wszystkim zależna od wielkości cząstek substancji oraz fizycznej struktury materiału membrany (twardość, krystaliczność, giętkość łańcucha polimerowego itd.), podczas gdy stężenie zależy od zdolności fizykochemicznego mieszania substancji z materiałem membrany [5]. Transport masy przez membrany jest procesem nieodwracalnym i opisują go fenomenologiczne równania wiążące wielkość strumienia z odpowiednią siłą napędową.

Jako technicznie użyteczne w procesach membranowych rozpatruje się trzy rodzaje sił napędowych [6]: - różnicę ciśnień hydrostatycznych.

- różnice stężeń,

- różnicę potencjału elektrycznego.

Różnica ciśnień między dwiema fazami rozdzielonymi membraną prowadzi do powstania strumienia objętościowego oraz rozdziału substancji chemicznych, jeżeli przepuszczalność hydrodynamiczna membrany jest różna dla różnych składników fazy. Różnica stężeń wywołuje natomiast transport masy oraz rozdział składników w tym przypadku, gdy ich współczynniki dyfuzji a także stężenia w membranie są różne. Różnica potencjału elaktrycznego między rozdzielanymi fazami prowadzi również do transportu masy i rozdziału składników pod warunkiem. że przeciwnie naładowane cząstki wykazują różną ruchliwość w membranie. Cechą łączącą wyżej wymienione siły napędowe jest gradient ich potencjałów chemicznych, na który składają się różnice ciśnienia hydrostatycznego, stężenia i potencjału elektrycznego [7].

Siły napędowe i transport masy przez membrany są związane ze współczynnikiem przepuszczalności, który zależy od chemicznej i fizycznej struktury membrany. W jednorodnych membranach polimerowych transport substancji spowodowany różnicą stężeń lub ciśnień ma charakter dyfuzyjny e przepuszczalność tego rodzaju membrany określa współczynnik dyfuzji i stężenie składników roztworu w matrycy membrany. W porowatych strukturach membranowych transport masy wywołany różnicą ciśnień hydrostatycznych odbywa się raczej dzięki przepływowi o charakterze lepkościowym niż dyfuzyjnym [8]. W obecności membran jonowymiennych jony posiadające ten sam ładunek co membrana są odpychane i dlatego nie mogą przez nią przenikać [9]. Rodzaj membrany i siły napędowej koniecznej dla przeprowadzenia określonego procesu rozdziału masy zależy od własności substancji rozdzielanej mieszaniny. W tabeli i przedstawiono fenomenologiczne zależności między transportem masy a siłą napędową procesu membranowego [6].

Tabela 1

Zależność fenomenologiczna	Transport	Siła napędowa	Stała proporcjonalności
Prawo Ficka I = -D ∆C	Маву, І	Różnica stężeń,∆C	Współczynnik dyfu- zji, D
Prawo Ohma I = ∆U/R	Elektrycz- ności, I	Różnica potencjału elektrycznego, ΔU	Op <mark>ór elektryczny.</mark> R
Prawo Fouriera Q = k ΔT	Ciepła, Q	Różnica tempera- tur, ΔT	Przewodnictwo cie- plne, k
Prawo Darcy'ego V ≖ h _d ΔP	Objętości, V	Różnica ciśnień, ∆P	P rzepuszczalność hydrodynamiczna, ^h d

Fenomenologiczne zależności między transportem masy przez membrany a odpowiadnią siłą napędową

Tabela 2

Proces	Rodzaj membrany	Siła napędowa	Mechanizm rozdziału	Zakres zastosowania
MIKROFIL- TRACJA	Symetryczne, mi- kroporowate mem- brany; promień porów 0,1-10 µm	Różnice ciś- nień 0,01-0,1 MPa	Mechanizm sitowy	Klarowania roz- tworów
ULTRAFIL- TRACJA	Asymetryczne, mi- kroporowate mem- brany; promień porów 1-10 μm	Różnica ciś- nień 0,05-0,5 (1,0) MPa	Mechanizm sitowy i dyfuzyjny	Rozdział roz- tworów makro- częsteczek i o koloidalnym stopniu dysper- sji
ODWRÓCONA OSMOZA	Membrany asyme- tryczne	Różnica ciś- nień 2,0-10,0 MPa	Mechanizm dyfuzyjny	Rozdział soli i mikroczęstek z roztworów
DIALIZA	Symetryczne, mi- kroporowate mem- brany, promień porów 0,1-10 µm	Różnica stę- żeń	Dyfuzja	Usuwanie soli mikrocząstek z roztworów
ELEKTRO- DIALIZA	Membrany jono- wymienne	Różnice po- tencjału elektrycz- nego	Ładunek elektrycz- ny cząstek	Usuwanie jonów z roztworów
ROZDZIAŁ GAZÓW	Membrany jedno- rodne lub poro- wate	Różnica ciś- nień i stę- żeń	Rozpusz- czalność, dyfuzja	Rozdzielanie mieszanin ga- zowych

Przemysłowe membranowe procesy rozdzielania

Kilka procesów membranowych zostało z powodzeniem zastosowanych do rozdziału roztworów na poziomie molekularnym lub koloidalnym. Procesy te różnią się rodzajem membrany i siły napędowej jak również zakresem zastosowania oraz technicznymi i ekonomicznymi parametrami. Tabela 2 zawiera dane dotyczące procesów o znaczeniu przemysłowym [3], [6-16]. Największe znaczenie praktyczne mają procesy, których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, tj. mikrofiltracja, ultrafiltracja i odwrócona osmoza (hiperfiltracja). Rysunek i przedstawia zakres wielkości rozdzielanych cząstek przy zastosowaniu tych trzech procesów oraz filtracji konwencjonalnej wg Kestinga [17].

Terminem "mikrofiltracja" określa się proces, w którym częstki o średnicy 0,1-10 µm są oddzielane od rozpuszczalnika lub niskoczęsteczkowych składników roztworu [18]. Mechanizm rozdziału oparty jest na efekcie sitowym i zachodzi wyłącznie według średnic częstek. W procesie mikrofiltracji stosuje się symetryczne mikroporowate membrany o średnicy porów rzędu 0,1-10 µm, a różnica ciśnień między roztworem a filtratem nie przekracza na ogół 0,2 MPa. Odwrócona osmoza obejmuje proces oddzielania rozpuszczalnika (najczęściej wody) od substancji rozpuszczonych o niskich



Rys. 1. Procesy rozdziału membranowego kierowane różnicą ciśnień





masach częsteczkowych (sole, cukry itp.), przy czym mechanizm rozdziału ma charakter dyfuzyjny. Z uwagi na wysokie wartości ciśnienia osmotycznego roztworów należy zastosować ciśnienie robocze kilkakrotnie przewyższające ciśnienie osmotyczne (2,0-10,0 MPa). W procesie ultrafiltracji nie występuje przeciwciśnienie osmotyczne, a rozdział oparty jest na fizycznym odsieweniu częstek substancji rozpuszczonych, nie większych od 0,3 μ m [19] lub koloidelnych przez membranę o odpowiedniej porowstości. Procesy dyfuzyjne odgrywają również pewną rolę w mechanizmie rozdziału. W procesie ultrafiltracji atosowane ciśnienie robocze nie przekracza i MPa, a przechodzący przez membranę ultrafiltrat może zawierać substancje rozpuszczone o niskich masach cząsteczkowych. W ultrafiltracji stosuje się membrany porowate symetryczne lub asymetryczne, podczas gdy w odwróconej osmozie wyłącznie asymetryczne [20].

Schemat transportu masy w procesach rozdzielania, których siłą napędową jest różnica ciśnień, przedstawiono na rysunku 2. W praktyce nie występuje wyrażna granica różnicująca omawiana procesy, zwłaszcza że można preparować półprzepuszczalne membrany z tego samego surowca do wszystkich procesów; podobne jest również oprzyrządowanie aparaturowe. Szereg dalszych informacji o tych procesach można znależć w literaturze [6, 9-16, 21-35].

2.3. Struktura i własności membran syntetycznych

Półprzepuszczalne membrany syntetyczne można sklasyfikować następująco [6]:

- mikroporowate symetryczne,
- mikroporowate asymetryczne,
- jednorodne,
- jonowymienne.

W tabeli 3 przedatawiono własności i zastosowanie membran syntetycznych o znaczeniu technicznym.

2.3.1. Membrany mikroporowate

Membrany mikroporowate zbudowane są ze stałej matrycy o zdefiniowanych porach lub otworach mających średnicę od poniżej 10 µm do ponad 50 µm. Rozdział substancji chemicznych ma w tym przypadku charakter wyłącznie sitowy i zależy od wielkości porów w membranie i rozmiarów częstek substancji rozdzielanych. Membrany mikroporowate mogę być wytwarzane z różnych materiałów, jak: metale, tlenki metali, grafit lub polimery. Najprostszymi membranami tego typu sę porowate wyroby ceramiczne wykonywane z tlenków krzemu i glinu metodą modelowania i spiekania [36]. Można stosować również drobno sproszkowane polimery, otrzymując struktury o wielkości porów od 1 μm do ponad 50 μm, w zależności od wielkości cząstek surowca. Inną metodę wytwarzania tego rodzaju membran jest rozcięganie jednorodnego filmu polimerowego o strukturze częściowo krystalicznej. Technikę tę stosuje się głównie do otrzymywania filmów z polietylenu i policzterofluoroetylenu. Uzyskuje się w ten sposób membrany o stosunkowo jednorodnej wielkości porów (1-20 µm) [37]. Membrany o jednorodnej wielkości porów oraz prawie idealnie cylindrycznym ich kaztałcie można otrzymać w procesie bombardowania, w reaktorze atomowym, jednorodnych filmów_polimerowych (najczęściej poliwęglanów) wiązką promieniowania jądrowego. Metoda ta nazywana jest w literaturze anglosaskiej "track-etching method" [38]. Bombardujące

Tabela 3

Membrany syntetyczne, ich struktura, otrzymywanie i zastosowanie

Rodzaie membran	Materiał membrany	Struktura membran	Sposób otrzymywania	Zastosowanie
Ceramiczne lub z metali	Glina, krzemionka, tlenek glinu, gra- fit erebro, wolfram	Mikroporowate; średnica porów: 0.05-20 µm	Modelowanie i spiekanie ceramiki lub proszków metali	Filtracja w podwyż- szonych temperaturach, rozdział gazów
Szklane	Szkło	Mikroporowate; średnica porów: 10-100 µm	Działanie ołowiu na roz- puszczalne w kwasie fazy z dwuskładnikowej miesza- niny tworzącej szkło	Filtracja mieszanin molekularnych
Spiekane membrany polimerowe	Policzterofluorosty- len, polistylen, polipropylen	Mikroporowate; średnica porów: 0.1-20 UB	Modelowanie i spiekanie proszków polimerów	Filtracja zawiesin, filtracja powietrzna
Rozciągane mem- brany polimerowe	Policzterofluoroety- len, polietylen	Mikroporowate; średnica porów: 0,1-5 для	Rozciąganie filmów poli- merowych o strukturze częściowo krystalicznej	Filtracja powietrza, filtracja rozpuszczal- ników organicznych
Membrany otrzymane metodą napromie- niowania i Ługowa-	Poliwęglany, poli- estry	Mikroporowate; średnica porów: 0,02-20 µm	Nepromieniowanie filmu polimerowego 1 Ługows- nie kwasem	Filtracja zawiesin, sterylizacja roztwo- rów biologicznych
Membrany syme- tryczne otrzymane metodą rozdziełu	Estry celulozy	Mikroporowate; árednica porów: 0,1-10 µm	Wylewanie roztworu po- limeru i żelowanie sła- bym rozpuszczalnikiem z fazy gazowej	Sterylizacja roztwo- rów,oczyszczanie wody dializa
Membrany asyme- tryczne	Estry celulozy, po- liamidy, polisulfon	Jednorodna warstwa naskórkowa na po- rowatel matrycy	Wylewanie roztworu poli- meru i żelowanie słabym rozpuszczalnikiem	Ultrafiltracja i od- wrócona osmoza roztwo rów molekularnych
Membrany dwu- warstwowe	Estry celulozy, po- liamidy, polisulfon	Jednorodny film po- limerowy na mikro- porowatym podłożu	Osadzanie cienkiego fil- mu polimerowego na mi- kroporowatej strukturze	Odwrócona osmoza roz- tworów molekularnych
Membrany jedno-	Guma silikonowa	Jednorodny film polimerowy	Wytłaczanie jednorodnego filmu polimerowego	Rozdział gazów
Membrany jonowy- mienne	Polichlorek winylu, polisulfon, polie- tylen	Jednorodny lub mi- kroporowaty film ze zwięzenymi jonami	Mieszanie proszków wy- mieniaczy jonowych z po- limerem lub sulfonowa- nie i aminowanie jedno- rodnych filmów poli- merowych	Elektrodializa, odsa- lanie

- 13 -

cząstki przechodząc przez film pozostawiają sensibilizowane ślady, w których wiązania chemiczne głównego łańcucha polimerowego zostają znacznie osłabione. W drugim etapie procesu film poddaje się działaniu substancji trawiącej. W miejscach napromieniowanych tworzą się wówczas cylindryczne pory, których wielkość zależy od czasu wytrawiania a gęstość od czasu napromieniowania.

Dostępne w handlu mikroporowate membrany są zwykle otrzymywana z polimerów celulozowych metodę określaną jako proces rozdziału fazowego [17, 39-41]. W procesie tym jednorodny roztwór polimeru w odpowiednim rozpuszczalniku wylewa się w postaci filmu o odpowiedniej grubości (20-200 μm). Żelowanie wylanego filmu polega na penetracji słabym rozpuszczalnikiem (określanym w dalazej części pracy również jako substancja wytrącająca), którym nasycona jest faza parowa. W innej metodzie żelowanie polega na kontrolowanym odparowaniu rozpuszczalnika z wylanego filmu (mieszanina polimeru, rozpuszczelnika i substencji wytrącejącej), co prowedzi do wzrostu stężenia słabego rozpuszczalnika i uformowania membrany [40]. Proces rozdziału fozowego można też prowadzić drogę ochładzania roztworu błonotwórczego [41]. Symetryczne membrany mikroporowate stosuje się w operacjach rozdzielania przede wszystkim do klarowania roztworów, usuwania bakterii i innych mikroorganizmów, wykrywania składników patologicznych oraz detoksyzacji krwi w sztucznych nerkach 42.

2.3.2. Membrany jednorodne

Membrany jednorodne stanowią gęsty film, przez który transport substancji może odbywać się dzięki sile napędowej spowodowanej różnicą ciśnień, stężeń lub potencjałów elektrycznych. Rozdział składników zależy od szybkości ich transportu wewnątrz membrany, która z kolei związana jest ze współczynnikiem dyfuzji i stężeniem tych składników w membranie. Ważną własnością membran jednorodnych jest możliwość rozdziału substancji chemicznych o zbliżonej wielkości cząstek i identycznym współczynniku dyfuzji, o ile substancje te wykazują różną rozpuszczalność w membranie [20]. Typowym przykładem membran jednorodnych są filmy z gumy silikonowej stosowane do oddzielania helu w mieszaninach gazów [43].

2.3.3. Membrany asymstryczne

Membrany ssymetryczne stosowane są w procesach membranowych kierowanych różnicą ciśnień, głównie w odwróconej osmozie i ultrafiltracji. Ich strukturę stanowi górna, bardzo cienka tzw. warstwa naskórkowa (ang: skin layer) o grubości 0,1-0,5 µm. osadzona na porowatym podłożu (matrycy) o znacznie większej grubości, rzędu 50-200 µm. O podstawowych własnościach membrany, a więc jej selektywności i wydajności decyduje przede wszystkim warstwa naskórkowa, jej znikoma grubość umożliwia uzyskanie wysokiej przepuszczalności hydraulicznej. Membrany asymetryczne, w odróżnieniu od symetrycznych (mikroporowatych), charakteryzują się stabilnością szybkości transportu na skutek wyeliminowania zjawiska blokowania porów w trakcie procesu, Efekt ten ilustruje rysunek 3.





Rys. 3. Schemat transportu mesy przez membrany a) asymetryczne, b) symetryczne Podłoże (matryca) membrany może mieć strukturę gębczastę o jednakowej wielkości porów w całym przekroju poprzecznym membrany lub o zróżnicowanej wielkości porów, wzrastającej wraz z odległościę od warstwy naskórkowej [44]. Wśród membran asymetrycznych spotyka się również struktury, których podłoże zawiera duże puste przestrzenie (pory) w kształcie wydłużonej kropli (ang: finger like structure) lub innej bryły geometrycznej, rozcięgające się niekiedy wzdłuż całego przekroju membrany [44].

Membrany asymetryczne otrzymuje się dwoma sposobami:

 w procesie rozdziału fazowego [17],
 w procesie dwustopniowym (tzw. membrany dwuwarstwowe - ang: composite membranes) z oddzielnym otrzymywaniem warstwy naskórkowej [12].

Otrzymywanie membran asymetrycznych metodę rozdziału fazowego 45, 46 polega na wylaniu z jednorodnego roztworu polimeru (o stężeniu 10-30% wag.) w odpowiednim rozpuszczalniku filmu o grubości ok. 100-500 µm, a następnie żelowaniu otrzymanego filmu w słabym rozpuszczalniku, najczęściej w wodzie lub wodnych roztworach substancji modyfikujących. W trakcie procesu żelowania (po zanurzeniu wylanego filmu do roztworu słabego rozpuszczalnika) jednorodny roztwór polimeru ulega przejściu w układ dwufazowy, tzn. fazę stężoną (stałą), która formuje końcową strukturę membrany oraz fazę ciekłą, bogatą w rozpuszczalnik, tworzącą wypełnione cieczą pory w membranie [44, 47-53]. Na powierzchni membrany, gdzie rozpoczyna się proces żelowania i przebiega z największą szybkością, tworzą się pory mniejsze w porównaniu do pozostałej części membrany. W efekcie tworzysię struktura asymetryczna. Przyjmuje się, że warstwa naskórkowa odpowiedzialna jest za własności rozdzielcze membrany a porowata matryca za przepuszczalność hydrauliczną. W membranach asymetrycznych otrzymywanych metoda rozdziału fazowego występuje zjawisko kompresji porów 54-56, powodujące spadek szybkości transportu w czasie.

W praktyce membrany ultrafiltracyjne wytwarzane metodą rozdziału fazowego można otrzymać z każdego rozpuszczalnago polimeru, który wytrąca się



Rys. 4. Budowa membran asymetrycznych a) membrana otrzymana metodą rozdziału fazowego, b) membrana dwuwarstwowa

pod wpływem słabego rozpuszczalnika. Ponieważ substancją wytrącającą jest zwykle woda, wybór materiału polimerowego jest ograniczony do tych, które rozpuszczają się w rozpuszczalnikach mieszających się z wodą.

Badania struktury membran asymetrycznych otrzymywanych metodą rozdziału fazowego nasunęły koncepcję wytwarzania membran dwuwarstwowych [12, 57-62] z oddzielnym preparowaniem warstwy naskórkowej oraz matrycy. Warstwa nośna (matryca) może być otrzymana z octanu celulozy lub polimerów niecelulozowych (np. polisulfonu). W nowej generacji membran dwuwarstwowych [61] stosuje się technikę wytwarzania warstwy naskórkowej polegającę na formowaniu tej warstwy bezpośrednio na powierzchni porowatej matrycy. Zwykle matmycę (polisulfonowa membrana ultrafiltracyjna) powleka się roztworem polimeru a warstwa naskórkowa, ściśle przylegająca do podłoża, tworzy się dzięki reakcji usieciowania polimeru. Membrany dwuwarstwowe są bardziej odporne na ciśnieniową kompresję porów niż klasyczne membrany asymetryczne. Stosuje się je głównie w procesach odsalania metodę odwróconej osmozy.

Różnice w budowie membrany asymetrycznej, otrzymanej w procesie rozdziału fazowego oraz membrany dwuwarstwowej, przedstawiono na rysunku 4.

3. FIZYKOCHEMICZNE METODY BADAŃ ULTRAFILTRACYJNYCH MEMBRAN POLIMEROWYCH

Membrany są przedmiotem intensywnych badań w zakresie chemii fizycznej, inżynierii chemicznej, chemii polimerów, biologii, fizjologii i medycyny. Badania te koncentrują się na poszukiwaniu zależności między własnościami transportowymi membran a ich strukturę oraz wyjaśnieniu mechanizmu formowania membren w trakcie ich preparowania. Dokładne poznanie budowy membran a szczególnie struktury porowatej i molekularnej jak również określenie parametrów decydujących o przenoszeniu składników roztworu umożliwi pełniejsze zrozumienie mechanizmu transportu masy oraz dobór i ocenę przydatności określonych rodzajów membran dla różnych dziedzin zastosowania procesów membrenowych.

Charakterystyka atrukturalnych własności ultrafiltracyjnych membran otrzymywanych metodą rozdziału fazowego powinna obejmować trzy elementy:

- charakterystykę warstwy naskórkowej (gęstość, wymiary, kształt i orientację porów, topografię),
- charakterystykę warstwy nośnej (porowatość, kształt, ilość 1 wielkość porów),
- własności transportowe wody i rozdzielanych substancji.

Własności chemiczne membran ultrafiltracyjnych identyfikuje się na ogóż z ich odpornością na działanie rozpuszczalników oraz innych chemikaliów (odporność na odczyn środowiska, środki utleniające itp.), aktywnością powierzchni (powinowactwo w stosunku de zasad i kwasów Lewisa) oraz zwilżalnością (bilans hydrofilowo-hydrofobowy) [63]. Istotna jest również odpogność mechaniczna i termiczna membran.

Charakterystyka corów, w szczególności ich wielkość i dystrybucja wpływa na przepuszczalność i selektywność membrany. Najważniejsze metody charakteryzowania porowatej struktury membran są następujące [17, 64-68]:

- a) określanie krytycznego ciśnienie powietrza, przy którym membrana staje się przepuszczalna (metoda punktu pęcherzykowego, ang: bubble-point method).
- b) określanie przepuszczalności cieczy w powiązaniu z równaniem Hagena-
- Poiseuille'a,
- c) określanie przepuszczalności gazów przez membrany,
- d) bezpośrednie obserwacje powierzchni membrany pod mikroskopem elektronowym,
- e) badania adsorpcji gazów i pary wodnej.

Metody a) i b) pozwalają na określenie średniego i maksymalnego promienia porów a ich połączenie daje możliwość obliczenia dystrybucji wielkości porów 17, 69]. Badanie przepuszczalności gazów umożliwia oznaczanie średniej wielkości porów membran zachowujących swoją strukturę w stanie wysuszonym [70]. Analiza powierzchni membran pod mikroskopem elektronowym prowadzi do określenia wielkości, gęstości i dystrybucji porów warstwy powierzchniowej [68, 71]. Badania mikroskopowe przekrojów poprzecznych pozwalają na określenie ogólnej budowy membrany oraz struktury i konfiguracji porów, których wielkość znajduje się w zasięgu rozdzielczości mikroskopu elektronowego. Zaletą badań mikroskopowych jest możliwość bezpośredniego wglądu w budowę fizyczną membran. Obiecującą metodą charakteryzowania porów jest badanie izoterm adsorpcji i desorpcji gazów i par na membranie, co zostało szczegółowo omówione w dalszej części pracy oraz w badaniach własnych [VII]. W większości tych metod zakłada się, że pory w membranie są cylindryczne i na tej podstawie oblicza się odpowiedni parametr modelu porowatości membrany.

Mimo postępów w badaniach nad charakterystykę membran nadal odczuwa się brak informacji dotyczących molekularnej ich struktury. Dane o strukturze porów i konfiguracji całej membrany są niezbędne dla zrozumienia własności transportowych, natomiast znajomość struktury molekularnej umożliwia wyjaśnienie mechanizmu transportu składników roztworu poddawanego rozdziałowi. Badania struktury molekularnej membran asymetrycznych ukierunkowane są na określenie stanu materiału polimerowego (krystaliczny, amorficzny, szklisty), stopnia uporządkowania i ruchliwości segmentów łańcucha polimerowego, obecności i kształtu defektów i mikroporów o średnicach wykraczających poza rozdzielczość mikroskopii elektronowej, struktury wody wewnątrz membrany oraz wzajemnego oddziaływania składników roztworu rozdzielenego z matrycą membrany. Molekularną strukturę materiału polimerowego tworzącego szkielet membrany można badać przy zastosowaniu termoanalizy różnicowej (DTA) [72, 73], różnicowej kalorymetrii skaningowej [74], analizy rentgenograficznej dyfrakcyjnej i w świetle rozproszonym [75] oraz spektrometrii w podczerwieni [76]. Informacje na temat istnienia mikroporów w membranie uzyskuje się z pomiarów adsorpcji gazów i ich przepuszczalności [77-78] jak również z pomiarów rozpraszania promieni rentgenowskich. Struktura wody wewnątrz membran może zostać określona przez analizę izoterm adsorpcji pary wodnej [20], funkcji termodynamicznych tego procesio [79] oraz pojemności cieplnej wody wewnątrz struktury membrany [80, 81]. Można również wykorzystać do tego celu pomiary NMR szerokiej linii [82, 83] oraz widma absorpcji w zakresie podczerwieni [84, 85]. Wzajemne oddziaływanie składników roztworu rozdzielanego z materiałem membrany można natomiast określić badając adsorpcję tych substancji na polimerze oraz przepuszczalność rozpuszczalnika przez membranę [86-88].

W tebeli 4 zestawiono różne metody badań struktury porowatej i molekularnej membran syntetycznych. Poniżej omówiono najważniejsze z tych metod.

Tabela 4

Metody 1	fizy	kochemicznych	badań	membran
----------	------	---------------	-------	---------

Metody badań				
Struktury porów	Struktury molekularnej			
Elektromikroskopia (EM, REM)	Niskoenergetyczne rozpraszanie i dyfrakcja neutronów			
Ocena permeacji cieczy przy użyciu równań Hagena-Poisseuille'a i Knud- sena	Ocena permeacji gazu przy użyciu teorii objętości międzyziarnowej			
Oznaczanie dystrybucji wielkości porów przy użyciu pomierów intru- zji rtęci (porozymetrie)	Analiza pomiarów sorpcji gazu przy użyciu izotermy BET, modelu po- dwójnej sorpcji i teorii objętości międzyziarnowej			
Metoda punktu pęcherzykowego (bubble point method)	Termodynamiczna charakterystyka struktury wody			
Badania transportu cząstek o zdefi- niowanych kształtach i masach czą- steczkowych (cut-off)	Analiza termomechaniczna Analiza termiczna różnicowa			
Niskokątowe rozpraszanie promieni X	Rozpraszanie i dyfrakcja promieni × Analiza widm IR, NMR			

3.1. Charakterystyka struktury porowatej membran metodami permeacji płynów

Z prawa Hagena-Poiseuille'a opisującego zjawisko permeacji płynów przez porowate membrany syntetyczne, przy założeniu, że zawierają one wiązkę kapilar o jednakowej średnicy, wyprowadza się zależności pozwalające obliczyć średni promień porów membrany (r_m) [89, 90] z pomiarów permeacji:

a)	cieczy	:	$r_{\rm m}^2 = 8 \lambda \eta l_{\rm p} / \ell $ [cm]	(1)
b)	gazów:	1	$\mathbf{r}_{a}^{2} = 16 \eta \mathfrak{Al}_{p} \mathbf{p}' / \varepsilon (\mathbf{p}' + \mathbf{p}'') = 8 \eta \mathfrak{Al}_{p}^{*} RT / \varepsilon \overline{\mathbf{p}} [cm]$	(2)
gda	zie:			
	7	-	lepkość płynu, mPa.a	
	Э	-	grubość membrany, cm	
	1,	-	przepuszczalność cieczy, cm/e.MPa	
	1	-	przepuszczalność gazu, cm ³ /cm ² .s.MPa	
	15	-	przepuszczalność gazu, mol/cm ² .s.MPa	
	8	-	porowatość membrany	
	p'i p"	-	ciśnienie gazu przed i po przejściu przez membranę, MPa	
	P	-	ciśnienie średnie, MPa	
	R	-	stała gazowa, J/mol.K	
	т	-	temperatura, K.	

Równanie (2) jest ważne tylko wtedy, gdy średnia droga swobodna częstki gazu jest mała w porównaniu do porów membrany. Jeżeli powyższy warunek nie jest spełniony, należy uwzględnić dodatkowo geometryczne wymiary membrany. Wówczas przepuszczalność gazu przez membranę można wyrazić równaniem [70]:

$$\mathbf{1}_{\mathbf{p}}^{*} = \mathbf{K}/\mathbf{h} \, \mathbf{R} \mathbf{T} \tag{3}$$

Zakładając, że membrana stanowi więzkę kapilar o jednakowych średnicach, współczynnik przepuszczalności (K) można wyrazić zależnością [91, 92]:

$$K = K_0 + (B_0/\eta)\overline{P}, \quad \left[cm^2/s\right]$$
(4)

gdzie:

K_o - współczynnik przepuszczalności, cm²/s

Bo - współczynnik geometryczny membrany, cm².

Współczynniki te można wyrazić następującymi równaniami, ważnymi praktycznie dla wszystkich mediów porowatych [91]:

$$K_{a} = 8/3(\delta/k_{1}q^{2})\epsilon \bar{r}_{m} \partial, \qquad (5)$$

$$B_0 = 4\bar{r}_m^2/k_2 t^2$$
, (6)

gdzie:

 $\delta/k_1 = 0.8$ dla wszystkich membran.

t - współczynnik uwzględniający drogę gazu, cm,

srednia prędkość cząstek gazu, cm/s.

k₂ - 2,5 dla wszystkich membran.

Jeżeli przyjąć, że średnia prędkość cząstek gazu o masie cząsteczkowej M jest stała i w temperaturze T wynosi:

$$\vartheta = \sqrt{8 \text{ RT/M}},$$
 (7)

to średni promień porów membrany można obliczyć z równania [70]:

$$\bar{r}_{\rm m} = 8/3(B_{\rm o}/K_{\rm o})\sqrt{2 \ \rm RT/M}$$
 (8)

Za pomocą równań (4) i (8) można ustalić wartość średniego promienia porów z pomiarów permeacji gazu. Parametry B_0 i K₀ można obliczyć z wykresu zależności K/d = f(P), która jest funkcją liniową. Zastosowanie tej procedury dla różnych membran dało realne wartości \bar{r}_m dla błon o średnicy porów przekraczającej 0,02 µm [91]. - 21 -

Jeżeli transport gazu przez membranę ma charakter dyfuzyjny, przepuszczalność wiąże się często z tzw. teorią objętości swobodnej [93, 94]. W oparciu o tę teorię [95, 96] termodynamiczny współczynnik dyfuzji (D_T) układu gaz – membrana można przedstawić równaniem:

$$D_{T} = RTA \exp(-B_{d}/V_{f}), \quad \left[cm^{2}/s\right]$$
(9)

gdzie A i B_d sę parametrami zależnymi od wielkości i kształtu częstki gazu a V_f jest objętością swobodną membrany. Termodynamiczny współczynnik dyfuzji jest związany za współczynnikiem dyfuzji (D) następującą zależnością:

$$D = D_{T}(\delta \ln a / \delta \ln c)_{T,P} \left[1/1 - c \right], \quad \left[cm^{2}/s \right]$$
 (10)

gdzie:

a - aktywność gazu, J/mol

c - stężenie gezu, mol/cm³.

Jeżeli występuje liniowa zależność między ciśnieniem zewnętrznym gazu a jego stężeniem w membranie, wówczas objętość swobodną membrany V w temperaturze T i pod ciśnieniem P można obliczyć z wyrażenia [16]:

$$V_{f} = V_{f}^{0} + \alpha (T-T_{o}) - \beta (P-P_{o}) + \beta c, \qquad [cm^{3}] \qquad (11)$$

gdzie:

V⁰_f - objętość swobodna membrany (c=0) w temperaturze T₀ i pod ciśnieniem P₀, cm³.

Współczynniki «,β,¶ mają następujące znaczenie:

$$\alpha = (\delta V_{\epsilon}/\delta T); \quad \beta = -(\delta V_{\epsilon}/\delta p); \quad \eta = (\delta V_{\epsilon}/\delta c).$$

Stern i współpracownicy [97, 98] stwierdzili przydatność teorii objętości swobodnej do analizy mechanizmu tranaportu gazów w membranach. Stwierdzili również, że objętość swobodna membreny może być miarą jej mikroporowatości.

Obok pomiarów permescji gazów również badanie przepuszczalności cieczy przez membrany syntetyczne mogą być źródłem informacji ne temat ich struktury. Mierząc przepuszczelność wody oraz porowatość membran można z równania (1) obliczyć średni promień porów. Jest sprawą dyskusyjną czy w równaniu Hagena-Poiseuille'a jako (β) zastosować grubość warstwy naskórkowej, czy też rzeczywistą grubość membrany, wyznaczoną na przykład z analizy zdjęć przekrojów poprzecznych, czy wreszcie, jak czynią to niektórzy autorzy, grubość wylanego filmu. Szerszą dyskusję nad zastosowaniem równania Hagena-Poiseuille'a do oznaczania średniego promienia porów oraz nad wyznaczeniem wielkości występujących w tym równaniu przedstawiono w części omawiającej prace własne.

3.2. <u>Charakterystyka strukturv membran za pomoca wyznaczania izoterm</u> adsorpcji gazu i pary wodnej

Adsorpcja gazu przez membrany syntetyczne stosuje się do prawa Henry'ego jedynie wówczas, gdy pomiar prowadzi się powyżej temperatury zeszklenia polimeru. W przeciwnym przypadku występują odchylenia od prawa Henry'ego a izotermę adsorpcji opisuje wtedy równanie wyprowadzone w oparciu o model podwójnej adsorpcji [99-101]:

$$C = k_{H}^{P} + \left[c' bP/(1 + bP) \right], \quad \left[mol/cm^{2} \right]$$
(12)

gdzie:

P - ciśnienie cząstkowe gazu, Pa

k_H - stała Henry'ego, mol/Pa.cm²

c', b - parametry charakteryzujące adsorpcję gazu wg teorii Langmuira.

Z równania (12) wynika, że adsorpcje gazu na membranach polimerowych poniżej temperatury zeszklania przebiegać może zgodnie z teorią Henry'ego jak i Langmuira. Koros i współpracownicy [102] zastosowali równanie (12) do adsorpcji CO_2 na membranach z polietylenotereftalanu, otrzymując doskonałą korelację z danymi eksperymentalnymi. Parametr adsorpcji c maleje ze wzrostem temperatury i zanika powyżej temperatury zeszklenia polimeru. Natomiast stała Henry'ego k_H praktycznie nie ulega zmianie przy przejściu polimeru ze stanu szklistego w elastyczny, co potwierdza sugestię, że powyżej temperatury zeszklenia polimeru adsorpcja przebiega wg teorii Henry'ego.

Transport gazów przez szkliste polimery związany jest również z adsorpcją. Petropoulos [103] badając przepuszczalność $\rm CO_2$ przez membrany poliwęglanowe wykazał, że ruchliwość cząstek wewnątrz mikroporów (adsorpcja wg teorii Langmuira) jest dziesięciokrotnie mniejsza od ruchliwości cząstek adsorbowanych zgodnie z teorią Henry'ego. Zatem pomiary przepuszczalności gazu mogę dostarczyć informacji na temat struktury molekularnej membran.

Badanie adsorpcji wody przez filmy polimerowe lub membrany mogę być dodatkowym źródłem informacji na temat struktury porów oraz struktury cząstek wody we wnętrzu membran. Adsorpcję pary wodnej interpretowano uwzględniejec teorie Zimma-Lundberga [104], Flory-Hugginsa [105]oraz teorię BET [106]. Modele te jednak nie w pełni opisują proces adsorpcji wody, zwłaszcza w pełnym zakresie ciśnień. Ostatnio Dent [107] oraz Burghoff i Pusch [108] wprowadzili zmodyfikowaną wersję izotermy adeorpcji BET, zakładając ograniczoną ilość warstw cząstek H₂O na filmie polimerowym. Izotermę adsorpcji można wówczas wyrazić równaniem: - 23 -

$$V = \frac{V_{m} \times \left[1 - (n+1)y^{n} + ny^{n+1}\right]}{(1-y)\left[1 - y + x(1-y^{n})\right]}. \quad \left[cm^{3}/g\right]$$
(13)

Występujące we wzorze (13) wielkości definiowene są następująco:

$$x = (p/p^{0})^{\frac{1}{6}} \left[1 - (p/p^{0})^{\frac{1}{6}} \right]$$
$$y = (p/p^{0})^{\frac{1}{6}} \left[1 - (p/p^{0})^{\frac{1}{6}} \right]$$

p - ciśnienie cząstkowe gazu, Pa

p⁰ - ciśnienie pary nasyconej. Pa

n - ilość warstw zaadsorbowanych

$$a = e_1/RT; \quad b = e_2/RT$$

 $e_1 = (\pi_0 - \pi_1)/n_1^2$

- f_0 napięcie powierzchniowe niepokrytej powierzchni membrany, N/m
- Ŋ₁ napięcie powierzchniowe powierzchni pokrytej przez pierwszą waratwę, N/m
- n^a stężenie powierzchniowe cząstek wody, mol/cm²

$$e_2 = (g_1 - g_2)/n_0^{s}$$

- \Re_2 napięcie powierzchniowe powierzchni pokrytej przez drugą warstwę zaadsorbowanych cząstek wody, N/m
- V_m powierzchnia właściwa dla adsorpcji pierwszej warstwy częstek wody (mg H₂O na 100 mg suchego polimeru).

Parametrami równania (13) są powierzchnia właściwa V_m, maksymalna ilość warstw n oraz wielkości x i y, które są związane z molową energią powierzchniową przez następujące równania:

$$a = \pi_1 6 / RT$$
 1 b = $\pi_2 6 / RT$, (14a,b)

gdzie:

- G = 1/n⁸ oznacza powierzchnię przypadającą na mol zaadsorbowanych cząstek wody, cm²/mol,
 - $\pi_1,\,\pi_2$ ciśnienie powierzchniowe odpowiednio pierwszej i drugiej warstwy, Pa.

Cztery zasadnicze parametry omawianego modelu (V_m, x, y, n) można wyznaczyć doświadczalnie. Równanie (13) zostało zastosowane do oznaczania



Rys. 5. Izotermy adsorpcji H₂O na membranach z octanu celulozy a) jednorodna, b) asymetryczna (O∆ – punkty obliczone, ●▲ ~ dane eksperymentalne); p/p^O – ciśnienie względne

- 24

adsorpcji wody przez jednorodne i asymetryczne membrany z octanu celulozy [109]. Stwierdzono doskonałą zgodność przyjętego modelu z wynikami pomiarów ilości zaadsorbowanej wody (rys. 5) przy wilgotnościach względnych poniżej 85%. Różnice między obliczoną a zmierzoną zawartością wody przy wyższych wilgotnościach względnych obserwowane dla membran asymetrycznych (rys. 5) mogą być spowodowane zjawiskiem kondensacji kapilarnej występującym w procesie adsorpcji wielowarstwowej. Stwierdzono ponadto [109], że membrany asymetryczne adsorbują więcej cząstek wody niż jednorodne przy wyższych ciśnieniach względnych adsorbatu. Zjawisko to jest spowodowane występowaniem kapilar w membranach asymetrycznych, w których przy wyższych ciśnieniach względnych ma miejsce kondensacja kapilarna.

Zjawisko kondensacji kapilarnej w membranach polimerowych można wykorzystać do oznaczania promienia porów. Zakładając cylindryczny kształt porów, ich promień związany jest z wilgotnością względnę adsorbatu wg równania [109]:

$$\operatorname{RT} \ln(p/p^{\circ}) = -\left[2 \, \overline{V}_{w} \, \sqrt[\alpha]{r}\right] \cos \Theta, \qquad (15)$$

gdzie:

 \overline{V}_{w} - objętość molowa wody w porach, cm³/mol

- napięcie powierzchniowe na granicy faz woda-membrana, N/m
- Aşt zwilżania między ścianami kapilar, cieczą i fazą gazową
- r promień porów, cm.

Dystrybucję wielkości porów w membranie można obliczyć przez połączenie równania (15) z denymi ilości zaadsorbowanej wody przy różnych wilgotnościach względnych. Otrzymuje się wówczas zależność ilości zaadsorbowanej wody jako funkcję odpowiedniego promienia porów (rys. 6). Tego typu obliczenia dostarczaję informacji na temat struktury i wielkości porów zarówno w membranach symetrycznych, jak i jednorodnych.

Wnioski wypływające z zeetosowania modelu kapilarnego do interpretacji izoterm adsorpcji wody na asymetrycznych i jednerodnych membranach związane są z istnieniem wyraźnych porów w tego rodzaju membranach, co nie jest aprzeczne z wynikami otrzymanymi z analizy adsorpcji wody przy użyciu równania (13). Odpowiednie parametry modelu adsorpcji wg równania (13) sugarują istnienie dwóch werstw zasdsorbowanej wody, co pozwala wnioskować, że do procesu adsorpcji dostępna jest ograniczona przestrzeń między łańcuchami polimeru. Biorąc pod uwegę wymiar dwu warstw zasdsorbowenych częstek wody, odległości między łańcuchami polimeru wynoszę co najmniej 2 nm. Można zatem stwierdzić, że wyniki otrzymane z analizy danych adsorpcji wody przy zastosowaniu dwóch różnych modeli uzupełniają się wzajemnie.

Przy stosowaniu modeli opisanych równaniami (1), (2), (8), (13) i (15) parametry charakteryzujące strukturę porowatą membrany wynikają z danych ekeperymentalnych. Parametry te odzwierciedleją jedynie własności konkretnej membrany. Wnioski dotyczące struktury membran, wynikejące z pomiarów adsorpcji, powinny być zatem sprawdzane innymi metodami analitycznymi.



Rys. 6. Rozkład wielkości porów w membranach z octanu celulozy obliczony z ilości zaadsorbowanej wody jako funkcji ciśnienia względnego

3.3. Charakterystyka struktury wody w membranach

Transport substancji rozpuszczonej i wody przez membrany zależv nie tylko od molekularnej i porowatej struktury blony ale również od struktury wody w membranie 110 . Strukturę wody w membranach można badać różnywi metodami, najczęściej stosuje się spektrofotometrię w zakresie -bog czerwieni, spektrometrię magnetycznego rezonansu jądrowego oraz pomiary kalometryczne i adsorpcji wody w zależności od temperatury. Te ostatnie pomiary pozwalają na śledzenie zmian funkcji termodynamicznych procesu adsorpcji, przede wszystkim entropii, entalpii i energii swobodnej. Znajomość funkcji termodynamicznych umożliwia określenie czy woda w membranie występuje w stanie wolnym, czy związanym 110. Pusch i współpracownicy [111] wykazali, że entalpia i entropia procesu adsorpcji wody na jednorodnych membranach z octanu celulozy o różnej zawartości grup acetylowych zmienia się od wartości ujemnych (przy niższej zawartości grup acetylowych) do wartości dodatnich (przy zawartości grup acetylowych ponad 40%). Ujemne wartości entropii mogę być związane ze wzrostem stopnia uporządkowania lub zmniejszeniem stopnia związania cząstek wody zaadsorbowanej na membranie,

Informacje na temat sił wzajemnego oddziaływania cząstek wody z materiałem membrany uzyskać można interpretując widma NMR i podczerwieni [82~ 85]. Widma NMR jednorodnych membran z octanu celulozy wykazują dwa czasy

- 26 -

relaksacji, co związane jest z istnieniem wody w stanie wolnym oraz związanym z polimerowym materiałem membrany. Pomiary adsorpcji w podczerwieni pozwoliły na określenie siły wiązań wodorowych między cząstkami wody oraz wodą i polimerem. Luck i współpracownicy [84] są zdania, że fakt ten odzwierciedla istnienie "zawady przestrzennej" cząstek przyłączonych do matrycy membrany.

Bardziej jednoznaczne informacje na temat struktury wody w membranie można otrzymać z pomiarów kalorymetrycznych. Pusch i współpracownicy [80,



Rys. 7. Ciepło właściwe wody w jednorodnych membranach z octanu celulozy w zależności od temperatury (T - 900 i K - 700 octan celulozy firmy Bayer Cellit, E-320 firmy Estman Kodak)

81] wykonali pomiary pojemności cieplnej jednorodnych membran z octanu celulozy o różnej zawartości grup acetylowych przy zmiennej zawartości wody w membranie oraz temperaturze, Stwierdzili, że pojemność cieplna wody w membranach nie zależy od ich stopnia uwodnienia, wzrasta liniowo ze wzrostem temperatury w zakresie od 233 do 303 K i jest zawsze wyższa niż czystej wody w odpowiednich temperaturach (rys. 7). Wyższa pojemność cieplna wody w membranach wskazuje na istnienie dodatkowej energii spowodowanej siłami wzajemnego oddziaływania z materiałem membrany,

co świadczy o istnieniu tzw. wody "związanaj". Fakt ten w powiązeniu z danymi dotyczącymi selektywności membran etwarza podstawy teorii mechanizmu odsalania [112].

Siły wzajemnego oddziaływania częstek wody z polimerowym materiałem membrany maję wpływ na charakter transportu substancji rozpuszczonej i wody przez membrany [113, 114]. Stwierdzono, że transport tan w przypadku substancji silnie oddziałujących z materiałem membrany przebiega wyłącznie dzięki dyfuzji oraz różnicy ciśnień [68]. Jeżeli w membrenie występuje wyłącznie woda zwięzana, wówczas obliczenia średniej wielkości porów z przepuszczalności wody sę obarczone dużym błędem, ponieważ w tym przypadku przyjęte założenia w równaniu Hagena-Poiseuille'a (1) nie są zgodne z własnościami takiej membrany.

3.4. <u>Modele transportu masy przez membrany ultrafiltracyjne i osmo-</u> tyczne

Teorie przedstawiające transport masy przez membrany opierają się na termodynamicznym opisie procesu lub też wprowadzają odpowiedni fizyczny model membrany. W pierwszym przypadku otrzymuja się ogólny opis procesu, który odnosi się zarówno do ultrafiltracji, jak i do odwróconej osmozy. w drugim natomiast uzyskuje się bardziej wyczerpujące informacje na temat mechanizmu transportu i selektywności, ale rzetelność danych zależy od trafności wyboru modelu.



Rys. 8. Schemat różnych struktur membranowych

a) membrany porowate do mikrofiltracji, b) membrany nieporowate, c) struktura złożona z gęsto upakowanych kulek polimeru, d) struktura gębczasta

Idealnie równoległe wiązki porów występują jedynie w niektórych membranach do mikrofiltracji (rys. 8a), natomiast w membranach stosowanych do ultrafiltracji czy odwróconej osmozy taki idealny układ porów nie jest spotykany. Większość membran posiada strukturę gąbczastą lub gęsto upakowanych kulek z polimeru (ang: modular structure), (rys.8c-d). Transport wody i substancji rozpuszczonych odbywa się w przestrzeniach między kulkami polimeru lub łańcuchami struktury gąbczastej.

W rozważaniach nad opisem transportu masy przez półprzepuszczalne membrany należy uwzględnić asy-

metryczność membran, która wywiera znaczący wpływ na szybkość i selektywność transportu [115].

3.4.1. Model transportu oparty na termodynamicznym opisie procesów nieodwracalnych

Jeżeli układ membrana – roztwór rozdzielany nie występuje w stanie równowagi, zależność transportu składników roztworu przez membranę od siły napędowej procesu można przedstawić za pomocę następującego równania fenomenologicznego [116, 117]:

$$I_{i} = L_{ii}F_{i} + \sum_{T} L_{ij}F_{j}$$
 (16)

gdzie:

I - strumień składnika "i", mol/cm².s

L_{ij}, L_{ji} - współczynniki fenomenologiczne przepływu, mol²/N.cm².s F₁, F₁ - siła termodynamiczna działająca na składnik, N/mol.

Najistotniejszą cechą współczynników fenomenologicznych jest ich symetryczność, tzn.:

$$L_{ij} = L_{ji} \quad \text{przy} \quad i \neq j \tag{17}$$

Pierwszy człon równania (16) oznacza, że i-ty składnik będzie poruszać się zawsze z kierunkiem działania siły. L_{ii} będzie zawsze dodatnie. Drugi człon wyraża zależność między strumieniem składnika "i" a siłami działającymi na pozostałe składniki.

Dla transportu membranowego kierowanego różnicą ciśnień Kedem i Katchalski [118, 119] wyprowadzili następujące równanie opisujące transport rozpuszczalnika (I_v) i substancji rozpuszczonej (I_n):

$$L_{\mu} = L_{\mu}(\Delta P - \delta \Delta \pi) \quad [c=/e] \qquad (18)$$

$$I_{s} = \omega \Delta \pi + (1 - 6) \tilde{C}_{s}^{P} I_{v} \left[mol/cm^{2} \cdot s \right]$$
 (19)

W.rtość ω (współczynnik przepuszczalności substancji rozpuszczonej) można wyrazić zależnością:

$$\omega = (L_0 - L_0 G^2) \overline{C}_s, \quad [mol/N.s]$$
(20)

gdzie:

L - współczynnik przepuszczalności hydraulicznej, cm/s.Pa

L_D - współczynniki przepuszczalności osmotycznej, cm/s.Pa

ΔΡ - różnica ciśnień po obu stronach membrany, Pa

Δπ - różnica ciśnień osmotycznych po obu stronach membrany, Pa

d - współczynnik "odbicia" substancji rozpuszczonej

C_ - średnie stężenie roztworu, mol/cm³.

Transport masy przez membrany wyrażają w tym przypadku trzy współczynniki L_p ω i G. W literaturze można znaleźć interpretacje tych współczynnikow w odniesieniu do wzajemnego oddziaływania substancji rozpuszczonej i wody, substancji rozpuszczonej i membrany oraz wody i membrany [4, 120].

Wprowadzając pewne uproszczenia do równania (19) Pusch [121] otrzymał liniową zależność między współczynnikiem zatrzymania substancji rozpuszczonej (R) a transportem rozpuszczalnika, którą można zastosować do eksperymentalnego śledzenia procesu ultrafiltracji i odwróconej osmozy:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{max}} + \left(\frac{L_D}{L_p} - R_{max}^2\right) \frac{L_p \mathcal{I}'}{R_{max}} \frac{1}{I_v},$$
(21)

gdzie:

xⁱ - ciśnienie osmotyczne po wysokociśnieniowej stronie membrany, Pa
 R_{max} ~ maksymalny współczynnik zatrzymania.

Z wykresu zsleżności 1/R = $f(1/I_v)$ można otrzymać wartość R_{max} oraz wartość wyrażenia $L_p(L_p/L_p - R_{max}^2)$. Wstawiając następnie do równania (18) G = R_{max} i kreśląc zależność I_v = $f(\Delta P - G\Delta \pi)$ można odczytać wartość L_p oraz L_p z nachylenia prostej równania (21).

W przypadku dużych szybkości transportu oraz znacznej różnicy stężeń po obu stronach membrany zależność między I_v i I_v nie może być reprezentowana przez równanie (19), należy bowiem uwzględnić zależność między szybkością transportu rozpuszczalnika a różnicą stężeń między roztworem a filtratem. W tym celu Spiegler i Kedem [122] wprowadzili równania miejscowej przepuszczalności rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej:

$$I_{e} = -P_{1} \left(\frac{dP}{dx} - 6 \frac{d\pi}{dx} \right), \qquad (22)$$

$$I_{v} = -P dC_{o}/dx - (1-6)C_{o}I_{v}, \qquad (23)$$

gdzie:

x - współrzędna długości, cm

- P₁ miejscowy współczynnik przepuszczalności substancji rozpuszczonej, cm²/s.Pa
- P względny współczynnik przepuszczalności hydraulicznej, cm²/s

6 - miejscowy współczynnik "odbicia"

C_s - stężenie substancji rozpuszczonej, mol/cm³.

Całkując równania (22) i (23) dla warunków granicznych otrzymuje się wyrażenie określające stężenie substancji rozpuszczonej po wysokociśnieniowej (C_s) i niskociśnieniowej (C_s) stronie membrany:

$$\frac{C_{0}'}{C_{0}''} = \frac{1}{1-6} - \frac{1}{1-6} \exp\left[-I_{v}(1-6)\frac{\Delta x}{\bar{p}}\right], \quad (24)$$

gdzie:

 Δx - grubość membrany uwzględniająca drogę cząstki rozdzielanej, cm. Z równania tego można wyznaczyć parametry 6 i $\Delta x/P$.

3.4.2. Model oparty na porowatej strukturze membrany

Model zakłada cylindryczne, o przekroju kołowym, pory rozcięgające się prostopadle do powierzchni membrany. Szybkość transportu określa wówczas równanie Poiseuille'a, a własności rozdzielcze – mechanizm sitowy. Membrana zawiera pory o różnych średnicach, na skutek czego substancja rozpuszczona nie jest całkowicie zatrzymywana. W modelu tym równania transportu można wyrazić następująco:

$$\mathbf{I}_{\mathbf{v}} = -\mathbf{k}_{1} \mathbf{\Delta}^{\mathbf{p}} + \mathbf{k}_{2} \mathbf{\Delta}^{\mathbf{p}}, \qquad (25)$$

$$I_{a} = -k_{2} \Delta. \quad (26)$$

Współczynniki k₁ i k₂ oznaczają przepuszczalność membrany o średnicy odpowiednio większej (k₁) i mniejszej (k₂) niż średnica cząstak substancji rozpuszczonej i mogę być wyznaczone z równania:

$$k = \sum_{i} \frac{\delta r_{i}^{2}}{B_{i} \tau_{i}}, \quad \left[cm/s, Ps \right]$$
(27)

gdzie:

& - ułamek otwartej przestrzeni membrany (porowatość),

r. - promień porów, cm

7 - lepkość, mPa.s

t - współczynnik określający drogę cząstki przez membranę

% - grubość membrany, cm.

Z równań (25) i (26) obliczyć można współczynnik zatrzymania substancji rozpuszczonej (R):

$$R = 1 - C'' / C'_{e} = 1 - k_{p}(k_{1} + k_{p}), \qquad (28)$$

który dla tak sformułowanego modelu praktycznie nie zależy od ciśnienia.

Rzeczywiste membrany ultrafiltracyjne nie stosują się ściśle do modelu sitowego, w którym rozdział następuje wg wielkości częstek a na przepływ wpływają siły wzajemnego oddziaływania składników roztworu z polimerem stanowiącym szkielet membreny. Zaproponowany przez Mertena [110] model transportu, przy założeniu, że przepływ wewnątrz porów ma charakter zarówno lepkościowy jak i dyfuzyjny, uwzględnia tarcie przepływającej cieczy o ściany porów, na co już wcześniej zwrócił uwagę Siegler [120]. Przepływ substancji rozpuszczonej przypadający na jednostkę powierzchni membrany (I_{en}) podaje równanie:

$$I_{sp} = -\frac{(RT)}{f_{sw}b} \cdot \frac{dC_{sp}}{dx} + \frac{C_{sp}}{b}, \quad \left[mol/cm^2.s \right]$$
(29)

gdzie:

f współczynnik tarcia układu substancja rozpuszczona ~ woda, N.s/ cm.mol,

b - parametr uwzględniający tarcie

- u prędkość liniowa cieczy w porach, cm/s
- (RT) stała gazowa; temperatura, J/mol.K; K.

Po scałkowaniu równania (29) dla odpowiednich warunków brzegowych otrzymuje się zależność:

$$\frac{C_s'}{C_s''} = \frac{b}{K_s} + (1 - \frac{b}{K}) \exp\left(-\frac{t\partial_t}{\partial_t} \frac{\mathbf{I}_v}{\mathbf{D}_{sw}}\right), \qquad (30)$$

gdzie:

- K_S współczynnik dystrybucji uwzględniający różnicę stężeń substancji rozpuszczonej w roztworze wypełniającym pory oraz w roztworze nad powierzchnią membrany,
- D_{aw} współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonej w wodzie, cm²/s

$$K = C'_{BD}/C'_{BC}$$
; $b = 1 + f_{BD}/f_{BW}$

f_{em} - współczynnik tercia układu substancja rozpuszczona - membrana, N.s/cm.mol.

Porównując równania (24) i (30) można dostrzec szereg podobieństw, które wyrażają następujące zależności:

 $\Delta x = t \Im$ (31)

$$6 = 1 - K/b$$
 (32)

$$\overline{P} = \frac{(RT)}{\tau_{SW} + \tau_{SH}} K \mathcal{E}$$
(33)

Oba więc modele, opisane równeniami (24) i (30), ne zasadniczo zgodne, dając możliwość obliczenia makeymelnego stopnie zetrzymenie (R_{max}) z równenia (32). Równenia (32) i (33) więżę niazależne od przyjętego modelu współczynniki G i P ze współczynnikami tercia i dystrybucji, dając fizyczny opie mechenizmów przepływu i rozdziału. Z równeń tych możne wyprowedzić zeleżność:

$$\frac{1-6}{P/\Delta x} = \frac{t_{\mathcal{H}}/\beta}{D_{\text{ew}}},$$
 (34)

z której wynika, że stosunek (1 – 6): P dla danej membrany zależy jedynie od współczynnika dyfuzji substancji rozpuszczonej w roztworze.

We wcześniejszej literaturze [123-125] własności rozdzielcze membran były teoretycznie rozpatrywane w odniesieniu do efektywnej powierzchai membrany dostępnej dla transportu substancji rozpuszczonej orez do tercia między cząstkami substancji rozpuszczonej i ściankami porów, co wyraża równanie Ferry-Faxene [125]:

$$\frac{A_{e}}{A_{p}} = \left[2(1 - \frac{a_{e}}{dp})^{2} - (1 - \frac{a_{e}}{dp})^{4}\right] \left[1 - 2,104(\frac{a_{e}}{dp}) + 2,09(\frac{a_{e}}{dp})^{3} - 0,95(\frac{a_{e}}{dp})^{5}\right] (35)$$

Oznaczenia:

- A_s efektywna powierzchnia membrany dostępna dla transportu substancji rozpuszczonej, nm²
- An całkowita powierzchnia membrany, nm²
- a_ średnica częstek substancji rozpuszczonej, nm
- .d. średnica porów, nm.

Równanie na szybkość filtracji w tym modelu wyprowadza się z równania Poiseuille'a, biorąc pod uwagę fakt, że sfektywna siła napędowa transportu stanowi różnicę ciśnień pomniejszoną o siłę tarcia między substancją rozpuszczoną a ścianami porów membrany:

$$t_v = H(1 + \frac{H}{E} \frac{f_{aa}C_a^{\mu}}{M_a})^{-1} \frac{\Delta P}{t_a},$$
 (36)

przy czym H = & r²/8η oznacza przepuszczalność hydrauliczną membrany, M_a – masę częsteczkową substancji rozpuszczonej, g/mol.

Jonsson i Boessn [126] opisali szczegółowo model transportu oparty na przepływie lepkościowym i uwzględniający tarcie oraz przedstawili sposób wyznaczania parametrów b/K i $t\lambda/\ell$ z równania (30) oraz b, K_s, f_{sm} i r z równania (36).

3.4.3. Model rozpuszczania i dyfuzji

Według tego modelu każdy składnik roztworu rozdzielanego rozpuezcza się w membranie po jej wysokociśnieniowej stronie i dyfunduje przez nią dzięki gradientowi stężenia i ciśnienia. Równanie transportu określonego składnika uwzględnia jego ruchliwość, stężenie i siłę napędową procesu [110, 127]:

$$I_{i} = -\frac{\overline{D}_{i}}{(RT)} \overline{C}_{i} \left(\frac{\delta \mu_{i}}{\delta C_{i}} \text{ grad } \overline{C}_{i} - V_{i} \text{ grad } P\right), \quad \left[\text{mol/cm}^{2}.s\right] \quad (37)$$

gdzie:

D, - współczynnik dyfuzji składnika i w membranie, cm²/s

- $\overline{C_1}$ średnie stężenie składnika i w membranie, mol/cm³
 - μ. potencjał chemiczny składnika i, N.cm/mol

V. - objętość molowa składnika i, cm³/mol.

Po scałkowaniu równania (37), przy założsniu, że różnica stężeń wody po obu stronach membrany jest bardzo mała, otrzymuje się uproszczone równanie opisujące transport wody i substancji rozpuszczonej [110]: $I_{w} = -A(\Delta P - \Delta \chi) \quad [cm/s] \tag{38}$

$$I_{a} = -B \Delta C_{a} \left[mol/cm^{2} . s \right]$$
(39)

Oznaczenia:

ΔC – różnica stężeń aubstancji rozpuszczonej po obu stronach membrany, mol/cm³

$$A = \frac{\overline{D}_{w}\overline{C}_{w}\overline{V}_{w}}{(RT)\Delta x}; \quad B = \frac{\overline{D}_{g}K_{g}}{\Delta x}$$

- D współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonej w membranie, cm²/s
- \overline{D}_{w} współczynnik dyfuzji wody w membranie, cm²/s
- \overline{C}_{w} średnie stężenie wody w membranie, mol/cm³
- Vw objętość molowa wody, cm⁵/mol
- A i B są stałymi przepuszczalności membrany (A) i substancji rozpuszczonej (B).

Z równań (38) i (39) można obliczyć stężanie substancji rozpuszczonej w roztworze przechodzącym przez membranę oraz maksymalny stopień zatrzymania:

$$C_{s}^{"} = \frac{I_{s}}{I_{w}} C_{w}^{"} = \frac{\overline{D}_{s} \overline{C}_{s} \overline{V}_{s} C_{w}^{"}}{\overline{D}_{w} \overline{C}_{w} V_{w}} \left[mol/cm^{3} \right]$$
(40)

$$R_{\text{max}} = 1 - \left(\frac{C''}{C'}\right) = 1 - \frac{K_s}{K_w} \frac{\overline{D}_s V_s}{\overline{D}_w V_w}$$
(41)

- C" stężenie wody w filtracie, mol/cm³
- K_s, K_w współczynniki dystrybucji substancji rozpuszczonej iwody między fazą membrany a roztwores.

 \mathcal{L} przedstawionych równań wynika, że transport wody i substancji rozpuszczonej jest odwrotnie proporcjonalny do grubości membrany, natomiast stopień zatrzymania nie zależy od tego parametru. Stopień zatrzymania rośnie ze wzrostem różnicy ciśnień ($\Delta P - \Delta \pi$, natomiast transport substancji rozpuszczonej jest praktycznie niezależny od tej różnicy.

W oparciu o model uwzględniający siły tarcia Spiegler i Kedem [122]wyprowadzili następujące równanie na współczynnik odbicia:

$$\dot{b} = 1 - \frac{\bar{C}_{s}/C_{s}}{\bar{C}_{w}/C_{w}} \frac{1 + (f_{wnv}/f_{sw})(v_{s}/v_{w})}{1 + (f_{sm}/f_{sw})}$$
(42)

oznaczenia jak w równaniech poprzednich).

Porównując równania (32) i (41) oraz uwzględniając zależność wyrażoną równaniem (42) otrzymujemy wzór na współczynnik odbicia:

$$5 = 1 - \frac{\kappa_{\rm s}}{\kappa_{\rm w}} \left(\frac{1}{\rm b} + \frac{\overline{\rm b}_{\rm s} V_{\rm s}}{\overline{\rm b}_{\rm w} v_{\rm w}}\right) \tag{43}$$

Zgodnie z tę zależnością selektywność membran determinują dwa czynniki:

- stosunek rozkładu substancji rozpuszczonej i wody między roztwór i membrane,
- współczynniki uwzględniające tarcie oraz dyfuzję ciśnieniową.

3.4.4. Podsumowanie

Jednolity opis transportów membranowych wobec ich różnorodności możliwy jest jedynie za pomocą ogólnych teorii lub praw. Coraz większa liczba fizyków i fizykochemików skłania się ku opisowi procesów transportowych za pomocą termodynamiki nierównowagowej. Termodynamika nierównowagowa opisuje transporty w kategorii sił termodynamicznych (F_i), które powodują przenoszenie strumieni cząstek (I_i). W rozwiązaniach szczegółowych uzyskuje się współczynniki fenomenologiczne przepływu (L_{ij}) charakteryzujące ilościowo współzależność sił i przepływów lub też uzyskuje się współczynniki zwane współczynnikemi przktycznymi (L_p , \mathcal{G} , ω), uwzględniające siły wzajemnego oddziaływania między fazami układu membrana - roztwór.

W transporcie masy przez membrany, niezależnie od przyjętego modelu, istotne są dwa ogólne spostrzeżenia:

- transport zarówno wody jak i substancji rozpuszczonaj jest odwrotnie proporcjonalny do grubości membrany, natomiast stopień zatrzymania nie jest funkcją tego parametru,
- efektywna membrana powinna być dobrze przepuszczalna dla rozpuszczalnika, natomiast praktycznie nieprzepuszczalna dla danej substancji rozpuszczonej.

Przepuszczalność membrany może być określona poprzez charakterystykę stanu równowagi, tzn. rozpuszczalność wody i substancji rozpuszczonej oraz ich ruchliwość wewnątrz membrany. Dla membran z octanu calulozy stwierdzono duże różnice w rozpuszczalności i ruchliwości wody i większości związków chemicznych oraz między różnymi substancjami chemicznymi [110].
4. TECHNICZNE ASPEKTY PROCESU ULTRAFILTRACJI

Możliwości zastosowania ultrafiltracji można scharakteryzować za pomocą dwóch procesów jednostkowych: zatężanim i rozdzielania, a jej praktyczna wykorzystanie sprowadza się do zadań:

- odzyskiwania wody (rozpuszczalnika) pozbawionej substancji rozpuszczonych wielkocząsteczkowych i koloidalnie rozproszonych,
- selektywnego rozdziału substancji rozpuszczonych i rozproszonych między filtrat i koncentrat.

Uzyskanie takich efektów metodami klasycznymi jest często niemożliwe. Podstawowe zalety ultrafiltracji, a więc realizacja procesu bez przemiany fazowej, w temperaturze otoczenia, bez doprowadzania chemikaliów oraz możliwość oddzielenia w jednej operacji składników na poziomie molekularnym, predystynują ten proces do skutecznego rywalizowania z metodami klasycznymi.

W planowaniu konkretnego zastosowania ultrafiltracji niezbędne jest właściwe zaprojektowanie schematu technologicznego a następnie optymalizacja eksploatacyjnych parametrów metody, z ewentualną korektę założonego schematu. Punktem wyjścia jest znajemość fizykochemicznych własności i rozmiarów częstek w roztworze. Informacje te wraz z ustalonymi założeniami odnośnie do jakości odbieranych produktów decyduję o wyborze odpowiedniego typu membren. Charakterystyka przerabianego roztworu oraz rodzaj modułów membranowych warunkuję z kolei sposób wstępnego przygotowania roztworu. Proces ultrafiltracji może być łączony z innymi metodami rozdzielanie (np. z odwróconą osmozę), jeżeli wymagania dotyczące jakości odbieranych produktów przewyższaję możliwości ultrafiltracji.

Dysponując wyżej wymienionymi danymi i zakładając określoną wydajność procesu można przystąpić do projektowania instalacji. W ramach projektowania przeprowadza się obliczenia danych technologicznych, hydraulicznych i mechanicznych. Zadaniem obliczeń technologicznych jest określenie powierzchni membran, obliczenie wielkości strumieni (filtratu i koncentratu) oraz ustalenie ich składu. Obliczenia danych hydraulicznych obejmują określenie oporu hydraulicznego elementów instalacji. Celem obliczeń wielkości mechanicznych jest właściwy wybór elementów aparatury i armatury, zapewniający pracę instalacji w warunkach plenowanego ciśnienia roboczego. W przypadku, gdy przewiduje się w układzie podgrzewanie lub chłodzenie roztworów, niezbędne sę również obliczenie powierzchni wymiany ciepła i zużycia jego nośników. Pełne wykorzystanie optymalnego schematu instalacji uwarunkowane jest właściwym doborem parametrów eksploatacyjnych. Istnieje konieczność doświadczalnego optymalizowania takich parametrów, jak: ciśnienie, temperatura, pH przerabianego roztworu, prędkość przepływu nad powierzchnię membrany oraz zależności szybkości filtracji od stopnia odzysku filtratu. Dla większości zastosowań pożądana jest wysoka prędkość liniowa roztworu nad membraną, co pozwala na ograniczenie grubości warstwy polaryzacyjnej. Na wysokość ciśnienia eksploatacyjnego wpływają prędkość przepływu roztworu przez moduł, charakterystyka roztworu (stężenie, lepkość, ciśnienie osmotyczne) oraz własności rozdzielcze i strukturalne membrany. Przy doborze ciśnienia należy uwzględnić, że wyższe ciśnienie sprzyja polaryzacji stężeniowej, co nie jest korzystne dla procesu, niższe ciśnienie powoduje z kolei obniżenie szybkości filtracji. Optymalizacja ciśnienia jest zatem jednym z najtrudniejszych etapów doboru parametrów procesu.

Korzystnie na wydajność procesu wpływa praca w podwyższonej – w dopuszczalnym zakresie – temperaturze, ale własności rozdzielanego roztworu mogą uniemożliwić prowadzenie procesu w tych warunkach. Optymalizacja tsgo parametru uwzględniać musi temperaturę zaszklenia polimeru błonotwórczego.

Ważnym parametrem jest odczyn roztworu ze względu na różną odporność na kwasy i zasady, jaką wykazują surowce polimerowe membran. Istotne dla optymalizacji procesu jest również ustalenie właściwej ilości uzyskanego filtratu w jednym etapie ultrafiltracji, ponieważ w trakcie zatężania następuje stopniowe zmniejszenie szybkości filtracji. Doświadczalnie określa się także zmiany właściwości membrany w czasie dłuższej jej eksploatacji, na którę składaję się etapy pracy i czyszczenia.

Optymalizacja wszystkich powyższych parametrów prowadzi do określenia wydajności, jaką można uzyskać z jednostki powierzchni membrany w trakcie eksploatacji instalacji.

4.1. Schematy realizacji procesu ultrafiltracji

Istotnym zagadnieniem w planowaniu pracy instalacji ultrafiltracyjnej jest wybór optymalnego schematu realizacji procesu. W zależności od projektowanego zastosowania możliwa jest praca w układzie ciągłym lub teżeksploatacja szarżowa z recyrkulację roztworu. Najczęściej stosuje się szarżowy układ prowadzenia procesu ze względu na wymagane na ogół wysokie liniowe prędkości roztworu nad powierzchnią membrany. Eksploatacja szarżowa jest preferowana również z tego powodu, że w wielu przypadkach przerabiany roztwór nie może być ze względów technologicznych dostarczany w sposób ciągły a bardzo często niemożliwe jest uzyskanie w jednym cyklu przejścia roztworu przez moduł lub ich zestaw odpowiedniego zatężenia lub rozdzialenia.



Rys. 9. Schemat szerżowego sposobu prowadzenia procesu ultrafiltracji a) z pełną recyrkulacją, b) z recyrkulacją czę-

ści koncentratu





Stosuje się dwa warianty prowadzenia procesu w układzie szarżowym [128], tj. wariant z pełną lub z częściową recyrkulacją koncentratu (rys.9), Schemat z pełną recyrkulacją (rys. 9a) jest najszybszym sposobem zatężenia roztworu, ponieważ moduł membranowy w każdym momencie pracuje przy najniższym, możliwym stężeniu. Układ z częściową recyrkulacja (rys. 9b) zawiera oddzielny wezeł recyrkulacyjny, jest bardziej elastyczny i wymaga mniejszych nakładów energetycznych, ponieważ jedynie część cieczy po wyjściu z modułu jest sprężana w przeciwieństwie do schematu pierwszego, w którym całość cieczy po przejściu przez moduł musi zostać ponownie spreżona.

Przy założeniu stałego stężenia substancji rozpuszczonej ekonomicznie jest prowadzić proces ultrafiltracji w układzie kaskadowym (rys. 10). Jeżeli zastosuje się odpowiednią ilość stopni (zwykle ponad trzy), wymagana do zatężania powierzchnia membran jest tylko nieznacznie większa niż w operacji szarżowej jednostopniowej. Ultrafiltrację w układzie kaskadowym stosuje się również do frakcjonowania mieszanin makrocząsteczek o różnych masach cząsteczkowych [129]. Wówczas moduły w kolejnych stopniach wyposażone są w membrany o różnej rozdzielczości.

W przypadku kiedy konieczne jest oczyszczenie roztworu substancji makrocząsteczkowych od zanieczyszczeń związkami typu jonowego lub niskoczą-





Rys. 11. Schemat procesu diafiltracji a) szarżowy, b) ciągły

ster owymi związkami organiczaymi, stosuja się proces diafiltracji. W najprostszym ujęciu diafiltracja jest to proces usuwania z roztworu makroczasteczek niżejcząsteczkowych substancji przechodzących przez membranę ultrafiltracyjną razem z rozpuszczalnikiem. Zastosowanie diafiltracji jest możliwe wówczas, gdy membrana wykazuje wyraźną różnicę selektywności w stosunku do rozdzielanych składników roztworu. W trakcie procesu diafiltracji do układu doprowadza się czysty rozpuszczalnik w ilości równej ilości odbieranego filtratu, DFZV czym do filtratu przechodzi razem z rozpuszczalnikiem niżejcząsteczkowy składnik roztworu, nie zatrzymywany przez membrane.

> Proces może być prowadzo-129]. Snosób szarżowy po-

ny w sposób szarżowy lub ciągły (rys. 11) [16, 129]. Sposób szarżowy polega na kolejnym rozcieńczaniu roztworu oczyszczanego a następnie jego ultrafiltracji do objętości początkowej. Szarżowa diafiltracja jest przydatna dla małych objętości oczyszczanego roztworu, stosuja się ją jedynie wówczas, gdy membrana wykazuje zerowy stopień zatrzymania substancji niskocząsteczkowej. Łatwo obliczyć, że zastosowanie dwóch kolejnych dziesięciokrotnych rozcieńczeń pozwala na usunięcie ponad 99% substancji niskocząsteczkowych z oczyszczanego roztworu. Znacznie bardziej efektywna jest diafiltracja prowadzona sposobem ciągłym, w którym do cyrkulującego roztworu doprowadza się dializat z szybkością równą szybkości filtracji. W tym przypadku, dla osiągnięcia 99%-wego usunięcia substancji niskocząsteczkowych wystarczy przemycie pięciokrotną objętością dializatu [129]. Zeleżność między stężeniem związków niskocząsteczkowych w roztworze oczyszczonym e objęteścię dializatu dle diafiltracji szarżowej i cięgłej przedstawiaję równania [16]:

dla diafiltracji azarżowaj

$$C_k = (v_e / v_d)^n C_{,}$$
 (44)

dla diafiltracji ciągłej

$$\ln C_0 / C_k = V_k / V_0. \tag{45}$$

Oznaczania:

- C_k końcowe stężenie związków niekocząstaczkowych po diafiltracji, g/ cm^3
- C_o początkowa stężenie związków niskocząsteczkowych, g/cm³
- V objętość początkowa roztworu diafiltrowanego, cm³
- V_d objęteść roztworu po rozcieńczeniu porcję dielizatu, cm³
- V_k sbjętość dializatu dodanego de roztwaru w czasia diafiltracji cięgłej, cm³
- n liczba rozcieńczeń.

4.2. Polaryzacja stężeniowa

Z punktu widzenia ekonomiki procesu ultrafiltracji ważną rolę odgrywa zjawisko polaryzacji stężeniowej utrudniające prowadzanie wazystkich procesów membranowych, w tym ultrafiltracji. Polaryzacja stężeniowa powoduje, w bezpośrednim sęsiedztwie błony, tworzenie się warstwy granicznej roztworu o stężeniu przewyższającym średnia stężenie roztworu rozdzielanego. W wyniku tego zjawiska następuje niekorzystne obniżenie szybkości procesu oraz zmiene własności rezdzielczych membrany. W procesie ultrafiltracji, w którym mambrana zatrzymuje substancje wysokoczęstaczkowe, rozpuszczalność w warstwie granicznej zostaje często przekroczona, Trudno jednoznacznie ekreślić czy wówczas warstwa polaryzacyjna stanowi żel czy ciecz, stwierdzono jednak, że warstwa ta posiada strukturę gęsto upakowanych makrocząsteczek zatrzymywanych przez membranę. Warstwa taka często zmienia własności membrany, hamując nie tylko szybkość procesu ale i przepuszczelność związków niskecząsteczkowych. Jset to preblem szczególnie niekorzystny w precesie frakcjonowania metodę ultrafiltracji częstsk o różnych wielkościech [130].

Przyczyny i konsekwencje polaryzacji stężeniowej w procesie ultrafiltracji i odwróconej osmozy były przedmiotem wielu publikacji [13, 14, 129-132]. Na rysunku 12 przedstawiono zasadę tego zjawiska oraz przebieg zmian atężenia substancji w miarę zwiększania się odległości od powierzchni membrany. Rysunek zawiera również schemat transportu masy w pobliżu warstwy granicznej. Zjawisko polaryzacji stężeniowej można opisać matematycznie przy zastosowaniu tzw. modelu filmu powierzchniowego [133], który zakłada istnienie przy powierzchni membreny laminarnej werstwy roztworu, również w warunkach przepływu turbulentnego. W trakcie procesu ultrafiltracji sub-



Rys. 12. Model zjawiska polaryzacji stężeniowej procesu ultrafiltracji

jest do powierzchni membrany na zaunoszenia konwakcyjnego, sadzie gromadzi się na powierzchni a nastepnie dyfunduje z powrotem do roztworu pod wpływem gradientu stężenia. Początkowo szybkość transportu konwekcyjnego przewyższa szybkość dyfuzii w kierunku przeciwnym, co wywołuje wzrost stężenia w warstwie powierzchniowej. Ostatecznie ustala się równowaga między szybkościę transportu w kierunku membrany a szybkością dyfuzji wstecznej. W tych warunkach steżenie substancji rozpuszczonej

stancja rozpuszczona przenoszona

w warstwie polaryzacyjnej osiąga wartość stałę, zawsze jednak wyższą niż stężenie roztworu rozdzielanego. Równanie transportu masy w tych warunkach można otrzymać z bilansu masy:

$$I_{v}C + D_{s}\frac{dc}{dv} - I_{s}C_{f} = 0, \qquad (46)$$

gdzie:

I. - szybkość filtracji, cm/s

I - szybkość transportu substancji rozpuszczonej, cm/s

C - lokalne stężenie substancji rozpuszczonej. mol/cm³

C_f - stężenie substancji rozpuszczonej w filtracie, mol/cm³

y - współrzędna prostopadła do powierzchni membrany, cm

D_ - współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonej w roztworze, cm²/s.

Całkując równania (46) dla następujących warunków brzegowych:

С	=	C	dla	У	- 0
с	-	C,	dla	У	

otrzymujemy zależność:

$$I_{v} = \frac{D_{s}}{\delta} \ln \frac{C_{s} - C_{f}}{C_{s} - C_{f}},$$
 (47)

gdzie:

C - stężenie substancji rozpuszczonej w warstwie granicznej, mol/cm³ C - średnie stężenie eubstancji rozpuszczonej w roztworze, mol/cm³ δ - grubość warstwy granicznej, cm. Wprowadzając do równania (47) stopień zatrzymania substancji rozpuszczonej (R) definiowany równaniem:

$$R = 1 - C_{f}/C_{m}$$
 (48)

otrzymujemy zależność:

$$C_{m}/C_{s} = \frac{\exp\left(I_{v}\partial/D_{s}\right)}{R + (1-R)\exp\left(I_{v}\partial/D_{s}\right)}$$
(49)

Według równania (49) współczynnik polaryzacji stężeniowej C_/C_ jest funkcją szybkości filtracji, współczynnika dyfuzji substancji rozpuszczonej i grubości warstwy polaryzacyjnej. Zakładając, że w danych warunkach procesu ultrafiltracji szybkość filtracji i współczynnik dyfuzji mają wartość stałą, zjawisko polaryzacji stężeniowej można efektywnie kontrolować tylko grubością warstwy granicznej (δ) , która powinna być jak najmniejsza. Z powyższych rozważań wynika, że spotęgowanie burzliwości w obszarach przylegających do powierzchni membrany może częściowo zapobiec lub ograniczyć tworzenia się warstwy granicznej. Można to osiągnąć albo przez intensywne mieszanie cieczy nad powiarzchnią membrany w statycznych układach ultrafiltracji albo przez wysokie prędkości liniowa cieczy w układach dynamicznych.

Przedstawiony wyżej model polaryzacji stężeniowej pozwala na rozszerzenie ilościowych związków opisujących zależność szybkości filtracji od fizycznych parametrów charakteryzujących układ ultrafiltracyjny, a mianowicie: stężenia roztworu, kształtu i wielkości kanałów przepływowych układu oraz prędkości cieczy nad powierzchnią membrany. Ponieważ grubość warstwy granicznej nie jest znana, dogodnie jest wprowadzić do równania (47) współczynnik wnikania masy (k), Wówczas równanie (47) przyjmuje postać 132 :

$$I_{v} \approx k \ln \frac{C_{o} - C_{f}}{C_{o} - C_{f}},$$
 (50)

adzie:

k - współczynnik wnikania masy, cm/s.

Współczynnik wnikania mesy umożliwia określenie współczynnika polaryzacji stężeniowej dla różnorodnych konfiguracji układu ultrafiltracyjnego i różnych hydrodynamicznych warunków przepływu:

- przepływ burzliwy (wysokie liczby Schmidta) [134]:

$$\frac{k}{n} = 0.096 \text{ Re}^{0.913} \text{ sc}^{0.346}$$
 (51)

- 43 -

- przepływ laminarny [135]:

$$\frac{k \cdot d}{D_{g}} = 0,664 \ \left(\text{Re} \ \frac{d}{I}\right)^{0.5} \text{sc}^{0.333}, \tag{52}$$

- ultrafiltracja w celi z mieszaniem [136]:

$$\frac{4 - b}{D_{0}} = 0,443 \left(\frac{\sqrt{3}}{D_{0}}\right)^{0,333} \left(\frac{\omega b^{2}}{\sqrt{3}}\right)^{0,746}.$$
 (53)

Oznaczenia:

- d średnica profilu nad powierzchnią membrany, cm
- 1 długość kanału nad powierzchnią membrany, cm
- Re liczba Reynoldsa,
- Sc liczba Schmidta,
- b średnica celi z mieszaniem, cm
- N lepkość kinematyczna roztworu, cm²/s
- ω prędkość obrotów mieszadła, rad/s.

Konsekwencją tworzenia się polaryzacyjnej warstwy żelu na powierzchni membrany ultrafiltracyjnej jest niezależność szybkości filtracji od ciśnienia. Efekt ten wyjaśniono poniżej. Wzrost ciśnienia powoduje zwiększenie szybkości transportu substancji rozpuszczonej w kierunku membrany. Ta dodatkowa ilość substancji rozpuszczonej będzie wytrącała się na powierzchni membrany, zwiększając grubość warstwy żelowej a tym samym opór hydrauliczny membrany do wartości, w której dalszy wzrost ciśnienia nie spowoduje wzrostu szybkości filtracji. Oznacza to, że szybkość filtracji nie będzie wówczas zależna od różnicy ciśnień a jedynie od grubości warstwy żelowej utworzonej na powierzchni membrany [131, 132]. Zjawisko to zostało potwierdzone doświadczalnie [132] między innymi dla roztworów zawierających białka (rys. 13). Jak wynika z rysunku, szybkość filtracji rośnie ze wzrostem ciśnienia jedynie do pewnej wartości, przy której tworzy się warstwa żelowa. Można zatem stwierdzić, że optymalnym ciśnieniem procesu ultrafiltracji jest takie ciśnienie, powyżej którego szybkość filtracji ma wartość stałą. Jest ono zależne od rodzaju i stężenia substancji rozpuszczonej.

Według najnowszych poględów [137] proces powlekania membran ultrafiltracyjnych warstwą żelową spowodowany jest nie tylko różnicą szybkości transportu składników roztworu w pobliżu membrany ale również wzajemnym oddziaływaniem substancji rozpuszczonej z membraną oraz odziaływaniami międzycząsteczkowymi substancji rozpuszczonej. Dowodem znaczenia powyższych zjawisk powierzchniowych i koloidalnych dla przepuszczalności membren jest stwierdzenie różnic w tendencji do powlekania membran w procesie ultrafiltracji emulsji o charakterze anionowyn i kationowym oraz za-



Rys. 13. Szybkość filtracji białek osocza krwi o różnym stężeniu w funkcji ciśnienia

obserwowanie różnic w przepuszczalności białek osocza krwi przez membrany z różnych polimerów.

Wydaje się zatem, że rozwiązaniem niekorzystnego w procesie ultrafiltracji problemu powlekania membran jest modyfikacja powierzchniowych własności membrany w kierunku zwiększenia jej hydrofilowości i/lub ładunku elektrycznego. Również regulowanie własności fizykochemicznych roztworu rozdzielanego, takich jak: pH, siła jonowa i innych może mieć wpływ na stopień agregacji makrocząsteczek w roztworze i ich ładunek erez przyczynić się do ograniczenia ujemnych skutków zjawiska polaryzacji atężeniowej.

4.3. <u>Nowe sposoby doboru polimeru do wytwarzania membran praz ich mo-</u> <u>dyfikacji</u>

Jedną z najważniejszych cech materiału do produkcji membran ultrafiltracyjnych są własności hydrofilowo-hydrofobowe. Podział membran na hydrofilowe i hydrofobowe można oprzeć na wynikach pomiaru tęta zwilżania układu polimer błonotwórczy – roztwór wodny. Za membrany hydrofebowe uważa się takie, przez które w stanie wysuszonym nie jest meżliwy kenwekcyjny przepływ wody pod ciśnieniem przewyższającym ciśnienie atmosferyczne. Ciśnienie graniczne, powyżej którego "eucha" membrana wykazwje przepuszczalność o praktycznej wydajności, często przewyższa ciśnienie robocze stosowane w procesie ultrafiltracji. Dlatego gotowe membrany, wykenane np. z polisulfonu, polidwumetylofenylenu czy polifluorku winylidenu, charakteryzujące się bardzo dobrą wytrzymałością mechaniczną i odpornością chemiczną, muszę być przechowywane w stanie wilgotnym, po nasyceniu wodą lub środkami zwilżającymi (gliceryna, sól sodowa siarczanu dodecylu itd.). Membrany tego rodzaju nie mogą być eksploatowane w warunkach powodujących wysuszenie, co ma miejsce np. przy suchej sterylizacji układów ultrafiltracyjnych. Większość membran hydrofilowych otrzymywanych z estrów celulozy podlega podczas suszenia drastycznym i nieodwracalnym zmianom morfologicznym, polegającym przede wszystkim na osłabieniu gąbczastej struktury podłoża membrany z równoczesną zmianą stopnia krystaliczności. Powyższe problemy powodują, że wszystkie membrany otrzymane zarówno z polimerów hydrofilowych, jak i hydrofobowych muszą być przechowywane w stanie wilgotnym i nie mogą ulegać wysuszeniu.

Rozwiązaniem problemu zwiększenia hydrofilowości membran otrzymywanych z surowców hydrofobowych może być wprowadzenie membran składających się z hydrofobowego, sztywnego szkieletu zawierającego hydrofilowe grupy boczne [63]. Hydrofilowość takich membran jest wynikiem wzajemnego oddziaływania grup bocznych z częsteczkami wody. Dla urzeczywistnienia tego rozwiązania zaproponowano dwie drogi [63]:

- a) wprowadzenie, metodą reakcji chemicznej, grup hydrofilowych do surowca polimerowego a następnie preparowanie membran,
- b) szczepienie gotowych hydrofobowych membran substancjami zawierającymi grupy hydrofilowe.

Bardziej efektywne jest wprowadzanie grup hydrofilowych do surowca błonotwórczego (metoda a). W trakcie procesu żelowania wcześniej szczepionego polimeru zmodyfikowane łańcuchy polimerowe przegrupowują się w ten sposób, że polarne, wiążące wodór grupy orientują się na powierzchni membrany, podczas gdy hydrofobowa część polimeru tworzy dolną część membrany. W metodzie drugiej modyfikację powierzchni membrany powinno przeprowadzać się w taki sposób, by grupy hydrofilowe wnikały w głęb matrycy polimerowej na głębokość 2-3 nm. Szczepienie powierzchni membran jest na ogół nietrwałe, bowiem grupy hydrofilowe ulegają stosunkowo szybko hydrolizie.

Chemiczna modyfikacja hydrofobowych membran ultrafiltracyjnych jest ponadto trudna do realizacji bez uszkodzenia matrycy. Metoda np. szczepienia radiacyjnego prowadzi do otrzymywania membran o mniejszej wytrzymałości mechanicznej. Stosunkowo skuteczną metodą jest sulfonowanie lub chlorometylowanie w fazie gazowej membran polisulfonowych lub z polidwumetylofenylenu [63], często w postaci włókien kapilarnych. Nasycone wodą włókna zanurza się w łaźni zawierającej kwas sierkowy (7-8% SO₃) i wodę otrzymując hydrofilową, odporną na powlekanie warstwę naskórkową z grupami -SO₂H [63].

Zmianę bilansu hydrofilowo-hydrofobowsgo oraz innych własności membrany można osięgnąć stosując do jej otrzymywenie mieszaninę polimerów [63].

Metode ta nie została do tej pory w pełni wykorzystana z uwagi na fakt, że większość polimerów jest termodynamicznie niemieszalnych i wykazuje w roztworach dodatnią entalpię mieszania, praktycznie bez zmiany antropii. W związku z tym po zmieszaniu nie otrzymuje się przyrostu entalpii swobodnej a składniki mieszaniny łatwo ulegeję procesowi rozdziału fazowego [138]. W przypadku zastosowania mieszanin polielektrolitów, dzięki wzajemnemu oddziaływaniu jonów, obserwuje się przyrost entropii mieszenia. Układy tego rodzaju sa stosowane do produkcji membran ultrafiltracyjnych o różnych własnościach transportowych, co zostało udokumentowane w literaturze [139], Ostatnio zidentyfikowano szereg niejonowych mieszanin polimerów odpowiednich do wytwarzania membran ultrafiltracyjnych [140-142]. Ze zbadanych dotychczes układów na uwagę zasługuję membrany otrzymane z octanu celulozy po zmieszaniu z: trójoctanem celulozy lub polistyrenem, fosforansmi politlenku fenylenu lub też poli (4-winylopirydynę). Membrany z takich mieszanin polimerowych otrzymuje się metodą rozdziału fazowego, stosując wodę jako słaby rozpuszczalnik. Można je suszyć bez obawy zniazczenia struktury porowatej. Własności chamiczne oraz bilans hydrofilowohydrofobowy takich membran można regulować poprzez zmianę proporcji składników mieszaniny oraz wprowadzanie małych ilości hydrofilowych polimerów do ustalonych racepturą roztworów błonotwórczych [143, 144].

4.4. Konfiguracja membran w modułach

W większości zastosowań ultrafiltracji polaryzacja stężeniowa stanowi zjawisko ograniczające szybkość precesu, a projektowanie urzędzeń ultrafiltracyjnych powinno uwzględniać zmniejszenie ujemnych skutków tego zjawiska. Należy więc tek dobisrać geometrię urzędzenia oraz warunki eksploetacyjne, by zwiększyć szybkość odprowadzania roztworu w kierunku od powierzchni membrany. Jednym z najważniejszych parametrów, które należy uwzględnić przy projektowaniu geometrii modużów membranowych jest dobrania odpowiednich warunków hydrodynamicznych przepżywu roztworu nad powierzchnię membrany. Obecnie stosuje się szereg konstrukcji modużów ultrafiltracyjnych różniących się warunkami przepżywu roztworu, maksymalnym ciśnieniem roboczym oraz kosztami inwestycyjnymi i eksplostacyjnymi. Najważniejsze rozwiązania stosowane w przemyśla zestawiono w tabeli 5 i przedetawiono schemetycznie na rysunkach 14-17.

W koncepcji modułu rurowego, którego schemat przedstawiono na rysunku 14, istnieje możliwość regulacji zjawiska polaryzacji stężaniowej. Układ tan toleruje duże stężenia zawiesin w roztworze, umożliwia również mechaniczne czyszczenie membran bez niebezpieczeństwa ich uszkodzenia i konieczności demontażu [145]. Zasada systemu rurowego polaga na uformowaniu błony w kształcie rury i osadzeniu jej we wnętrzu lub na zewnątrz porowatej rury nośnej [14, 31, 32]. Koncepcja ta daje wiele możliwości rozwięzań konstrukcyjnych, zakres jej zastosowania determinuje właściwy debór

Tabela 5

Rodzaj modužu	Gęstość upa- kowania m ² /m ³ - powierzch- nie membren/ objętość mo- dułu	Koszty inwes- tycyjne	Koszty eksplo- ata- cyjne	Kontrola przepły- wu	Czysz- czenie membran	Powle- kanie membran
Rurowy	25 - 50	wysokie	wysokie	dobre	Latwe	male
Płytowo- ramowy	400 - 600	wysokie	niskie	dosta- teczna	trudne	stosunko- wo duże
Spiralny	800 - 1000	bardzo niskie	niskis	dosta- teczna	trudne	stosunko- wo duże
Kapilarny	600 - 1200	niskie	niskie	dobra	możliwe	duże

Ultrafiltracyjne moduły membranowe



Rys. 14. Schemat rurowego modułu ultrafiltracyjnego

układu membrana – rura nośna. W typowym układzie stosuje się rury o średnicy 10-25 mm. Wadą systemu rurowego są wysokie koszty inwestycyjne i ekaploatacyjne oraz niska gęstość upakowania membran,

Moduły płytowo-ramowe są klasycznym rozwiązaniem konfiguracji membran w procesie ultrafiltracji, budową i działaniem są zbliżone do prasy filtracyjnej. Istnieje wiele rozwiązań technicznych różniących się przede wszystkim geometrią kanałów, którymi przepływa roztwór rozdzielany [128, 146, 147]. W każdym wariancie płaskie membrany są osadzane na porowatej płycie nośnej służącej równocześnie do odprowadzania filtratu. Nowoczesnym i oryginalnym rozwiązaniem są moduły proponowane przez duńską firmę DDS (De Danske Sukkerfabrikker) [147]. W układzie tym między specjalnie profilowanymi płytami i rurami z tworzywa sztucznego umocowane są łatwa do



Rys. 15. Konstrukcja modułu płytowo-ramowego firmy DDS

wymiany membrany (rys. 15). Wymienione elementy sę sprasowena za pomocę systemu hydraulicznego. Przepływ roztworu następuje węskimi kanałami nad membranami w sposób promieniowy. Nowoczesna moduły płytowo-ramowe charakteryzuję się wysokę gęsteścię upakowania membran. Eliminowanie ujemnych skutków polaryzacji stężeniowej jest trudniejsze w tym układzie niż w systemie rurowym a zatykanie węskich kanałów, którymi przepływa roztwór może utrudniać pracę, szczególnie gdy roztwór zawiara dużę ilość zawiesiny. W układzie płytowo-ramowym rozmontowanie układu i czyszczenie membran jest trudniejaze i bardziej pracochłonne niż w układzie rurowym. Koszty inwestycyjne i eksploatacyjne sę nieco niższe niż poprzedniego rozwiązania [148].

Moduły spiralne są dosyć rzadko stosowane w procesie ultrafiltracji ze względu na dużą wrażliwość na zanieczyszczenie mechaniczne i koloidalne. Konfiguracja ta charakteryzuje się dużę gęstościę upakowania membran i jest stosowana wówczas, gdy stężenie substancji rozproszonych jest niskie np. w przygotowaniu wody do odsalenia metodą odwróconej osmozy lub jako końcowy etap usuwania śladowych ilości zanieczyszczeń przy produkcji "wody ultreczystej". Zeletę modułów spiralnych sę niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne [6]. Na rysunku 16 przedstawiono schemetycznie zasadę modułów spiralnych klasycznych (rys. 16a) oraz ostatnio opatentowanego rozwięzania [149, 150] (rys. 16b), które charakteryzuje się znacznie mniejszę wrażliwością na odkładanie się substancji rozproszonych,

Wymagania związane z zastosowaniem ultrefiltracji w biomedycynie spowodowały rozwój membran w formie włókien kapilarnych (rys. 17). Moduł z membranami kapilarnymi składa się z dużej ilości pustych włókien o średnicy 0.5-1.5 mm. Roztwór rozdzielany wprowadza się do wnętrza kapilar a filtrat po przejściu przez ścianki membran odprowadzany jest na zewnętrz modułu. Ponieważ membrany kapilarne produkowane są metodę przędzenia włókien i nie poeiadaję podparcia, ich koszty inwestycyjne są niskie. Układ taki charakteryzuje się dużę zwartościę i zapewnia szerokie możliwości regulecji prędkości przepływu roztworu ned powierzchnię membreny. Wadę tych modułów jest wrażliwość na zanieczyszczenia roztworu i znaczny epadek ciśnienia na kapilarach [151].

Dostępne na rynku moduły ultrefiltracyjne różnią się konstrukcją i charakterystyką. Porównanie kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych powinno uwzględniać specyfikę zastosowań. W niektórych dziedzinach, jak np. odzysk farby z elektrostatycznego malowania metali najbardziej zalecane są moduły rurowe (mimo wysokich kosztów) ze względu na korzystne warunki kontroli polaryzacji stężeniowej oraz mniejszę dbałość o skład roztworu [152]. Układy płytowo-ramowe używane są, mimo wysokich kosztów inwestycyjnych, w przemyśle mieczarskim ze względu na łatwość wymiany membran, co jest istotne dla sprostania wymogom sanitarnym. Membrany kapilarne stosowane sę w różnych dziedzinach (oczyszczanie wody i ścieków, medycyna), przewiduje się rozszerzenie zakresu ich zastosowania w przyszłości ze względu na wysokę gęstość upakowania membran i niskie koszty produkcji.



Rys. 16. Moduł spiralny a) konstrukcja klasyczna, b) konstrukcja zmodernizowana



Rys. 17. Moduł z włókien kapilarnych

- 51 -

Spośród procesów membranowych ultrafiltracja znalazła najszersze zastosowanie w przemyśle i różnych dziedzinach techniki. Jast stosowana na skalę przemysłową jako nowoczesny sposób oczyszczania ścieków i uzdatniania wody, ponadto do zatężania, oczyszczania i rozdzielania roztworów w przemysłach spożywczym i farmaceutycznym, do klarowania i oczyszczania roztworów biologicznych, produkcji "wody ultraczystej" oraz w diagnostyce medycznej i w leczeniu sztuczną nerką.

Najwcześniejszym a zarazem najbardziej popularnym przemysłowym zastosowaniem ultrafiltracji jest jej wykorzystanie w technologii elektroforetycznago powlekania metali [42, 128, 153, 154]. Techniczna i ekonomiczna zaleta tego zastosowania spowodowała szybkie zaadaptowanie metody w przemyśle samochodowym. Zastosowanie ultrefiltrecji w schemacie technologicznym elektropowlekania wynika z możliwości zatrzymywania przez membrany koloidalnych cząstek farby czy lakieru a przepuszczenia wody i innych niskocząstaczkowych substancji (soli, stabilizatorów itp.). W trakcie procesu następuje usunięcie z kąpieli powlekającej nadmiaru rozpuszczalników i obcych jonów, odzysk pigmentu lakierniczego traconego w klasycznej metodzie z wodą płuczącą. Zastosowanie ultrafiltracji eliminuje zanieczyszczenie środowiska oraz zmniejsza zapotrzebowanie na wodę dejonizowaną, którą odzyskuje się z kąpiali płuczącej. Najskuteczniejszym sposobem raalizacji tych zadań w jednym etapie technologicznym jest zainstalowanie urządzenia do ultrafiltracji kąpieli powlekającej (rys. 18). Koncentrat z procesu ultrafiltracji jest zawracany do kąpieli, co umożliwia utrzymanie w niej stałego stężenia lakieru. Filtrat natomiast znajduje zastosowanie w płukaniu, zastępując wodę dejonizowaną. Utworzony obieg zamknięty wody płuczącej, zasilany filtratem z procasu ultrafiltracji, przy równoczesnym zawracaniu części wody do kąpieli powlekającej, zapewnia praktycznie pełny odzysk lakieru. Do ultrafiltracji emulsji lakierów typu anionowego, zawierającej 2-3% rozpuszczalników, stosuje się moduły rurowe wyposażone w membrany z octanu celulozy. Obecnie do elektroforetycznego powlekania metali wprowadza się emulsje lakiernicze typu kationowego, dla których, ze względu na większą zawartość rozpuszczalników organicznych, konieczne jest zastosowania membran niecelulozowych [42, 137].

Innym, ważnym przemysłowym zastosowaniem ultrafiltracji jest rozdzielanie emulaji typu olej - woda [128, 155-157], głównie przy oczyszczaniu ścieków emulsyjnych, stanowiących zużyte emulsje chłodzące i chłodzącosmarujące, w których zawartość oleju mineralnego dochodzi do kilkunastu kg/m³. W procesie tym (rys. 19) otrzymuje się ultrafiltrat zawierający rozpuszczone substancje nieorganiczne i niskocząsteczkowe związki organiczne oraz koncentrat emulsji oleju w wodzie o zawartości 30-70% oleju, w zależności od rodzaju i składu emulsji wyjściowej. Otrzymany koncentrat można spalić lub skierować do regeneracji oleju. Pozbawiony oleju ultra-







Rys. 19. Schemat instalacji do ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków emulsyjnych

filtrat wykorzystuje się ponownie do sporządzania świeżych porcji emuleji lub w niektórych procesach mycia (zawiera detergenty).

Ultrafiltrację proponuje się również jako metodę zatężania emulsji lateksowych [155, 158], przy czym proces realizowany może być w dwóch kierunkach. Pierwszy sprowadza się do zatężania rozcieńczonych strumieni lateksu (np. od 0,5% do 25%) w celu odzyskania go i ponownego wykorzystania co równocześnie zabezpiecza środowisko przed zanieczyszczeniam. Proces ten stosuja się najczęściej do zatężania lateksu styrenowo-butadienowego oraz octanu poliwinylowego. Drugim kierunkiem, alternatywnym do energochłonnych metod termicznych, jest zatężania lateksu w procesie produkcyjnym od stężenia 30% do 40-64%, w zależności od możliwości zakładu i ekonomicznych parametrów. Rozwięzanie to stosuje się do zatężania polichlorku winylu.

Odzysk wody i alkoholu poliwinylowego metodą ultrafiltracji stosuje się ostatnio w przemyśle tekstylnym [159, 160]. Metoda polega na zatężaniu roztworu ze stężenia ok. 1% do ok. 8% i uzyskaniu ultrafiltratu o zawartości poniżej 0,1% alkoholu. Ze względu na wysoką lepkość roztworów proces prowadzi się w temperaturze 80-90°C, stosując zwykle spiralne moduły, wyposażone w odporne termicznie membrany niecelulozowe [159]. Na rysunku 20 przedstawiono schemat procesu technologicznego zatężania tą drogę alkoholu poliwinylowego.

Atrakcyjne okazało się zastosowanie ultrafiltracji w technologii oczyszczania ścieków z przemysłu spożywczego nie tylko ze względu na problem ochrony środowiska ale i odzysk substancji wartościowych. Przykładem zastosowania ultrafiltracji w tym przemyśle jest przerób serwetki – produktu ubocznego z wytwarzania serów [161-164]. Do serwatki w procesie produkcji serów przechodzi z mleka około połowa substancji rozpuszczonych, w tym większość laktozy, ok. 20% białka oraz znaczna część witamin i soli mineralnych. Zatężenie serwatki prowadzi do otrzymywania paszy lub wartościowego nawozu a drogę selektywnego jej rozdziału otrzymać można koncentraty białka i laktozy dla przemysłu farmaceutycznego i spożywczego.

- 53 -



Rys. 20. Schemat instalacji do odzysku alkoholu poliwinylowego z zastosowaniam ultrafiltracji

- 54 -



Rys. 21. Schemat bezáciekowego przerobu mleke z wykorzystaniem ultrafiltracji i odwróconej osmozy

- 55 -

stat. Il. superst protected and a state a spherical state in the second state of the s



- 56 -

Rys. 22. Schemety różnych metod uzdatniania wody a) konwencjonalnej, b) ultrafiltracyjnej Ultrafiltrację stosować można do odzysku białka z każdego praktycznie odpadowego źródła protein niezależnie od pochodzenia i zawartych zanieczyszczeń. Pozytywnie wypadły próby odzysku białka przy oczyszczaniu ścieków z przemysłu mięsnego i rybnego, z produkcji białka roślinnego, przemysłu ziemniaczanego oraz z odpadów drożdżowych [13, 165-167].

Zastosowanie ultrafiltracji do zatężania soków owocowych i warzywnych, syropów, ekstraktów może być realizowane przy niższych nakładach finansowych niż tradycyjną metodą odparowania lub wymrażania. Przy otrzymywaniu ekstraktów kawy i herbaty, różnego rodzaju esencji, piwa i innych produktów spożywczych ultrafiltracja umożliwia poprawę jakości produktu, gdyż równocześnie z zatężaniem podstawowego składnika usuwane są niskocząsteczkowe zanieczyszczenia lub też zatrzymywane są związki makrocząsteczkowe zanieczyszczenia lub też zatrzymywane są związki makrocząsteczkowe zanieczyszczenia lub też zatrzymywane są iskocząsteczkowe zanieczyszczenia lub też zatrzymywane są związki makrocząsteczkowe (wówczas w filtracie zawarty jest produkt finalny). Ultrafiltracja staja się również potężnym konkurentem metod odwadniania (tj. odparowania, wymrażania, suszenia próżniowego) takich produktów, jak: białko jaja kurzego, mleko pełne i odtłuszczone [129, 162, 167-169]. Na rysunku 21 przedstawiono schemat bezściekowego przerobu mleka z zastosowaniem ultrafiltracji i odwróconej osmozy.

W ultrafiltracji produktów a także ścieków z przemysłu spożywczego stosuje się na ogół moduły płytowo-ramowe lub rurowe. Ostatnio wprowadza się w niektórych rozwiązaniach również moduły kapilarne [137]. Najczęściej używa się membran z octanu celulozy, poliamidów lub polisulfonu. Proces wymaga dodatkowych eperacji w postaci częstego mycia i sterylizacji membran.

Proces ultrafiltracji można stosować również do uzdatniania wody ze skażonych źródeł naturalnych [15, 129, 161, 170]. Otrzymuje się ultrafiltrat pozbawiony mikroorganizmów, koloidalnych tlenków i wodorotlenków metali oraz innych substancji powodujących mętność i barwę. Często otrzymuje się tą drogą wodę o jakości spożywczej. W tej technologii istnieje możliwość pracy w układzie jednostopniowym (rys. 22), ponieważ membrana stanowi fizyczną barierę między składnikami zanieczyszczającymi a wodą uzdatnioną.

Zainteresowanie budzi również zastosowanie ultrafiltracji jako wstępnego etapu oczyszczania wody morskiej i wód słonawych przed ich odsalaniem metodą odwróconej osmozy (także elektrodializy czy destylacji) [129, 161, 171]. Ultrafiltracja pozwala na usunięcie substancji koloidalnych lub makrocząsteczek powodujących powlekanie membran lub powierzchni wymiany ciepła urządzeń odsalających.

Odpadowe ługi posiarczynowe z przemysłu celulozowego zawierające duże ilości kwasów lignosulfonowych i cukrów drzewnych mogą być frakcjonowane metodą ultrafiltracji [168, 172, I]. Następuje wówczas rozdział substancji zawartych w ługu na ultrafiltrat zawierający cukry i inne niskocząsteczkowe związki oraz koncentrat wzbogacony w wysokocząsteczkowe lignosulfoniany. Otrzymane frakcje nadają się do bezpośredniego wykorzystania lub dalszego przerobu. Często koncentrat poddaje się oczyszczaniu metodą diafiltracji [X]. co rozszerze zakres jego wykorzystania.

Korzystne wyniki uzyskano w Japonii [173] w badaniach pilotowych małej instalacji oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych zblokowaną metodą osadu czynnego i ultrafiltracji. W badaniach wykorzystano opracowaną w latach sześćdziesiątych metodę biomembranowego oczyszczania ścieków 174. Powrót do tej koncepcji, w wersji oczyszczalni o wydajności kilkunastu m³ na dobę, jest wynikiem poszukiwań zwartych systemów oczyszczania ścieków komunalnych do poziomu wody niepitnej, możliwych do zlokalizowania w miejscach powstawania ścieków. Ultrafiltracja zastępuje w układzie biomembranowym oeadnik wtórny z klasycznego schematu biologicznego oczyszczania metodą osadu czynnego. Zastosowanie ultrafiltracji do oczyszczania ścieków komunalnych jest uzasadnione i w innych rozwiązaniach. Proponuje się ją w zmodyfikowanej (dodatek węgla aktywnego) metodzie biomembranowej 15, 175, 176] do wstępnego oczyszczania przed etapem odwróconej osmozy [177], a także do bezpośredniego oczyezczania ścieków np. na statkach dalekomorskich [178, 179], jak też do odwadniania nadmiernego osadu czynnego z oczyszczania biologicznego [180].

Innym, interesującym zastosowaniem ultrafiltracji jest produkcja wody ultraczystej dla potrzeb przemysłu elektronicznego, farmaceutycznego oraz medycyny [128, 161, 181]. W przygotowaniu wody ultraczystej dla przemysłu elektronicznego ultrafiltracja służy jako wstępna operacja usuwania substancji o koloidalnym stopniu dyspersji i innych wielkocząsteczkowych zanieczyszczeń przed demineralizacją wody metodą wymiany jonowej lub odwróconej osmozy. W innych rozwiązaniach (do produkcji leków i w medycynie) stosuje się ultrafiltrację głęboko dejonizowanej wody [161]. Membrany ultrafiltracyjne o rozdzielczości 10-30 tys. (cutt-off) są zdolne do ilościowego zatrzymywania wirusów oraz odpornych na temperaturę mukopolieacharydów powodujących malarię [137]. W praktyce medycznej oczyszczona tym sposobem woda może służyć w szpitalach do wlewów w zebiegu hemodializy, do dializy otrzewnej, do mycia aparatury, szkła i pojemników dla leków parentsralnych oraz jako woda do iniekcji [182].

W przemyśle farmaceutycznym ultrafiltrację stosuje się do oddzielania, zatężanie i oczyszczania substancji biologicznie aktywnych, takich jak: enzymy, wirusy, kwasy nukleinowe, specyficzne białka itp. Tradycyjne sposoby izolowania tych substancji, tj. ekstrakcja, dializa, wytręcanie i rozdziały chromatograficzne są mało efektywne i kosztowne oraz prowadzą do znacznych strat produktu. Rozdzielanie i zatężanie -matodą ultrafiltracji może być przeprowadzone w jednym etapie, co przyczynia się do znacznych oszczędności kosztów [183].

Ostatnio zastosowano membrany ultrafiltracyjne do produkcji sztucznej nerki [137], która może wówczas pracować zarówno jako dializator, jak i hemofiltr. Ultrafiltracja krwi pacjentów wymagających leczenia sztuczną nerką pozwala na usuwanie niżejcząsteczkowych toksycznych substancji metabolicznych, które metodą konwencjonalnej dializy nie mogły być usunięte [16, 137]. W tych urządzeniach stosuje się membrany w postaci włókien kapilarnych (hemodiafiltracja) z octanu celulozy i polielektrolitów [16]. Perspektywiczna zastosowanie ultrafiltrscji wiąże się z rozwojem immunochemii, która wymaga czułych metod wykrywania i oznaczanie kompleksów biochemicznych (jak np. antygeny, hormony peptydowa) w cieczach biologicznych [137]. Ultrafiltracja może służyć jako wstępny etao zatężenia i oczyszczania cieczy biologicznych lub jako sposób szybkiego rozdzielania immunokompleksów od innych składników.

Interesującą, przyszłościową dziedziną jest możliwość zastosowania ultrafiltracji w przemyśle hydrometalurgicznym do odzysku i zatężania śladowych ilości metali występujących w odpadowych strumieniach z klasyfikacji hydraulicznej lub z procesu ługowania oraz w przemyśle galwanicznym [15, 184, 185]. Metoda polega na połączeniu chemicznego kompleksowania z ultrafiltracją. Jony metali tworzą z różnymi związkami organicznymi (np. EDTA, ditizon, dwumetyloglioksym, oksymy) kompleksy o takich rozmiarach, które umożliwiają następnie zastosowanie membran ultrafiltracyjnych do ich zatężania. Kompleksy w zatężonych roztworach można łatwo rozkładać, odzyskując zarówno metale jak i organiczną substancję kompleksującę. Technologia ta może mieć duże znaczenie dla odzyskiwania metali drogich i szlachetnych.

Specjalnym zastosowaniem ultrafiltracji jest wykorzystanie membran do unieruchamiania enzymów [16, 137]. Enzymy lub ich mieszaniny działające jako katalizatory różnych procesów biochemicznych sę immobilizowane wewnętrz struktury membrany. Roztwór zawierający substraty reakcji przepuszczany jest przez powstałą w ten sposób "enzymatyczną membranę", na której zachodzi odpowiednia przemiana a następnie często dedatkowo również rozdział produktów od substratów. Asymetryczne membrany, zwłaszcza w postaci włókien kapilarnych, można wykorzystać do unieruchamiania innych niż enzymy mikroorganizmów oraz katalizatorów chemicznych. Rozszerza to zakres zastosowania takich katalizatorów w szeregu syntezach biochemicznych i chemicznych [137]. Rozwijana jest również koncepcja ciągłych reaktorów membranowych, w których enzymy lub inne katalizatory biologiczne cyrkulują w roztworze nad powierzchnią membrany [186]. W reaktorach zachodzą przemiany biochemiczne a następnie oddzielenie, na drodze ultrafiltracji, produktów od substratów reakcji. 5. BADANIA NAD OTRZYMYWANIEM, STRUKTURĄ, WŁASNOŚCIAMI TRANSPORTOWYMI I ZASTOSOWANIEM NIEKTÓRYCH MEMBRAN DO ULTRAFILTRACJI

(Bedania własne)

W poprzednich rozdziałach wykazano, że struktura i własności fizykochemiczne membran ultrafiltracyjnych determinują zakres zastosowania oraz skuteczność działania membran w określonych procesach technologicznych. Z kolei te dwis cechy membran, tj. struktura i własności zależą w stopniu największym od rodzaju użytego surowca i sposobu preparatyki membran. Zasadniczę sprawą jest więc opracowanie sposobów preperowania membran z różnych surowców polimerowych oraz ustalenie zależności między strukturą fizyczną a własnościami transportowymi wody i częsteczek o zdefiniowanych maeach częsteczkowych i konfiguracji. W oparciu o powyższe dane można bardziej precyzyjnie określić możliwości wykorzystania membran w praktyce.

Badania, których wyniki zostaną przedatawione w tej pracy, obejmują:

- opracowanie sposobu i przedstawienie mechanizmu wytwarzania membran ultrafiltracyjnych z octanu celulozy i surowców niecelulozowych, biorąc pod uwagę ich własności chemiczne i fizyczne oraz dostępność na rynku krajowym,
- przedstawienie struktury fizycznej tych membren w oparciu o analizę zdjęć przekrojów poprzecznych wykonanych pod skanningowym mikroskopem elektronowym,
- badania struktury porowatej membran w oparciu o pomiary adsorpcji i desorpcji azotu oraz badania własności transportowych wody i jej zawartości w membranie,
- określenie własności transportowych membran ultrafiltracyjnych w odniesieniu do wody i wodnych roztworów makrocząsteczek,
- przykłady zastosowanie bedanych membran w procesie ultrefiltracji.

Dotychczasowe prace w tej dziedzinie w sposób fragmentaryczny przedstawiają powyższe zagadnienia, brak jest natomiast opracowań ujmujących całość problematyki membran do ultrefiltracji. Praca jest próbą całościowego przedstawienie zagadnień dotyczących tych membren.

5.1. <u>Charakterystyka surowców do wytwarzania membren oraz wybór ukła-</u> dów polimer - rozpuszczalnik

Istotnym zagednieniem w preperatyce membren do ultrafiltracji jest wybór odpowiedniego meteriału polimerowego. Korzystnie jest zastosować polarne materiały polimerowe, gdyż ułatwia to dobranie odpowiedniego układu rozpuszczalnik - substancja wytręcajęca. Ogólnie bioręc, polimery niepolarne (np. polietylen) wymagają specjalnych układów rozpuszczalników i dlatego są niedogodne do wytwarzania membran ultrafiltracyjnych. Należy również wziąć pod uwagę stopień krysteliczności polimeru oraz jego temperaturę zeszklenia. Jeżeli maję być wytworzone membrany wysoce porowate, o dobrej przepuszczalności i selektywności, konieczne jest, aby polimer wykazywał albo wysoką temperaturę zeszklenia albo wysoki stopień krystaliczności lub też obie cechy razem.

Biorąc powyższe pod uwagę, w badaniach wykorzystano zarówno klasyczna polimery celulozowe (octan celulozy), jak i polimery niecelulozowe produkcji zagranicznej (polisulfon, politlenek dwumetylofenylenu, poliakrylonitryl) i krajowej (poliakrylonitryl, polichlorek winylu). Stosowano następujące układy polimer - rozpuszczalnik:

- a) polisulfon ~ dwumetyloformamid,
- b) politlenek dwumetylofenylenu trójchloroetylen/oktenol,
- c) poliakrylonitryl dwumetyloformamid,
- d) polichlorek winylu dwumetyloformamid,
- e) octan celulozy aceton/formamid.

Polisulfon uważany jest obecnie za najbardziej optymalny materisł do wytwarzania membran ultrafiltracyjnych [187]. W badaniach stoaowano polisulfon (PSf) produkcji Union Carbide (USA) typu P-3500 o .iczbowo-średniej (\overline{M}_n) i wagowo-średniej (\overline{M}_w) masach cząsteczkowych wynoszęcych odpowiednio 27000 i 41000. Masy częsteczkowe oznaczono metodą osmometryczną i rozpraszania światła. Strukturę chemicznę PSf można przedetawić wzorem:



Polisulfon charakteryzuje się dużę odpornościę, również w podwyższonej temperaturze, na działanie kwasów, zasad i roztworów soli jak również detergentów, olejów i alkoholi. Jest odporny do temperatury 473 K [188]. PSf pęcznieje lub rozpuszcza się jedynie w polarnych rozpuszczalnikach organicznych (ketony, węglowodory aromatyczne, chloropochodne węglowodorów).

Politlenek 2,6-dwumetylo-1,4-fenylenu (PPO)^{X)} produkcji General Electric Company (USA) posiadał masy częsteczkowe: $\overline{M}_{n} = 21600$ i $\overline{M}_{w} = 37700$. Membrany z PPO za względu na swoje chemiczne i fizyczne własności sę szczególnie polecane do ultrafiltracji produktów spożywczych. PPO charakteryzu-

x) PPO - skrót nazwy angielskiej: poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide).



Rys. 23. Zależność lepkości roztworów poliakrylonitrylu, polichlorku winylu i octanu celulozy w rozpuszczalniku stosowanym do otrzymywania membran od stężenia polimeru (temp. 298 K)

je się dobrą odpornością na hydrolizę w szerokim zakresie pH, jest odporny na działanie chloru z nadchloranu sodu stosowanego w procesach sterylizacji membran. Wysoka temperatura zeszklenie polimeru (483 K) umożliwia stosowanie membran z PPO w podwyższonej temperaturze.

Tabela 6

Skład roztworu przędzalniczego produkowanego w Zakładach Chemitex-Anilana, Łódź

Poliakrylonitryl	12,5 - 13,0%
Rodanek sodowy	44 - 45%
Itakonian sodowy	ok. 1%
Akrylonitryl, akrylan metylu	ok. 0,1%
Siarczany	0,005 - 1%
Woda	42 - 42,5%

Surowcem do otrzymywania membran z poliakrylonitrylu (PAN) było niematowane włókno firmy Du Pont (USA) oraz z Zakładów Włókien Sztucznych Chemitex – Anilana w Łodzi. Do preparatyki membran użyto również, pochodzącego z tych ostatnich Zakładów, roztworu przędzalniczego, powstającego bezpośrednio w procesie polimeryzacji akrylonitrylu. Skład roztworu przędzalniczego przedstawiono w tabeli 6. W celu scharakteryzowania polimeru oznaczono masę cząsteczkową (\overline{M}_{η}) metodą lepkościową z zależności Marka-Houwinka:

$$\left[\begin{array}{c} \gamma \end{array} \right] = \kappa \cdot \overline{M} \frac{\alpha^{2}}{\gamma^{2}} \quad \left[m^{3} / k \rho \right]$$
(54)

gdzie:

K i α - stałe zależne od rodzaju układu polimer-rozpuszczalnik (wymiar K : m³/kg).

Graniczną liczbę lepkościową $\lfloor \eta \rfloor$ oraz lepkości: względną, właściwą i zredukowaną wyznaczono przy użyciu lepkościomierza Ubbelodhego, mierząc czas wypływu rozpuszczalnika (DMF) i roztworów PAN o stężeniach 2-8 kg/m³ w temperaturze 298 K. W tabeli 7 przedstawiono lepkości roztworów PAN, wartości stałych K i α - z literatury [189] oraz obliczone wartości granicznej liczby lepkościowej i średniej masy cząsteczkowej (\overline{M}_{η}) włókna PAN. Na rysunku 23 przedstawiono zależność lepkości roztworów PAN-DMF od stężenia w stosowanym do wytwarzania membran zakresie 1-20%. Lepkość w tym zakresie stężeń oznaczano stosując wiskozymetr Hopplera (temp. pomiaru 298 K). Charakterystyczny jest znaczny wzrost lepkości wraz ze zwiększeniem stężenia PAN.

Do otrzymywania membran z polichlorku winylu (PCW) stosowano dwa rodzaje polimerów różniących się masą cząsteczkową: PCW Tarnwinyl – S68 pro-

Tabela 7

Stężenie polimeru kg/m ³	Lepkość względna	Lepkość właściwa	Lepkość zredukowana m ³ /kg	Dane do wzoru Marka i Houwinka	Średnia masa czą- steczkowa
2	1,44	0,44	0,220		
4	1,94	0,94	0,231	7 = 0,21	
5	2,18	1,18	0.237	m /kg	5
6	2,45	1,45	0,242	K = 3,92 10	0,938.10
8	3,03	2,03	0,254	c = 0,81	- Inderstation

Charakterystyka fizykochemiczne włókna poliakrylonitrylowego produkcji Chemitex-Anilana, Łódź

dukowany metodą suspensyjną w Zakładach Azotowych w Tarnowie $(k^{\times}) = 68$) oraz PCW produkcji węgierskiej o nazwie Orgvil (k = 60). Podane przez producenta wartości liczby k posłużyły do obliczenia granicznej liczby lepkościowej $[\eta]$. masy częsteczkowej (\overline{M}_{η}) oraz wagowo średniej masy częsteczkowej (\overline{M}_{w}) . Zależność między liczbą k a masą częsteczkową (\overline{M}_{η}) przedstawia się następująco [190]:

$$k = 0.4 \overline{M}_0 \cdot 10^{-3} + 35$$
 (55)

Obliczone wg powyższego równania wartości \overline{M}_{11} wynoszą: 82,5 . 10³ dla Tarnwinylu oraz 62,5 . 10³ dla Orgvilu. Natomiast zależność między \overline{M}_{W} a graniczną liczbą lepkościową i liczbą k podają równania [190, 191]:

 $k = 0,305 [\eta] + 33$ (56)

 $[\eta] = 2,69 \cdot 10^{-2} \overline{M}_{w}^{0,72}$ (57)

Obliczone wertości $[\eta]$ i \overline{M}_{W} wynoszą: dla PCW Tarnwinyl - $[\eta]$ = 115 cm³/g, \overline{M}_{W} = 110 . 10³, dla PCW Orgvil - $[\eta]$ = 88,5 cm³/g; \overline{M}_{W} = 76,7 . 10³.

Oba rodzaje PCW wykazywały różne masy cząsteczkowe i w związku z tym lepkości roztworów PCW w DMF, używanych do wylewania membran, znacznie się różniły (np. lepkość 10% roztworu PCW produkcji polskiej i węgierskiej wynosiła odpowiednio: 80 i 420 mPa.s) (ryą. 23).

Do wytwarzania membran z octanu celulozy (OC) stosowano surowiec produkcji zachodnioniemieckiej firmy "Serva". Własności chemiczne i fizyczne oraz ograniczenia, jakim podlega octan celulozy jako materiał membranotwórczy przedstawione zostały wyczerpująco w [13, 31, 161]. Masę cząsteczkową (M_p) octanu celulozy oznaczono na podstawie zależności Marka-Houwin-

x)_{k - liczba Fikentschera,}

ka, prowadząc pomiary lepkościowe w roztworze acetonu w temp. 298 K. Do obliczenia M₁ posłużono się wartościami K = 1,9 . 10^{-5} dl/g oraz $\sigma =$ = 1,03 [192]. Tak określona masa wynosiła M₁ = 0,739 . 10^{5} . Lepkość roztworów octanu celulozy w mieszaninie acetonu i formamidu (stosunek wagowy 1:0,7) w zakresie stężeń 1-20% (temp. 298 K) przedstawiono na rys. 23.

Wybór polimeru do preparowania membran uwzględniał odporność chemiczną i termiczną, dostępność na rynku krajowym oraz przydatność do otrzymywania membran metoda rozdziału fazowego, PSf i PPO są uznanymi membranotwórczymi surowcami polimerowymi o dobrych własnościach mechanicznych, termicznych i chemicznych. PAN ma większą niż octan celulozy odporność termicznę a otrzymywane z niego membrany mogą być używane w szerokim zakresie pH. Membrany z PAN można stosować w temperaturach do 318 K (membrany z octanu celulozy tylko do 303 K) oraz w zakresie pH 1-10 (dls membran z octanu celulozy zakres ten wynosi zaledwie 4-8 ze względu na hydrolizę grup octanowych). PAN wykazuje ponadto większą niż octan celulozy odporność na działanie związków organicznych (z wyjątkiem niektórych rozpuszczalników np. DMF) i mikroorganizmów. PCW wydaje się bardzo korzystnym surowcem ze względu na wysoką odporność chemiczną, niską cenę oraz dostępność. Polichlorek winylu jest odporny, podobnie jak polisulfon, na działanie olejów mineralnych, kwasów, zasad oraz większości związków organicznych. Pecznieje lub rozpuszcza się jedynie w niektórych estrach, ketonach, węglowodorach aromatycznych i chloropochodnych węglowodorów.

5.2. <u>Sposób otrzymywania membran oraz próba wyjaśnienia mechanizmu ich</u> formowania IV, V, VIII, XI

5.2.1. Uwagi metodyczne

Otrzymywanie membran ultrafiltracyjnych jest procesem rozdziału fazowego składającego się z trzech etapów:

- przygotowania roztworu polimeru o odpowiednim składzie, w wybranym rozpuszczalniku,
- wylania z ww. roztworu błony o odpowiedniej grubości,
- zanurzenia błony w środowisku słabego rozpuszczalnika (żelowanie).

Z roztworów błonotwórczych wyszczególnionych w rozdziale 5.1 formowano membrany na płytce szklanej, używając do tego celu aplikatora ze szczeliną o zmiennej wysokości 0,1-0,35 mm. Formowanie i żelowanie przebiegało w temp. otoczenia a czas od chwili wylania błony do jej żelowania wynosił ok. 5 s dla membran z PSF, PAN i PPO, 60 s dla membran z octanu celulozy i 300 s dla membran z PCW. Żelowanie membran przebiegało w wodzie, z wyjętkiem membran z PPO, dla których słabym rozpuszczalnikiem był metanol. Po 900 s żelowania świeżo sporządzoną membranę przemywano wodą w ciągu 12 h w celu usunięcia resztek rozpuszczalnika.

Tabela 8

Polimer	Symbol membrany	Skład r	oztworu bło czego, % wa	Temp. roztworu	Czas odpero-		
		polimer	rozpusz- czalnik	modyfi- kator	twórcze- go, K	vania rozpusz- czalnika, s	
and Standard	PSf-15	15	851)	100	291-293	5	
Polisulfon	PSf-17,5	17,5	82,5	_	291-293	5	
	PSf-20	20	80		291-293	5	
at banks day me	PAN-17,5-0	17,5	82,5 ¹⁾	-	291-293	5	
PAN-Orlon	PAN-20-0	20	80	-	291-293	5	
	PAN-22-0	22	78	-	291-293	5	
	PAN-15-A	15	851)		291-293	5	
PAN-Anilana	PAN-17,5-A	17,5	82,5	the grade process in	291-293	5	
	PAN-20-A	20	80		291-293	5	
	PAN-P4	-	-	-	291-293	Sector estimates	
	PCW-9P	9	91 ¹⁾	-	323	300	
PCW-Tarn-	PCW-10P	10	90	-	323	300	
winyi	PCW-11P	11	89	-	323	300	
	PCW-10W	10	901)		323	300	
PCW-Orgvil	PCW-12W	12	88	-	323	300	
	PCW-14W	14	86		323	300	
name window	00-13	13	512)	36 ⁵⁾	273-278	60	
Octan	0C-15	15	50	35	273-278	50	
celulozy	0C-17	17	48,5	34,5	273-278	60	
	PP0-9	9	91 ³⁾		291-293	5	
PPU	PP0-10	10	90	-	291-293	5	

Skład roztworów błonotwórczych oraz warunki preparowania membran ultrafiltracyjnych (temp. preparowania: 291-293 K, temp. łaźni żelującej: 291-293 K, czas żelowania: 600 s)

1) Dwumetyloformamid.

2) Aceton.

³⁾Trójchloroetylen-oktanol (78:22).

⁴⁾Skład roztworu błonotwórczego – patrz tebela 6. ⁵⁾Formamid. Końcowa struktura membrany zostaje ukształtowana w etapie żelowania roztworu polimeru, który traktuje się jako właściwy proces rozdziału fazowego. Jednorodny roztwór polimeru przechodzi, w trakcie tego procesu, w układ dwufazowy, złożony z fazy stężonej (stałej), z której formuje się końcowa struktura membrany oraz fazy rozcieńczonej (ciekłej) tworzącej pory w membranie.

Sposób preparowania membran z PCW zmodyfikowano, wprowadzając ogrzewanie roztworu błonotwórczego oraz płytki do formowania błony do temp. 323 K jak również wydłużając do 300 s czas między wylaniem błony i jej żelowaniem. Powyższe modyfikacje miały na celu zmniejszenie szybkości rozdziału fazowego w trakcie żelowania. Membrany żelowane bezpośrednio po wylaniu filmu charakteryzowały się małą wytrzymałością mechaniczną i nie tworzyły jednorodnej powierzchni, co dyskwalifikowało ich użycie w procesie ultrafiltracji. W trakcie procesu odparowania rozpuszczalnika (przed procesem żelowania) następuje zapoczątkowanie tworzenia się warstwy naskórkowej, która w czasie żelowania zmniejsze szybkość dyfuzji słabego rozpuszczalnika do wnętrza wylanego filmu oraz rozpuszczalnika w kierunku przeciwnym, Również ogrzanie do temp. 323 K roztworu błonotwórczego i płytki szklanej sprzyja zapoczątkowaniu tworzenia się warstwy naskórkowej a tym samym zmniejsza szybkość tworzenia matrycy membrany asymetrycznej. Płytkę z wylaną błoną z PCW zanurzano stroną, na której tworzyła się warstwa naskórkowa, do dna łażni żelującej. Taki sposób postępowania miał na celu zapobieżenie przedwczesnemu odchodzeniu membrany od podłoża, co również zmniejszało szybkość procesu formowenia membrany.

Poprzez zmian stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym otrzymywano membrany o różne charakterystyce i strukturze. Membrany z PSf, PAN i octanu celulozy wy ewano z roztworów o stężeniu 13-22% polimeru w rozpuszczalniku, dla PPO i PCW stężenie wahało się w granicach 9-14%. W tabeli 8 przedstawiono skład roztworów błonotwórczych, symbolikę oraz warunki preparowania wszystkich badanych w pracy membran. Membrany otrzymane z roztworów o mniejszym stężeniu charakteryzowały się niedostateczną wytrzymałością mechaniczną i niejednorodnością powierzchni, natomiast otrzymywene z roztworów bardziej stężonych nie wykazywały przepuszczalności w procesie ultrafilt-acji. Warstwa naskórkowa membran w tym ostatnim przypadku była tak zwarte, że uniemożliwiała transport wody i innych substancji.

Dla poszczegolnych układów polimer - rozpuszczalnik - słaby 'rozpuszczalnik (za wyjatkiem układu tworzącego membrany z PPO) wyznaczono diagram fazowy trójskładnikowy w sposób opisany przez Strathmanna i współpracowników [93]. Polega on na wyznaczeniu punktów początku rozdziału fazowego w drodze miareczkowania wodą roztworów polimeru o różnych stężeniach (do punktu pierwszego zmętnienia).

Porowatość gotowych membran oznaczano wagowo określając zawartość wody w próbkach. Próbkę o masie 0,1-0,2 g szybko pozbawiano wody powierzchniowej za pomoca bibuły filtracyjnej, ważono a następnie suszono pod zmaiejszonym ciśnieniem 10⁻³ MPa w temp. 333-343 K do stałej masy. Zawartość wody oznaczona z różnicy masy próbki zawierającej wodę (po usunięciu wody powierzchniowej) i próbki pozbawionej wody (po wysuszeniu) była miarą porowatości membrany.

5.2.2. Termodynamika procesu formowania asymetrycznych membran do ultrafiltracji

Diagram fazowy trójskładnikowy układu polimer - rozpuszczalnik - substencja wytrącająca podaje zależność między składem fazy stałej i ciekłej w trakcie procesu żelowania i jest termodynamicznym opisem układu znajdującego się w równowadze.



Rys. 24. Diagram fazowy trójskładnikowy układu PAN-DMF-H₂O

Proces tworzenia membrany w układzie polimer - rozpuszczalnik - słaby rozpuszczalnik dla badanych membran z PSF, PAN, PCW i OC zilustrowano na diagramach przedstawionych na rysunkach 24, 25, 26. Na diagramach tych wierzchołki trójkąta równobocznego odpowiadają czystym składnikom układu błonotwórczego (polimer, rozpuszczalnik, substancja wytrącająca), punkty leżące na bokach trójkąta reprezentują odpowiednie układy dwuskładnikowe (punkty na boku polimer - rozpuszczalnik odpowiadają składowi roztworu błonotwórczego przed wylaniem filmu). Skład układów zawierających wszystkie



Rys. 25. Diagram fazowy trójskładnikowy układu PCW-DMF-H₂O



Rys. 26. Diagramy fazowe trójskładnikowe układów a) PSf-DMF-H₂O, b) octan celulozy-aceton/formamid-woda trzy składniki określony jest przez punkty leżące wewnątrz trójkąta. W diagramie wyróżnić można dwa obszary: jednofazowy, w którym składniki tworzą mieszaninę jednorodną oraz dwufazowy, w którym układ występuje w dwóch fazach (stała i ciekła) różniących się stężeniem polimeru. Jakkolwiek obszar jednofazowy jest termodynamicznie ciągły, dla lepszego zrozumienia procesu można wyróżnić w nim dwa zakresy. Dla niskich stężeń polimeru układ jest cieczą o stosunkowo małej lepkości; ze wzrostem stężenia lepkość osiąga tak wysokie wartości, że układ można uważać ze ciało stałe. Granica między zakresem ciekłym a stałym jest umowna, na ogół przyjmuje się ją dla stężenia polimeru rzędu 30-40%. W obszarze dwufazowym układy polimerowe, w odróżnieniu od związków niskocząsteczkowych, ulegają przejściu fazowemu z małą prędkością i w związku z tym często występują stany metastebilne, szczególnie gdy proces wytrącania prowadzony jest szybko.

Linią kreskowaną na rysunkach 24 i 25 oznaczono zmiany składu w układzie polimer - rozpuszczalnik ~ substancja wytrącająca zachodzące w trakcie procesu formowania membran z PCW i PAN. Punkty A na boku polimer rozpuszczalnik reprezentują wyjściowy skład roztworów błonotwórczych, natomiast punkty C na boku polimer ~ substancja wytrącająca ~ końcowy skład utworzonych membran. W punktach C występują w równowadze dwie fazy: faza stała, tworząca polimerowy szkielet membrany oraz faza ciekła, wypełniająca pory membrany. Położenie punktów C określa ogólną porowatość wytworzonych membran i jest zależne od wyjściowego składu roztworu błonotwórczego (punkty A) oraz szybkości dyfuzji substancji wytrącającej do wylanego filmu i dyfuzji rozpuszczalnika w kierunku przeciwnym. Proces wytrącania membrany (odcinek AC) polega na zastąpieniu rozpuszczalnika substancją wytrącającą. Osiągnięcie przez układ składu odpowiadającego punktowi B oznacza rozpoczęcie procesu rozdziału fazowego (wytrącania membreny). Proces ten rozpoczyna się przy stężeniu słabego rozpuszczalnika (wody) rzędu kilku procent (np. 2-3% dla PCW), niezależnie od stężenia (dla zakresu stężeń stosowanych przy wylewaniu membran tj. około 8-20%) i masy cząsteczkowej polimeru (rys. 24, 25). W początkowej fazie procesu wytrącania (odcinak BD) na skutek usuwania rozpuszczalnika lepkość roztworu polimeru rośnie osiągając wartość, przy której wytrącony polimer można traktować jako fazę stałą (skład układu odpowiada wówczas punktowi D). Wymiana rozpuszczalnika na substancję wytrącającą powoduje zmieny objętości układu, czego efektem jest kurczenie się fazy stałej, zwłaszcza gdy szybkość dyfuzji substancji wytrącającej w kierunku tworzącej się membrany przewyższa szybkość dyfuzji wstecznej rozpuszczalnika. Ponadto faza stała ulega kurczeniu ne skutek różnicy zewartości polimeru w roztworze błonotwórczym (punkt A) i gotowej membranie (punkt C).

Z wykresów fazowych układu polimer – rozpuszczalnik – słaby rozpuszczalnik wynika, że stężenie początkowe polimeru w roztworze wywiera znaczny wpływ na strukturę membran ultrafiltracyjnych. Membrany otrzymane z roztworów o mniejszym stężeniu początkowym polimeru charakteryzują się
Rodzaj membrany	Porowatość, %		
PAN-15-A ¹⁾	78,0		
PAN-17,5-A	76,9		
PAN-20-A	69,9		
PAN-P	72,5		
PCW-10W ²)	63,3		
PCW-12W	57,8		
PCW-14W	46,3		
PCW-9P ²	65.9		
PCW-10P	62,8		
PCW-11P	59,8		
OC-13 ¹⁾	77,5		
015	75.3		
00-17	70,9		

Porowatosc niektórych membran ultrefiltracyjnych oznaczona metodą wagową

Grubosc wylewania: 0.20 mm.

² Grubośc Wylewenia: 0,25 mm.

Grubo c memorany	Porowatość, %				
mm	PAN-P	PCW-11P			
0,10	70,8	-			
0, 5	71,7	Personal and a second second			
° ,20	72,5	58,7			
0.25	74,0	59,8			
0.50	75,1	60,8			
O 35	75,8	62,2			

Miększą porowitością. Co oznacza, że szybkość żelowania jest mniejsza w brzypadku otrzymywan, mambran z bardziej stężonych roztworów błonotwórszych. Tabela 9 przeditawia ogólną porowatość membran otrzymanych z rozkorów różniących si stężeniem polimeru. Porowatość membran zależy również od rodzaju stosowanego rozpuszczalnika. Na przykład membrany z PAN trzymane z przędzalniczego roztworu (PAN-P) (rozpuszczalnik: wodny roztwór rodanku sodowego) ykazywały porowatość zbliżonę do membrany PAN-20 mimo że zawartość polimeru w roztworze przędzalniczym była znacznie mniejsza. Spostrzeżenie to sotwierdziły badania membran otrzymanych z roztworu PAN w dwumetyloacetamiożie. Membrany te charakteryzowały się małę porowatością (ok. 40%) oraz niewielką przepuszczalnością w procesie ultrafiltracji [V]. Stwierdzono również wzrost porowatości ze zwiększeniem grubości membrany (tab. 9).

Strukturalny szkielet membrany tworzy się stopniowo w trakcie procesu rozdziału fazowego a podstawy termodynamiczne sę podobne jak dla układów niskoczęsteczkowych. Zasadnicze zależności procesu rozdziału fazowego zostanę przedyskutowane (dla uproszczenia) dla układu dwuskładnikowego w warunkach stałej temperatury i ciśnienia. Termodynamiczna interpretacja układu o ograniczonej rozpuszczalności wiąże się z entalpię swobodną mieszania.

W stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem wyróżnić można trzy stany równowagowe [44]:

 Stan trwały dla roztworu jednofazowego, który termodynamicznie opisuje się następująco:

$$\Delta G^{m} > 0 \quad \mathbf{i} \quad \left(\frac{\partial \mu_{\mathbf{i}}}{\partial \mathbf{x}_{\mathbf{i}}}\right) > 0 \tag{58}$$

2. Stan nietrwały, w którym jednorodny roztwór polimeru ulega eamorzutnemu rozdzieleniu na dwie fazy pozostające w równowadze. Jest on zwykle umiejscowiony wewnątrz obszaru o ograniczonej mieszalności i opisuje się go termodynamicznie jako:

$$\Delta G^{m} < 0 \quad i \quad (\frac{\partial \mu_{i}}{\partial x_{i}}) < 0 \tag{59}$$

 Stan równowagi określony przez skład faz granicznych opisany termodynamicznie następująco:

$$\Delta G^{m} = 0 \quad \mathbf{i} \quad \left(\frac{\partial \mu_{\mathbf{1}}}{\partial \kappa_{\mathbf{4}}}\right) = 0, \tag{60}$$

gdzie:

△G^m - entalpia swobodna mieszania, J/mol

μ. - potencjał chemiczny składnika "i",

x, - ułamek molowy składnike "i" w mieszaninie, J/mol.

Entalpia swobodna Gibbsa mieszaniny polimeru i rozpuszczalnika może być opisana równaniem Flory-Hugginsa [103]:

$$\Delta G^{W}/RT = w_{0} \ln w_{0} + \sum_{i} (M_{0}/M_{i}) w_{i} \ln w_{i} + g \sum_{i} w_{i} w_{0}, \qquad (61)$$

gdzie: ΔG^M – entalpia swobodna mieszania, J/mol R – stała gazowa, J/mol.K T – temperatura w skali bezwzględnej, K w_o – ułamek wegowy rozpuszczalnika,

- w_i ułamek wagowy polimeru,
- M_o masa cząsteczkowa rozpuszczalnika,
- M₁ masa cząsteczkowa polimeru,
- g współczynnik korelacji (empiryczny).

Entropia mieszania (dwa pierwsze człony równania 61) roztworów polimerów jest na ogół mniejsza niż substancji niskocząsteczkowych, ponieważ stosunek M_0/M_1 jest w pierwszym przypadku znacznie mniejszy od jedności. Mała jest również endotermiczna entalpia mieszania (określona przez iloczyn $g \sum_i w_i w_0$ w równaniu 61), co sprzyja rozdzielaniu jednorodnego roztworu na dwie fazy. Kiedy zatem jednorodny roztwór stanie się termodynamicznie nietrwały, np. przez wprowadzenie słabego rozpuszczalnika, układ może zwiększyć swoję entalpię swobodną, ulagając przejściu w układ dwufazowy o różnym składzie.

5.2.3. Opis kinetyki procesu formowania membran

Kinetyczna interpretacja układu polimerowego o ograniczonej rozpuszczalności może zostać przeprowadzona poprzez obserwacje zmian współczynnika dyfuzji (D₁) jednego ze składników układu. Dla jednorodnego roztworu jednofazowego współczynnik dyfuzji przyjmuje wartości większe od zera. W przypadku gdy roztwór jednorodny ulega samorzutnie przejściu w układ dwufazowy, współczynnik dyfuzji jest mniejszy od zera. Dla stanu równowagi obu faz współczynnik ten staje się równy zeru. Zgodnie z prawam Ficka siłą napędową procesu dyfuzji jest gredient stężenia. W stężonych układach polimerowych dyfuzja składnika wywołana jest jednak gradientem potencjału chemicznego, możliwy jest zatem przypadek, w którym gradienty stężenia i potencjału chemicznego będą posiadały znak przeciwny, a współczynnik dyfuzji (definiowany-zgodnie z prawem Ficka) będzie ujemny.

Zależność współczynnika dyfuzji od potencjału chemicznego podaje równanie:

$$B_1 = B_1(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1})$$

gdzie:

 $\begin{array}{l} {\rm D_i} &= {\rm współczynnik} \; {\rm dyfuzji składnika "i", m^2/s} \\ {\mu_i} &= {\rm potencjał chemiczny składnika "i", J/mol \\ {\bf x_i} &= {\rm ułemek \; molowy składnika "i", \\ {\rm B_i} &= {\rm współczynnik \; ruchliwości \; (B_i > 0), \; mol.s/kg. } \end{array}$

Ponieważ potencjał chemiczny można wyrazić wzorem:

 $\mu_{i} = \mu_{i}^{o} + RT \ln f_{i}^{s} x_{i}, \quad [J/mol]$

(62)

(63)

równanie na współczynnik dyfuzji przyjmie postać:

$$D_{i} = B_{i} RT/x_{i} (1 + \frac{\partial lnf_{i}^{S}}{\partial lnx_{i}}), \quad \left[m^{2}/s\right]$$
(64)

gdzie:

 μ_1^o - potencjał chemiczny w warunkach standartowych, J/mol

f - współczynnik aktywności składnika czystego.

Ostatni człon równania decyduje czy współczynnik dyfuzji jest dodatni, ujemny czy równy zero, zgodnie z trzema możliwościami:

gdy	<pre>@lnf^s/olnx_i ></pre>	-1,	to	0 ₁ >0	(65)
gdy	<pre>@lnf⁸/olnx_i <</pre>	-1,	to	D ₁ < 0	(66)

gdy $\partial \ln f_i^s / \partial \ln x_i = -1$, to $D_i = 0$. (67)

Rozwiązanie powyższych równań różniczkowych prowadzi do następującej zależności:

$$f_1^8 = 1/x_1^n$$
 (68)

Równania (63) i (68) wskazują, że gdy z jakiejkolwiek przyczyny współczynnik aktywności składnika "i" w układzie dwuskładnikowym zwiększy się do wartości $f_{1}^{S}x_{1} > 1$, nastąpi proces rozdziału fazowego, a składnik ten będzie dyfundował z roztworu o stężeniu mniejszym do roztworu o stężeniu większym. Kierunek dyfuzji składnika jest odwrotny do gradientu stężenia, ale zgodny z gradientem potencjału chemicznego.

Wprowadzenie substancji wytrącającej do roztworu błonotwórczego powoduje samorzutne rozdzielenie układu na dwie fazy w momencie osiągnięcia obszaru o ograniczonej rozpuszczalności (punkt B na rys. 24 i 25). Aktywność polimeru wówczas wzrasta, współczynnik dyfuzji przyjmuje wartość ujemną a dyfuzja polimeru przebiega w kierunku przeciwnym do gradientu stężenia. Po osiągnięciu stężenia, w którym lepkość jest tak duża, że polimer staje się substancją stałą, dyfuzja zostaje zahamowana (punkt D na rys. 24 i 25).

Najczęściej stosuje się dwa sposoby wytrącania membran z polimarowych roztworów błonotwórczych. W pierwszym z nich [39] substancja wytrącające wprowadzana jest z fazy gazowej. Proces wytrącania jest wówczes bardzo wolny a otrzymana membrans posiada jednorodną strukturę bez warstwy naskórkowej (membrany symetryczne). Mechanizm tworzenie membran tego typu można łatwiej zrozumieć śledząc zmiany stężenia polimeru, rozpuszczalnika i substancji wytrącającej w trakcie procesu preparowania. Ponieważ dyfuzja substancji wytrącającej do powierzchni wylanego filmu przebiege wolno, zmiany stężenie substancji wytrącającej w całym przekroju membrany, w trakcie żelowania są niewielkie. Powoduje to wytrącanie membrany wzdłuż



Rys. 27. Zmiany stężenia substancji wytrącającej w roztworze błonotwórczym w różnych okresach procesu formowania membrany o strukturze a) symetrycznej, b) asymetrycznej

całego przekroju poprzecznego filmu praktycznie w tym samym czasie. W skali mikroskopowej występują obszary różniące się stężeniem polimeru, które odgrywają rolą centrów zarodnikowania w procesie żelowania. Są one rozrzucone bezładnie wewnątrz wylanego filmu, dając w efekcie strukturę nieuporządkowaną membrany. Zmiany stężenia substancji wytrącającej w trakcie tworzenia tego typu membran przedstawiono na rys. 27a.

Przy wytrącaniu membran w fazie ciekłej (sposób opisany przez Loebs i Sourirajana) żelowanie przebiega przez zanurzenie wylanego filmu w łażni zawierającej substancję wytrącającą. W tym przypadku proces żelowania przebiega z dużą szybkością a otrzymana membrana posiada strukturę asymetryczną. Tworzenie warstwy naskórkowej można zilustrować analizując zmiany stężenia substancji wytrącającej w trakcie procesu żelowania (rys.27b). Ze względu na znaczny gradient stężenie i aktywności składników układu na granicy rozdziału roztwór błonotwórczy - substancja wytrącająca dyfuzja polimeru w tym miejscu nie jest przypadkowa, lecz przebiega- "w kierunku roztworu. Po zanurzeniu wylanego filmu do łaźni z substancją wytrącającą następuje dyfuzja rozpuszczalnika w kierunku od filmu oraz dyfuzja substancji wytrącającej w kierunku odwrotnym. Po pewnym czasie na powierzchni filmu stężenie substancji wytrącającej osiąga wartość, przy której następuje rozdział fazowy, podczas gdy wewnątrz filmu stężenie to jest znacznie mniejsze. Dzięki dużemu gradientowi potencjału chemicznego polimeru wzdłuż przekroju poprzecznego wylanego filmu następuje transport polimeru w kierunku prostopadłym do powierzchni. Prowadzi to do wzrostu steżenia polimeru w warstwie powierzchniowej z utworzeniem bardziej stężonej warstwy naskórkowej. Utworzona warstwa ogranicza dalszy transport substancji wytrącającej w kierunku filmu jak również rozpuszczalnika w kierunku przeciwnym. Staje się ona zatem barierą ograniczającą dyfuzje substancji wytrącającej i powodującą znaczną różnicę jej stężenia w przekroju filmu. Istnieje pogląd, że wpływ na tworzenie się warstwy naskórkowej wywiera etap odparowania rozpuszczalnika z powierzchni membrany (wylanego filmu) [194].

Mechanizm formowania struktury pod warstwą naskórkową jest taki sam jak przy wytrącaniu membran symetrycznych. Pod powierzchnią warstwy naskórkowej membran asymetrycznych może zostać ukształtowana struktura typu gąbezastego lub struktura z dużymi makroporami (otworami o różnym kształcie).

5.3. <u>Badania struktury wewnętrznej membran ultrafiltracyjnych</u> V. VII, XI

5.3.1. Określenie fizycznej struktury membren w oparciu o obserwacje pod mikroskopem

Fizyczną strukturę membran określano na podstawie analizy zdjęć przekrojów poprzecznych wykonanych przy użyciu elektronowego mikroskopu skanningowego typu JSM-35 japońskiej firmy Jeol^{x)}. Po dokładnym odwodnieniu membran wykonywano ich przełomy w ciekłym azocie a następnie pokrywano pyłem metalicznego złota dla uzyskania odpowiedniego kontrastu przekroju membrany.

Membrany niecelulozowe odwedniano zanurzając kolejno w kąpielach wodno-etanolowych, czystym etanolu, mieszaninach etanol-heksan oraz w czystym heksanie. Membrany z octanu celulozy pozbawiano wody metodą liofilizacji w temp. 213 K pod próżnią 0,13 Pa w cięgu 16 h.

Tabela 10

Rodzaj membrany	Grubość µm		
PAN-15-A ¹⁾	62		
PAN-17,5-A	63		
PAN-20-A	75		
PAN-P-A	70		
PCW-10W ²⁾	75		
PCW-12W	90		
PCW-14W	98		
PCW-9P	62		
PCW-10P	68		
PCW-11P	73		
0C-13 ¹⁾	39		
0C-15	50		
0C-17	63,5		
PSf-15 ¹⁾	52		
PSf-17,5	74		

Grubość membran ultrafiltracyjnych z PAN. PCW 1 OC

¹⁾Grubość szczeliny przy wylewaniu membrany: 0,2 mm.

²⁾Grubość szczeliny przy wylewaniu membrany: 0,25 mm.

Na rysunkach 28-36 przedstawiono zdjęcia przekrojów poprzecznych membran z PAN, PCW, PSf i OC. Analiza zdjęć prowadzi do wniosku, że badane membrany charakteryzują się strukturą asymetryczną, na którą składa się górna warstwa naskórkowa grubości około O,4 μ m oraz makroporowate podłoże o grubości 50-100 μ m, w zależności od rodzaju polimeru i jego stężenia w roztworze błonotwórczym. Grubość membrany zwiękeza się ze wzrostem stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym (tab. 10). Mimo iż do wylewania stosowano szczeliny o jednakowej wysokości (0,2 mm dla membran z PAN, PSf i OC oraz 0,25 mm dla membran z PCW) otrzymane membrany różnię się grubo-

x) Mikroskop był własnością Instytutu Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicech.



Rys. 28. Mikrofotografie przekroju poprzecznego membrany PAN-17,5 a) powiększenie 300 x, b) powiększenie 1200 x traine arrelinenter main arrelinenter main arrelinenter

An distainanyah, sara Malaisia, madaranya a





Rys. 29. Mikrofotografie przekrojów poprzecznych membran z PAN (powiększenie 1200 x) a) membrana PAN-15, b) membrana PAN-20



Rys. 30. Mikrofotografie przekrojów poprzecznych membran PAN-P a) powiększenie 300 x, b) powiększenie 1200 x, c) powiększenie 2000 x



Rys. 31. Mikrofotografie przekrojów poprzecznych membran z PCW-Orgvil (powiększenie 540 x) a) membrana PCW-10W, b) membrana PCW-12W, c) membrana PCW-14W



Rys. 32. Mikrofotografie przekrojów poprzecznych membran z PCW-Tarnwinyl (powiększenie 540 x) a) membrana PCW-9P, b) membrana PCW-10P, c) membrana PCW-11P



Rys. 33. Fragmenty typowych struktur membran z PCW (powiękezenie 1500 x) a) struktura gąbczasta (PCW-14W), b) struktura zawierająca duże pory w kształcie wydłużonej kropli (PCW-11P) ścią, co jest spowodowane różnicami w zawartości polimeru w tej samej objętości roztworu błonotwórczego. Membrany otrzymane z polimeru (PCW) o niższej masie cząsteczkowej (Orgvil) były grubsze. Podobne zjawisko zaobserwowano już wcześniej dla membran z PCW, otrzymywanych metodą żelowania z fazy gazowej [195] jak również dla innych polimerów (nylon-4) [196].

Na rysunkach 28-30 przedstawiono przekroje poprzeczne membran z PAN: w powiększeniu 300 x dla zobrazowanie struktury większego wycinka membrany, w powiększeniu 1200 x dla zilustrowania wpływu stężenia PAN w DMF na strukturę fizyczną oraz 2000 x dla przedstawienia szczegółów struktury. Membrany otrzymane z roztworu przędzalniczego charakteryzują się typową strukturą gębczastę (rys. 30), przy czym średnica porów powiększała się nieznacznie wraz z ich oddaleniem od warstwy naskórkowej. Membrany otrzymane natomiast z roztworów PAN w DMF żawierają duże pustki (pory) w kształcie ostrosłupów (rys. 28 i 29), rozcięgające się, dla membran otrzymanych z bardziej rozcieńczonych roztworów, wzdłuż całego przekroju poprzecznego. Miedzy tymi pustkami występuje struktura gąbczasta.

Na rysunkach 31 i 32 przedstawiono zdjęcia (powiększenie 540 x) przekrojów membran otrzymanych z roztworów PCW Tarnwinyl i Orgvil w DMF o różnym stężeniu. W zależności od stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym wyróżnić można cztery rodzaje struktur porowatego podłoża:

- struktura zawierająca duże mekropory (otwory) w kształcie wydłużonej kropli, rozciągające się wzdłuż całego przekroju poprzecznego membrany i bezpośrednio ze sobę sęsiadujące (rys. 32a i 32b),
- struktura zawierająca również duże pory w kształcie wydłużonej kropli, obejmujące jedynie część przekroju poprzecznego; dolna część membrany stanowi typową strukturę gąbczestą (rys. 31a i 32c),
- struktura gąbczasta, w której występują duże pustki w kształcie kuli lub elipsoidy (rys. 31b), w znacznej odległości od siebie,
- typowa struktura gąbczasta (rys. 31c).

Na rysunku 33 przedstawiono przy dużym powiększeniu (1500 x) szczegóły struktury gębczestej (rys. 33a) oraz struktury z otworami w kształcie wydłużonej kropli (rys. 33b), natomiast na rysunku 34 większy fragment membrany, na którym widoczna jest powierzchnia warstwy naskórkowej (górny fragment) i dolna powierzchnia membrany.

Porowatość makroporowatego podłoża jest różna w różnych częściach przekroju poprzecznego, a wielkość i kształt porów zależy od składu roztworu błonotwórczego. Średnica porów w kształcie wydłużonych kropli rośnie w miarę wzrostu odległości od warstwy naskórkowej. Między tymi pustkami występuje struktura gąbczasta. Wydłużone krople są "zawieszone" pod warstwą naskórkową nie powodując jednak jej uszkodzenia. Rysunki 31 i 32 przedstawiają wpływ stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym na strukturę membrany. Przy niższym stężeniu tworzą się struktury zawierające makropory w kształcie wydłużonej kropli – w miarę jego zwiększania otwory te stopniowo zmniejszają się a równocześnie pojawiają się pustki w kształcie ku-



Rys. 34. Fragment membrany PCW-10P (powiększenie 100 x)

li. Przy stężeniach najwyższych tworzy się struktura typowo gąbczasta z porami o małej średnicy. Można to wyjaśnić różną szybkością procesu rozdziału fazowego w trakcie żelowania membrany. Jeżeli usuwanie rozpuszczalnika z wylanego filmu przebiega szybciej, tworzy się struktura bardziej otwarta, zawierająca duże porv. Ponadto duże znaczenie posiada struktura warstwy naskórkowej, która ogranicza dyfuzję substancji wytrącającej w kierunku wylanego filmu, jak również rozpuszczalnika w kierunku przeciwnym. W zeleżności od przepuszczalności tej warstwy i jej grubości szybkości dyfuzji w obu kierunkach mogę być różne. Stwierdzono [V], że grubość warstwy naskórkowej rośnie ze wzrostem stężenia polimeru w

roztworze błonotwórczym. Membrany otrzymane z roztworów mniej stężonych posiadają warstwę naskórkową o mniejszej grubości a zatem struktura podłoża membrany jest bardziej otwarta. W przypadku, gdy membrana jest otrzymywana z roztworu o większym stężeniu, grubsza i bardziej zwarta warstwa naskórkowa powoduje, że szybkość dyfuzji substancji wytrącającej do wnętrza filmu jest mniejsza. Tworzą się wówczas struktury typu gąbczastego lub zawierające niedużą ilość większych porów o różnym kształcie.

Rysunek 35 przedstawia zdjęcia przekrojów poprzecznych membran z PSf, otrzymanych z roztworów o stężeniu 15 i 17,5% PSf w DMF. Podobnie jak dla membran z PAN i PCW można zaobserwować strukturę gąbczastą, w której występują duże pustki o kształcie i wymiarach zależnych od stężenia roztworu błonotwórczego.

Rysunek 36 przedstawia wpływ stężenia octanu celulozy w roztworze błonotwórczym na strukturę fizyczną membran. Zwartość makroporowatego podłoża jest większa dla membran otrzymanych z bardziej stężonych roztworów polimeru. Struktura membran z octanu cełulozy, otrzymanych wg przedstawionych w tabeli 8 warunków jest typowo gąbczasta, bez makroporów. W preparatyce membran z octanu celulozy zastosowano wstępny okres odparowania rozpuszczalnika (60 s), co wpłynęło na zwolnienie procesu rozdziału fazowego w trakcie żelowania membran.

Badania pod mikroskopem elektronowym pozwalają na ustalenia struktury porów, które są w zasięgu rozdzielczości mikroskopu, jak i ogólnej struktury membrany. Trudno na tej wyłącznie podstawie wnioskować o własnoś-



Rys. 35. Mikrofotografie przekrojów poprzecznych membran z PSf a) membrana PSf-15 (powiększenie 2400 x), b) membrana PSf-17,5 (powiększenie 1400 x)



Rys. 36. Mikrofotografie przekrojów poprzecznych membran z octanu celulozy a) membrana OC-13, b) membrana OC-15, c) membrana OC-17 ciach transportowych i mechanizmie transportu makrocząsteczek i substancji o koloidalnym stopniu dyspersji. Należy bowiem uwzględnić również siły wzajemnego oddziaływania między materiałem polimerowym membrany a substancjami przechodzącymi i zstrzymywanymi przez membrany. Wydaje się, że transport składników roztworu przez membrany przebiega zarówno wewnątrz porowatej struktury gąbczastej, jak i dużych porów o różnych kształtech. Dlatego np. membrany z PCW wykazują większą przepuszczalność niż bedane w ramach niniejszej pracy membrany z PAN [V, VI], PSf [IV] lub octanu celulozy. Stwierdzono ponadto, że membrany z PCW, w dróżnieniu od membran z PAN lub PSf, nie zatrzymują makrocząsteczek o budowie liniowej [poli/ glikole etylenowe/, dekstrany] o masach cząsteczkowych poniżej 100000.

5.3.2. Wpływ szybkości procesu rozdziału fazowego na strukturę membran

Tworzenie się struktury gębczastej spowodowane jest dyfuzją substancji wytrącającej przez warstwę naskórkową w głąb wylanego filmu. W zależności od przepuszczalności tej warstwy szybkość dyfuzji zarówno substancji wytrącającej, jak i rozpuszczalnika może być różna, zróżnicowany również może być gradient stężenia substancji wytrącającej w przekroju poprzecznym wylanego filmu. Zilustrowano to na rys. 37, gdzie przedstawiono zmianę stężenia substancji wytrącającej w trakcie tworzenia membrany o jednorodnej i niejednorodnej strukturze gębczastej. Jednorodnę strukturę porów w membranie otrzymuje się wówczas, gdy różnica stężeń substancji wytrącającej w przekroju membrany jest niewielka, a czas w którym układ osiąga punkt zestalenia (punkt D na rys. 37) jest jednakowy dla całego przekroju błony. Niejednorodna struktura porów powstaje natomiast wówczas, gdy czas między początkiem wytrącania (punkt B) i zestaleniem polimeru (punkt D) wzraste w miarę wzrostu odległości od warstwy naskórkowej.

Proces tworzenia membran asymetrycznych, charakteryzujących się strukturą zawierającą makropory o różnych kształtach, jest berdziej skomplikowany i trudny do jednoznacznego wyjaśnienia. Istotną rolę odgrywa tutaj zjawisko synerezy oraz wpływ sił naprężeniowych występujących w zestalonym polimerze. Przy tworzeniu struktury dwufazowej (ciekła i stała) w warunkach rozdziału fazowego siły międzyfazowe dają początek naprężeniom kapilarnym, działającym na stałą fazę polimerową. Wykazuje ona tendencję do zrastania lub załamania bądź też do eliminacji fazy ciekłej zajmującej puste przestrzenie. Wielkość tych naprężeń kapilarnych może być określona przez zależność Younga – La Place'a:

$$= 26/r$$
,

(69)

gdzie:

- P naprężenie rozciągające nałożone na polimer, N/m^2
- 6 napięcie międzyfazowe między polimerem a cieczę, N/m

Р

r - promień porów, m.



Rys. 37. Zmiany stężenia substancji wytrącającej w roztworze błonotwórczym w różnych okresach procesu formowania membrany o gąbczastej strukturze podłoża

a) niejednorodna wielkość porów, b) jednorodna wielkość porów

- 90 -



czynnik wytrącający

a)

6)

warstwa haskórkowa region B-D(na rys.25) roztwór btonotwórczy

Rys. 38. Schemat tworzenia makroporów w kształcie wydłużonej kropli w membranach asymetrycznych

a) inicjowanie, b) wzrost

Wynika z tego, że im drobniejsza jest tekstura porów, tzn. im mniejsze jest r, tym większe jest naprężenie w polimerze, Siły naprężeniowe moga spowodować przerwanie warstwy naskórkowej, a miejsca zerwania tworzą wówczas punkty inicjujące wzrost makroporów, Wewnatrz utworzonego otworu wymiana rozpuszczalnika i substancji wytrącającej jest szybsza niż w innych obszarach wylanego front wytracania filmu, a przesuwa się znacznie szybciej niż między otworami. Między tworzącymi się otworami powstaje struktura gąbczasta, Mechanizm tworzenia takiej struktury przedstawiono schematycznie na rysunku 38.

5.3.3. Wpływ parametrów formowania asymetrycznych membran ultrafiltracyjnych na ich strukturę

W oparciu o mechanizm formowania asymetrycznych membran (rozdział 5.2) możliwe jest prowadzenie optymalizacji procesu ich preparowania.

Współczynnik aktywności polimeru w układzie polimer - rozpuszczalnik substancja wytrącająca jak i stężenie polimeru w początkowym punkcie żelowania (punkt B na rys. 25) oraz w punkcie całkowitego zestalenia zależne są od rodzaju użytej substancji wytrącającej i rozpuszczalnika. Wartości współczynników aktywności składników układu nie są publikowane w literaturze a doświadczalnie są trudne do wyznaczenia. Zatem ilościowy opis procesu formowania membrany nie jest możliwy.

Siły wzajemnego oddziaływania polimer - rozpuszczalnik można w przybliżeniu scharakteryzować poprzez różnicę parametrów rozpuszczalności polimeru i rozpuszczalnika. Zjawisko rozpuszczalności opisuje równanie Hilderbranda [197], które podaje zależność energii mieszania dwóch składników oraz ich energii odparowania:

$$\frac{\Delta E_{m}}{\Phi_{1}\Phi_{2}} = v_{m}(\delta_{1} - \delta_{2})^{2}, \qquad (70)$$

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_{par}}{V}\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad (71)$$

Tabela 11

Rozpuszczalnik	Parametr ^{XX)}	Porowatość ^{x)} membran (%) otrzymanych z:					
	ności roz- puszczalnika	octanu celulozy	polisty- renu	polichlorku winylu	poliwęgla- nu	poliakrylo- nitrylu	
Tetrahydrofuran	18,2	33	nierozp.	11	9	nierozp.	
Tlenek propylenu	18,4	15			-	1.0.0.0	
Mrówczan etylu	19,8	18	-		-	-	
Aceton	19,8	47	nierozp.	nierozp.	nierozp,	nierozp.	
Dioksan	20,0	82	58	-	30	-	
Kwas octowy	20,2	83	nierozp,	nierozp.	nierozp.	nierozp.	
Dwumetyloacetamid	21,6	85	74	68		77	
N-metylopirolidon	22,6	87	82	78	77	80	
Dwumetylosulfotlenek	24,0	87	nierozp,	nierozp.	nierozp.	nierozp,	
Dwumetyloformamid	24,2	72	- 2 -			77	

Porowatość membran w zależności od parametru rozpuszczalności rozpuszczalnika

^{×)}Oznaczona jako zawartość wody w membranie (w % wag). ^{××)}Wymiar: $\delta_{10}^{-3} \left[J/m^3 \right]^{1/2}$. 92 -



Rys. 39. Zależność porowatości membran z octanu celulozy od parametru rozpuszczalności rozpuszczalnika

Jeżeli różnica parametrów rozpuszczalności jest mała, wówczas polimer i rozpuszczalnik wykazują dobrą zdolność wzajemnego mieszania. Oznacza to że czas potrzebny do usunięcia rozpuszczalnika ze struktury polimeru będzie dłuższy a proces formowania membrany wolniejszy. Przyjmuje się, że polimer nie rozpuszcza się w rozpuszczalniku, jeżeli różnica między parametrami rozpuszczalności przekracza jedność. W tabeli 11 przedstawiono wielkości porowatości membran otrzymanych z różnych polimerów i rozpuszczalników zestawionych w kolejności wzrastających parametrów rozpuszczalności [198, 199]. Na rysunku 39 przedstawiono natomiast zmianę porowatości membran z octanu celulozy w funkcji parametru rozpuszczalności rozpuszczalnika [200]. Wyniki tych badań wskazują, że porowatość membran wzrasta ze wzrostem parametru rozpuszczalności. Tendencja do tworzenia membran o strukturze gąbczastej lub zawierającej otwory w kształcie wydłużonej kropli jest również związana z różnicą parametrów rozpuszczalności polimeru i rozpuszczalnika. Mniejsza zdolność mieszania rozpuszczalnika i polimeru, przy stałych pozostałych parametrach procesu, powoduje tworzenie membran o strukturze zawierającej makropory.





a) DMSO - dwumetylosulfotlenek, b) DMAc - dwumetyloacetamid

Siły wzajemnego oddziaływania układu rozpuszczalnik – substancja wytrącająca są ważnym parametrem przy doborze układu do formowania membran. Miarą tych sił może być ciepło mieszania rozpuszczalnika i substancji wytrącającej. Układy charakteryzujące się wysoką wartością ciepła mieszania wykazują większą szybkość wytrącania polimeru i w związku z tym tendencję do tworzenia membran o strukturze zawierającej pustki. Zależność tę przedstawiono na rysunku 40 jako wzrost temperatury mieszania różnych ilości rozpuszczalnika i substancji wytrącającej w funkcji czasu żelowania membrany z 15%-owego roztworu poliamidu aromatycznego (Nomex) w dwumetyloformamidzie [44].

Stosowanie dodatków do roztworu błonotwórczego lub substancji wytrącającej wpływa na szybkość formowania membrany a tym samym na jej strukturę. Dodanie do substancji wytrącającej takich związków, jak: sole, cukry, gliceryna zmniejsza szybkość wytrącania polimeru i sprzyja tworzeniu membran o strukturze gąbczastej [201]. Te same modyfikatory stosowane jako dodatek do roztworu błonotwórczego zwiększają szybkość żelowania membrany, a tym samym sprzyjają tworzeniu membran o strukturze zawierającej makropory, podczas gdy inne (np. benzen) zmniejszają szybkość procesu rozdziału fazowego, tworząc struktury gębczaste [44].

Stężenie polimeru w roztworze błonotwórczym posiada znaczny wpływ na Niskie stężenie polimeru strukture i własności membran asymetrycznych, sprzyja wytrącaniu membran o strukturze porów w kształcie wydłużonej kropli, wysokie natomiast - struktur gąbczastych. Zjawisko to można wytłumaczyć rozpatrując proces inicjowania i wzrostu porów w kształcie palców. Wyższe stężenie polimeru wpływa na większą wytrzymałość warstwy naskórkowej membrany, co zapobiega jej pękaniu a zatem inicjowaniu tworzenia się struktury makroporowatej. Wielkość stężenia, przy którym tworzy się taka bądź inne strukture, zależy od rodzaju polimeru i rozpuszczalnika, Jeżeli stężenie polimeru jest za niskie, np. rzędu 3%, to faza bogata w polimer będzie wykazywała tendencje do nieciągłości (może wówczas występować w postaci drobnych kropel lub cząstek), podczas gdy faza uboga w polimer będzie ciągła. Jeżeli natomiast stężenie polimeru jest za wysokie, np. rzędu 50%, to faza bogata w polimer bedzie ciągła, a faza uboga w polimer nieciągła. Przy stężeniu polimeru rzędu 10-40% zdarza się często, że obie fazy bogata i uboga w polimer są ciągłe, tzn. wytwarza się podłoże ciągłe wypełnione cieczą ubogą w polimer z uformowaniem membrany o odpowiedniej strukturze.

5.4. <u>Określenie struktury porowatej membran ultrafiltracyjnych metodą</u> adsorpcji i desorpcji gazu [VII, III]

Obiecującą metodą badania struktury porowatej membran jest ich charakterystyka w oparciu o pomiary adsorpcji i desorpcji azotu. Umożliwia ona wyznaczenie podstawowych parametrów struktury porowatej membran, tj.:

- powierzchni właściwej,
- całkowitej objętości porów,
- średniego promienia porów,
- funkcji rozkładu wielkości porów,
- wartości dominującego promienia porów,

oraz określenie zależności między strukturą porowatą membrany a jej w≹asnościami transportowymi. 5.4.1. Wyznaczanie i interpretacja izoterm adsorpcji i desorpcji azotu

Pomiary adsorpcji i desorpcji azotu prowadzono w temperaturze wrzenia ciekłego azotu (77 K). Badania membran z PAN produkcji krajowej prowadzono w aparaturze "Gravimat" model 4303 firmy Sartorius. Sposób pomiaru po-



Rys. 41. Schemat aparatury do pomiaru izoterm adsorpcji i desorpcji azotu na membranach do ultrafiltracji

PR1 - regulator ciśnienia wysokiej precyzji, V₁-V₅ - zawory elektromagnetyczne, M₁ - manometr różnicowy, M₂ - manometr, A - komora do pomiaru prężności pary adsorbatu, B - biureta z próbką adsorbentu, S - zbiornik z ciekłym azotem

legał na wprowadzeniu do przestrzeni pomiarowej (mikrowaga z próbką membrany) porcji azotu i pomiarze zaedsorbowanej ilości oraz prężności pary. Po ustaleniu się równowagi wprowadza się kolejne porcje azotu aż do osiągnięcia ciśnienia równego prężności pary nasyconej adsorbatu. Następnie przeprowadza się proces desorpcji, odsysając z przestrzeni pomiarowej kolejne porcje adsorbatu. Jako wynik otrzymuje się izotermy adsorpcji i desorpcji azotu obrazujące zależność ilości zaadsorbowanej od wartości ciśnienia względnego (p/p₀). Membrany z PSf, PAN-Orlon, PPO i OC badano stosując aparaturę Sorptomatic model 1800 firmy Carlo Erba (rys. 41), która umożliwia oznaczanie powierzchni właściwej oraz dystrybucji wielkości porów materiałów porowatych. Technika pomiaru (statyczno-objętościowa) polega na obliczeniu objętości zaadsorbowanego lub zdesorbowanego azotu ze



Rys. 42. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu na ultrafiltracyjnych membranach z poliakrylonitrylu-Anilana



Rys. 43. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu na ultrafiltracyjnych membranach z poliakrylonitrylu-Orlon



Rys. 44. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu na ultrafiltracyjnych membranach z polisulfonu



Rys. 45. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu na ultrafiltracyjnych membranach z PPO



Rys. 46. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu na ultrafiltracyjnych membranach z octanu celulozy

zmian ciśnienia, wynikających z adsorpcji bądź desorpcji znanej objętości gazu.

Przed pomiarami próbki membran niecelulozowych odwadniano w kąpielach etanol – benzen sposobem opisanym w poprzednim rozdziale oraz w [III] i suszono pod próżnią w temp. 313 K. Membrany z octanu celulozy odwadniano metodą liofilizacji w temp. 213 K, pod próżnią 0,13 Pa.

Rysunki 42-46 przedstawiają izotermy adsorpcji i desorpcji azotu na membranach z PSf, PAN, PPO i OC uzyskanych z roztworów błonotwórczych o różnym stężeniu. W zakresie ciśnień względnych 0,1-0,7 objętość zaadsorbowanego azotu rośnie wolno, po czym przy wyższych wartościach p/p rośnie gwałtownie do momentu aż wartość ciśnienia względnego osiągnie jedność. Najwyrażniej efekt ten jest widoczny dla membran z PSf, PAN i OC. Izoterme desorpcji, którę otrzymuje się przez pomiar objętości usuniętej części zaadsorbowanego azotu, przebiega zasadniczo powyżej izotermy adsorpcji w całym zakresie ciśnień względnych dla membran z PPO i PSf. Izotermy desorpcji membran z PAN-Orlon i OC przebiegają tuż nad izotermą adsorpcji. Natomiast dla membran z PAN-Anilana izoterma desorpcji pokrywa się z izotermą adsorpcji przy niższych ciśnieniach względnych a pętla histerezy rozpoczyna się od ciśnienia 0,5-0,8.

Jakościowa analiza otrzymanych izoterm adsorpcji i desorpcji pozwala na wstępną interpretację struktury porowatej membran:

- Jeżeli adsorpcja wzrasta przy małych wartościach ciśnień względnych i pętle histerezy rozpoczyna się również przy małych wartościach p/p_o, można sądzić, że badana membrana charakteryzuje się małymi promieniami porów a wielkość ich powierzchni zależy od wysokości odwracalnej części histerezy.
- Gdy natomiast adsorpcja w dużym zakresie ciśnienia jest niewielka (jak w przypadku większości badanych membran), a pętla histerezy rozpoczyna się przy wyższych ciśnieniach względnych (jak np. dla membren z PAN-A), wówczas badana membrana posiada strukturę zawierającą większe średnice porów.
- Raptowne zmiany nachylenia izoterm desorpcji membran z PPO i PAN-A świadczę o wąskiej dystrybucji porów, podczas gdy kształt i nachylenie krzywych desorpcji membran z PSf i OC wskazują na szerszy zakres wielkości porów.

Najbardziej fizycznie uzasadnioną analizę danych adsorpcji na substancjach porowatych podali de Boer i współpracownicy [202, 203]. Według argumentów przedstawionych w tej analizie można wykazać, że kształt izoterm adsorpcji membran polimerowych (rys. 42-46) jest zgodny z założeniem, że pory w membranie tworzą głównie kapilary otwarte z obu stron. W przypadku porów zamkniętych z jednej strony kondensacja kapilarna ma charakter odwracalny i nie występuje wówczas historeza między izotermami adeorpcji i desorpcji [204].

5.4.2. Oznaczanie objętości, powierzchni właściwej i średniego promienie porów

Przy założeniu, że pory w membranie mają kształt obustronnie otwartych cylindrów, średni promień porów (r) można obliczyć z powier~chni właściwej ścian porów (S) i całkowitej objętości porów (V_p) zgodnie z zależnością:

$$\bar{r}_{p} = 2V_{p}/S \quad [nm] \tag{72}$$

Objętość porów membrany, odpowiadającą całkowitej objętości zaadsorbowanego azotu, obliczono przy założeniu, że po osiągnięciu ciśnienia równego prężności pary nasyconej (p/p_o = 1) pory wypełnione są całkowicie ciekłym adsorbatem. Zakładając ponadto, że gęstość kondensatu jest taka sama jak ciekłego azotu w tej samej temperaturze oraz przeliczając objętość gazowego adsorbatu przy ciśnieniu względnym równym jedności na równoważną objętość ciekłego azotu otrzymuje się zależność:

$$v_{p} = 0.00155 v_{a}^{1,0},$$
 (73)

gdzie:

 V_p - objętość porów membrany, cm³/g
 V¹,0 - objętość zasdsorbowanego azotu przy p/p_o = 1, Ncm³/g
 0,00155 - stosunek gęstości gazowego i ciekłego azotu w warunkach normalnych.

Powierzchnię właściwą obliczano z równania izotermy adsorpcji BET [205, 206]:

$$\frac{p}{V_{a}(p_{o}-p)} = \frac{1}{V_{m}c} + \frac{c-1}{V_{m}c} \cdot x, \qquad (74)$$

gdzie:

р	-	ciśnienie adsorbatu, Pa	
Po	-	prężność pary nasyconej adsorbatu, Pa	
x=p/po	-	ciśnienie względne,	
Va	-	objętość zaadsorbowanego gazu przy ciśnieniu p, Ncm ³ /g	
Vm	-	objętość monowarstwy adsorbatu, Ncm ⁵ /g	
c	-	stała charakterystyczna dla danego układu adsorbat - adsorbe	nt

W zakresie ciśnień względnych 0,05-0,30 wykres izotermy adsorpcji BET w układzie $p/V_{0}(p_{0}-p) = f(x)$ jest linię prostą, z nachylenia której, znając położenie punktu jej przecięcia z osią rzędnych, można wyliczyć wartość objętości monowarstwy (V_{m}) . Uwzględniając następnie upakowanie cząstek w monowarstwie oraz powierzchnię zajmowaną przez jedną częsteczkę (dla azotu 1,62 nm²) można obliczyć powierzchnię właściwą z zależności:



- 104 -

gdzie:

S - powierzchnia właściwa, m²/g

V - objętość monowarstwy, Ncm³/g.

W przypadku struktur mikroporowatych izoterma adsorpcji w przedstawionym wyżej układzie nie jest funkcją liniową. Wykorzystuje się wówczas równanie dla n warstw adsorpcyjnych [207]:

$$V_{a} = \frac{V_{m}cx}{1-x} \frac{1-(n-1)x^{n}+n x^{n+1}}{1+(c-1)x-c x^{n+1}}$$
(76)

Podstawiając:

$$\Psi(n,x) = \frac{x(1-x)^{n} - n x^{n}(1-x)}{(1-x)^{n}}$$
(77)

oraz

$$(n,x) = \frac{x(1-x^n)}{1-x}$$
 (78)

równanie (76) można przedstawić w postaci liniowsj:

$$\frac{\Theta(\mathbf{n},\mathbf{x})}{V_{\mathbf{n}}} = \frac{1}{V_{\mathbf{m}}C} + \frac{\phi(\mathbf{n},\mathbf{x})}{V_{\mathbf{m}}}$$
(79)

Yoyner, Weinberger i Montgomery [208] opracowali tablice wartości funkcji $\psi_{(n,x)}$ i (n,x) dla różnych wartości n i x. Przy ich zastosowaniu z równania (79) oblicza się wartość V_m, a następnie ze wzoru (75) powierzchnię właściwą. Na rysunku 47 przedstawiono dla przykładu izotermy adsorpcji BET w układzie p/V_B(p₀-p) = f(x) i $\psi/V_B = f(0)$ dle membran z PAN-Anilana.

W tabeli 12 przedstawiono wyniki obliczeń powierzchni właściwej membran oraz innych parametrów struktury porowatej. Powierzchnię membran PAN-20-A obliczono, stosując wzory (79) i (75), przyjmując n = 1, a dla pozostałych membran wzory (74) i (75). Powierzchnia właściwa porów w membranie wzrasta ze wzrostem stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym jako wynik wzrostu ilości porów o mniejszym promieniu. Średni promień porów oraz ich objętość maleje ze wzrostem stężenia polimeru w roztworze. Doświadczalnie wyznaczona objętość porów waha się w granicach 0,015 - 1,2 cm³/g (tab. 12), w zależności od stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym oraz rodzaju polimeru. Większe wartości otrzymano dla membran z PAN, PPO i OC niż z PSf. Jest to prawdopodobnie spowodowane różnicą sił od-

Ta	b	8	1	8	12
----	---	---	---	---	----

Rodzaj membrany	Stężenie po- limeru w roz- tworze bło- notwórczym %	Powierz- chnia wła- ściwa m ² /g	Objętość porów cm ³ /g	Średni pro~ mień porów nm
Polisulfon	15,0	21,9	0,053	4,84
	17,5	23,7	0,024	2,03
	20,0	30,0	0,014	0,93
Poliakrylonitryl- Orlon	17,5 20,0 22,0	47,3 61,6 63,5	0,117 0,088 0,076	4,97 2,86 2,39
PPO	9,0	93,7	0,089	1,89
	10,0	183,0	0,165	1,80
Octan celulozy	13,0	79,3	0,198	4,33
	15,0	87,1	0,189	3,20
	17,0	93,2	0,149	1,99
Poliakrylonitryl- Anilana	15 17,5 20	7,5 169 221	1,197 0,574 0,0171	9,80 6,80 4,60

Charakterystyka struktury porowatej ultrafiltracyjnych membran

dzieływania międzycząsteczkowego między polimerem a słabym rozpuszczalnikiem stosowanym w procesie żelowania membrany.

Średni promień porów wyznaczony z objętości i powierzchni właściwej maleje ze wzrostem stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym. Membrany otrzymane z PAN i OC charakteryzują się większymi średnimi promieniami porów niż z PSf i PPO mimo porównywalnego stężenia roztworu błonotwórczego, co związene jest z różną szybkością procesu rozdziału fazowego układów polimer – rozpuszczalnik w słabym rozpuszczalniku.

Wyniki przedstawione w tabeli 12 oraz na rysunkach 42-46 wskazują, że zmiany struktury porów w membranie przejawiające się zmniejszeniem średniego promienia i objętości porów oraz wzrostam powierzchni właściwej spowodowane są wzrostem grubości i gęstości warstwy naskórkowej i porowatego podłoża membrany na skutek zwiększenia stężenia roztworu błonotwórczego. Zmiany te zależą również od rodzaju polimeru.

5.4.3. Określanie funkcji rozkładu wielkości porów

Zjawiska kondensacji kapilarnej i kapilarnego odparowania zachodzące w porach wykorzystuje się do ilościowego opisu funkcji rozkładu objętości porów według ich promienia. Wartości efektywnych promieni porów zgodnie z podziałem zaproponowanym przez Dubinina [209] zewarte są w granicach od 1,5 do 100-200 nm. Zależnie od objętości i dominujących wartości promieni porów ich powierzchnie właściwe mieszczą się w granicach 10 - 400 m²/g. Okraślenie rozkładu wielkości porów substancji porowatej polega na znalezieniu zależności między objętością porów i ich promieniem dla ekwiwalentnego, porowatego modelu, zwykle z cylindrycznym kształtem porów. Zakłada się, że badana substancja i równoważny jej model posiadają identyczne izotermy kapilarnej kondensacji i kapilarnego odparowania.

Istnieje kilka teoretycznych metod obliczeń rozkładu objętości porów na podstawie danych doświadczalnych adsorpcji i desorpcji par lub gazów. Zazwyczaj do określania rozmiarów porów służy pomiar ilości adsorbatu opuszczającego dane pory, w założonym stopniu desorpcji. Ilość tę określa się na podstawie desorpcyjnej gałęzi izotermy. Skondensowana ciecz opuszcza pory pod ciśnieniem względnym zależnym od promienia porów, napięcia powierzchniowego, granicznego kąta zwilżania, objętości molowej ciekłego adsorbatu oraz temperatury.

Zasada obliczania rozkładu wielkości porów jest zwykle oparta na teorii Wheelera [203]. Zakładając, że w membranie występują otwarte pory o przekroju kołowym, całkowitą ich objętość $V_p(r)$ o promieniu większym niż r można wyrazić równaniem:

$$v_{p}(r) = \pi \int_{r}^{\infty} r^{2} L(r) dr, \qquad (80)$$

gdzie:

L(r) - długość porów o promieniu między r i r+dr.

Całkowitą ilość zaedsorbowanej substancji przy danym ciśnieniu względnym x, V_(x) można wyrazić zależnością:

$$V_{g}(x) - V_{p} = \int_{r}^{r} (r - t_{x})^{2} L(r) dr,$$
 (81)

gdzie:

t – grubość zaadsorbowanej warstwy przy ciśnieniu względnym x, cm

promień opróżnionych porów przy ciśnieniu względnym x, cm

V_p – objętość porów przy takim ciśnieniu względnym, dla którego wszystkie pory mniejsze od r sę wypełnione kondensatem kapilarnym,cm³.

Z równania (81) można obliczyć rozkład wielkości porów. Numeryczne rozwiązanie równania (81) oparte jest na klasycznym równaniu kondensacji kapilarnej Kelvina, które zakłada, że promień porów jest funkcją ciśnienia adsorbatu a grubość warstwy adsorpcyjnej (t.) jest niezależna od r:

$$RT \ln x = \frac{2 \pm 6}{r - t_x},$$
 (82)
gdzie:

R - stała gazowa, J/mol.K

T - temperatura, K

- r największy promień porów wypełnionych cieczą, m
- 🐐 ~ powierzchniowa energia swobodna, N/m
- 6 objętość molowa cieczy, m³/mol.

Równanie Kelvina służy do obliczenia r w funkcji ciśnienia względnego adsorbatu.

Do obliczeń dystrybucji porów membran z PAN-Anilana zastosowano metodę opracowaną przez Barreta, Joynera i Halendę [210], wykorzystującą dane izotermy desorpcji. Objętość porów odpowiadająca n-temu stopniowi desorpcji (V_n) wyraża się zależnością:

$$\mathbf{r}_{n} = \mathbf{r}_{n} \Delta \mathbf{v}_{n} - \mathbf{r}_{n} \Delta \mathbf{t}_{n} \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{c}_{i} \mathbf{A}_{i}, \qquad (83)$$

gdzie:

 ΔV_n - zmiana objętości porów podczas n-tego stopnia desorpcji, cm³
 Δt_n - zmniejszenie grubości warstwy adsorpcyjnej podczas n-tego stopnia desorpcji, cm

$$n = \frac{\overline{r}_{p,n}^2}{(\overline{r}_{k,n} + t_n)^2}$$

(84)

gdzie:

 $\bar{r}_{p,n}$ - średni promień porów dla n-tego stopnia desorpcji, cm $\bar{r}_{k,n}$ - średni promień porów obliczony według równania Kelvina, cm t_n - grubość warstwy adsorpcyjnej dla n-tego stopnia desorpcji, cm A_1 - powierzchnia porów o średnim promieniu porów $\bar{r}_{p,1}$, cm² $C_1 = \frac{\bar{r}_{p,1} - t_1}{\bar{r}_{p,1}}$

Grubość warstwy adsorpcyjnej obliczano według zależności:

$$= \sqrt[3]{\frac{172,6}{\lg x}}$$
 (85)

Stosując równanie (83) można obliczyć objętość porów odpowiadającą kolejnym etapom obniżania ciśnienia podczas desorpcji. Jeżeli różnicy objętości porów ΔV_p odpowiada różnica promienia Δr_p , wówczas wykres ilorazu $\Delta V_p / \Delta r_p$ jako funkcja r_p jest różniczkową krzywą rozkładu wielkości porów. Maksimum tej funkcji odpowiade dominującej wielkości porów r_p^D . Na rysunku 48 przedstawiono graficznie funkcję rozkładu wielkości porów w formie różniczkowej. Krzywa ta wskazuje jaką część całkowitej objętości



Rys. 48. Funkcje rozkładu wielkości porów w membranach z poliakrylonitrylu-Anilana porów stanowią pory o określonym promieniu. Membrany PAN+17,5-A, PAN-20-A wykazują ostry rozkład wielkości porów w zakresie od około 5 nm do 9 nm (rys. 48). Krzywa dystrybucji wznosi się stromo w obszarze mniejszych promieni porów i po osiągnięciu maksimum (5,2 nm dla PAN-20-A oraz 8,7 nm dla PAN-17,5-A) spada stopniowo w kierunku większych promieni. Podobne zależności otrzymano dla membrany PAN-15-A, chociaż maksimum krzywej nie jest tak ostre.

Broekhoff i de Boer [202, 203] wykazali, że równania Kelvina i Cohana, opisujące zjawisko kondensacji kapilarnej w porach, nie odpowiadają warunkom równowagi termodynamicznej. Biorąc pod uwagę małą grubość zaadsorbowanego filmu oraz fakt, że ciśnienie w rozpatrywanym układzie różni się od ciśnienia nad tę samą cieczę poza układem, równanie równowagi termodynamicznej procesu kondensacji kapilarnej można zapisać w postaci:

$$RT \ln x = \frac{\pi 6}{r-t} + F(t)$$
(86)

Jest to zmodyfikowana forma równania Cohana. Funkcję F(t) można otrzymać z zależności przedstawiającej grubość warstwy zaadsorbowanej (t) od ciśnienia względnego (x) i zapisać w postaci [202]:

$$F(t) = 2,303 \text{ RT} \begin{bmatrix} 16, 11/t^2 - 0,1682 \exp(-0,1137) \end{bmatrix} \text{ dla } t > 1,0 \text{ nm} \quad (87a)$$

$$F(t) = 2,303 \text{ RT} \begin{bmatrix} 13,99/t^2 - 0,034 \end{bmatrix}$$

$$F(t) = 2,303 \text{ RT} \begin{bmatrix} 13,99/t^2 - 0,034 \end{bmatrix} \text{ dla } t \le 1,0 \text{ nm} \quad (87b)$$

Jeżeli jako t_{kr} oznaczymy grubość warstwy zaadsorbowanej, powyżej której występuje kondensacja kepilarna, można określić dodatkową zależność między r i t_{kr}. Dla izotermy desorpcji przyjmie one postać:

RT lnx =
$$\frac{246}{r-t_{kr}} + \frac{4,606RT}{(r-t_{kr})^2} \left[13,99 \left[\frac{r}{t_{kr}} - 1 - \ln(\frac{t}{t_{kr}}) \right] - 0,017 (r-t_{kr})^2 \right]$$

dla $t_{kr} \leq 1,0 \text{ nm}$ (88e)

RT lnx =
$$\frac{296}{r-t_{kr}} + \frac{4.606RT}{(r-t_{kr})^2} \left[16.11 \left[\frac{r}{t_{kr}} - 1 - \ln(\frac{r}{t_{kr}}) \right] - 1.482 \left[\exp(-0.113 t_{kr}) \right] (r-t_{kr} - 8.795) - 13.03 \exp(-0.1137r) \right]$$

dla $t_{kr} > 1.0 \text{ nm}$ (88b)

Równania (88) są zmodyfikowaną formą równania Kelvina. Równanie (86) stosuje się do obliczenia t jako funkcji promienia porów r i ciśnienia względnego (x). Równania (87) i (88) muszą być rozwiązane równocześnie z równaniem równowagi termodynamicznej (86) w celu otrzymania krytycznej grubości warstwy zaadsorbowanej (t_{kr}) i promienia porów jako funkcji x. Następnie dla danej wartości x obliczone wg powyższego sposobu promień porów (r) i grubość warstwy zaadsorbowanej (t) wprowadza się do równania (81). Wartości (r) obliczone wg metody Broekhoffa – de Boera są wyższe niż otrzymane na podstawie równań Kelvina i Cohana.

W obliczeniach dystrybucji wielkości porów membran z PSf, PPO, OC i PAN-Orlon posłużono się izotermą desorpcji. Obliczenia rozpoczyna się od wysokich ciśnień względnych (zwykle w pobliżu ciśnienia pary nasyconej) i postępuje w kierunku niższych ciśnień. Izotermę desorpcji dzieli się na określoną ilość etapów, przy czym każdy etap połączony jest ciśnieniami względnymi odpowiednio x_{k-1} i x_k (wyższą wartość reprezentuje x_{k-1}). W kolejnych etapach następuje zmniejszanie objętości zaadsorbowanego azotu (ΔV_k^C), którą oznacza się bezpośrednio z izotermy desorpcji. W etapie k wszystkie pory o promieniu między $r + \Delta r$ oraz r ulegają opróżnieniu. Dla tej grupy porów oznacza się średni promień r_k , któremu odpowiada średnie ciśnienie względne danego etapu. Średnią długość tej grupy porów oznacza się jako L_k . Zmiana objętości zaadsorbowanego azotu (ΔV_k^C) dokonuje się drogą opróżniania porów, których średni promień wynosi r_k i które przy ciśnieniu x_k są puste. Powyższe rozważania prowadzą do wyprowadzenia zależności:

$$\Delta v_{k}^{c} = \pi (r_{k} - \tau_{r_{k}, x_{k}})^{2} L_{K} + \pi \sum_{i=1}^{k-1} L_{i} \left[(r_{i} - \tau_{r, x_{k}})^{2} - (r_{i} - \tau_{r, x_{k-1}})^{2} \right]$$
(89)

Oznaczając całkowitą powierzchnię porów o średnim promieniu r_k jako S_k i uwzględniając zależności geometryczne:

 $S_k = 2\pi r_k L_k$; $V_k = \pi r_k^2 L_k$

równanie (89) można rozwiązać względem V, otrzymując:

$$v_{k} = \frac{r_{k}^{2}}{r_{k}^{-t}r_{k}x_{k}} \left\{ \Delta v_{k}^{c} - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{s_{i}}{2r_{i}} \left[(r_{i}^{-t}r_{r}x_{k}^{-1})^{2} - (r_{i}^{-t}r_{r}x_{k-1}^{-1})^{2} \right] \right\}$$
(90)

Funkcję rozkładu wielkości porów wyznaczano z równania (90). W obliczeniach posłużono się maszyną cyfrową. Na rysunkach 49-52 krzywe rozkładu promieni porów przedstawiono w formie całkowej i różniczkowej. Ta ostatnia krzywa określa stosunek zmiany objętości porów do zmiany promienia w funkcji średniego promienia porów, tj. jaką część całkowitej objętości zajmują pory o określonym promieniu.

Krzywa rozkładu wielkości porów dla membran z PPO (rys. 49) wznosi się stromo w zakresie małych promieni porów i po osiągnięciu maksimum (w za-



Rys. 49. Rozkład wielkości porów membran z PPO

- 112 -



Rys. 50. Rozkład wielkości porów membran z poliakrylonitrylu-Orlon

- 113 -



Rys. 51. Rozkład wielkości porów membran z octanu celulozy

- 114 -





Rys. 52. Rozkład wielkości porów membran z polisulfonu

kresie 1,8-2,2 nm) spada stopniowo w miarę wzrostu promienia. Tendencja taka jest widoczna dla obu rodzajów membran z PPO. Podobna dystrybucję wielkości porów otrzymano dla membran z PAN-Orlon i z OC. Makaima krzywych różniczkowych dla tych membran są jednak mniej ostre (rys. 50 i 51). Łagodne maksima obserwuje się w zakresie 2,0-4,0 nm. Są one przesunięte w kierunku mniejszych wartości promieni porów dla membran otrzymanych z roztworów błonotwórczych o większym stężeniu. Maksima krzywych rozkładu objętości porów membran z OC przypadają przy niższych wartościach dV/dr niż dla membran z PAN, co oznacza, że membrany z octanu celulozy zawierają mniejszą ilość porów o określonym promieniu. Z pokroju krzywych oraz położenia ich maksimów wnioskować można, że membrany z PPO oraz bardziej zwarte, czyli otrzymane ze stężonych roztworów błonotwórczych membrany z OC i PAN-Orlon, zawierają niewielką ilość porów o większym promieniu, natomiast dużą ilość porów mniejszych. Wynikiem tego jest mniejszy średni promień porów tych membran, Krzywa rozkładu wielkości porów membran z PSf są nieostre (rys. 52). Spowodowane to jest przebiegiem procesu desorpoji azotu (rys. 44) i oznacza bardzo szeroką dystrybucję membran PSf.

1	1	b	-	

	Zak	Zakres promieni porów, r, µm				
Redend	r > 10,0		1,0< r < 10,0		Dominutary	
Kodzaj membrany	objętość porów cm ³ /g	procent całkowi- tej ob- jętości porów	objętość porów cm ³ /g	procent całkowi- tej ob- jętości porów	promień porów nm	
PSf-15	0,022	42,3	0,031	57.7		
PSf-17,5	0,010	41,6	0,014	49.4		
PSf-20	0,004	28,5	0,010	71.5		
PAN-17,5-0	0,041	35,1	0,076	64.9	2.4	
PAN-20-0	0,022	25,0	0,066	75,0	2.3	
PAN-22-0	0,016	21,1	0,060	78,9	2.2	
PP0-9	0,003	3,5	0,086	96,5	2.0	
PP0-10	0,008	4,9	0,157	95,1	1.9	
0C-13	0,070	35,3	0,128	64,7	3.7	
0C-15	0,046	24,3	0,143	75,7	3.2	
0C-17	0,010	6,7	0,139	93,3	2,75	

Rozkład wielkości porów membran ultrafiltracyjnych

W tabeli 13 przedstawiono wartości dominujących promieni porów oraz objętości porów o promieniach poniżej i powyżej 10,0 nm. Dla membran z PPO stwierdzono małe różnice w wartościach promieni dominujących (tab. 13), natomiast znacznie większe dla promieni średnich (tab. 12). Można przypuszczać, że fakt ten związany jest z różną strukturą warstwy naskórkowej i podłoża membrany asymetrycznej. Wydaje się, że dominujący promień porów reprezentuje strukturę warstwy naskórkowej, podczas gdy promień średni obliczony z całkowitej objętości porów obejmuje również większe pory matrycy membrany. Podobne zjawisko, chociaż w mniej wyraźnym stopniu, zaobserwowano dla membran z PAN i OC.

Wzrost stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym wpływa na zmniejszenie całkowitej objętości porów oraz procentowej zawartości porów o promieniu większym niż 10,0 nm (tab. 13). W zależności od zwartości membran objętość porów o promieniu poniżej 10,0 nm wynosi dla membran z PSf 50-70%, z PAN 65-80% i z OC 65-93%. Dla membran z PPO objętość jaką zajmują pory o promieniu poniżej 5,0 nm przekracza 90%.

5.4.4. Wnioski

Kształt izoterm adsorpcji i desorpcji azotu na ultrafiltracyjnych membranach wskazuje, że zawierają one przede wszystkim pory obustronnie otwarte. Parametry struktury porowatej membran (średni i dominujący promień porów, ich objętość i powierzchnia właściwa) zależę od stężenia roztworu błonotwórczego oraz rodzaju polimeru użytego do wytwarzania membran.

Keztałt krzywych rozkładu wielkości porów zależy również od rodzaju polimeru użytego do preparatyki membran. Funkcje rozkładu promieni porów membran z PPO i niektórych, bardziej zwartych membran otrzymanych z pozostałych surowców wykazują ostre maksima. Dla pozostałych membran przedział między minimalnym a maksymalnym promieniem porów jest większy.

5.5. Transport wody przez membrany ultrafiltracyjne [IV, V, XI]

Z transportem wody przez membrany wiąże się cały szereg zjawisk o dużym znaczeniu dla przebiegu procesu technologicznego ultrafiltracji. W rozdziale niniejszym przedstawiono badania dotyczące wpływu ciśnienia oraz warunków formowania membran na transport wody przez membrany otrzymane z różnych surowców polimerowych. Podjęto również próbę określenia niektórych parametrów struktury membran z wyników opisujących transport wody.

5.5.1. Opis aparatury

Do scharakteryzowania przepuszczalności wody przez membrany stosowano aparaturę (rys. 53) pracującą w układzie statycznym. Zasadnicze elementy aparatury stanowiły: komora ciśnieniowa (3) wykonana ze stali kwasoodpornej oraz kołnierz (7) z perforoweną płytką (6), na której umieszczano membranę (5). Na wysokości 0,5 mm nad powierzchnią membrany znajdowało się mieszadło magnetyczne (4) zapewniające burzliwy ruch cieczy tuż nad membraną. W górnej części aparatu w kołnierz (8) zamontowano wlot (9) sprężonego gazu dopływającego z butli zaopatrzonej w zawór redukcyjny utrzymujący zadane ciśnienie w czasie pomiaru. Efektywna powierzchnia membrany wynosiła 6,6 10⁻³ m².

Przepuszczalność membran charakteryzowano na podstawie pomiaru objętości wody wypływającej (10) w jednostce czasu pod ciśnieniem 0,1, 0,2, 0,3 1 0,5 MPa w temp. 298 K. Przed pomiarem membrany poddawano procesowi kondycjonowania, polegającemu na przepuszczaniu przez membrany wody pod ciśnieniem 0,2 MPa w ciągu 3 h.

5.5.2. Badania przepuszczalności wody

Zależność przepływu objętościowego wody przypadającego na jednostkę powierzchni membran z PAN i OC od ciśnienia przedstawiają rysunki 54 i 55. We wszystkich praktycznie przypadkach stwierdzono liniową zależność tej wielkości od ciśnienia. Można stwierdzić na tej podstawie, że transport wody przez membrany ultrafiltracyjne z PAN i OC może być przedstawiony przez prawo Darcy'ego, stosowane do opisu własności transportowych substancji porowatych:



Rys. 53. Schemat aparatury do prowadzenia procesu ultrafiltracji w układzie statycznym

1 – zawór bezpieczeństwa, 2 – pokrywa górna, 3 – cylinder ciśnieniowy, 4 – mieszadło magnetyczne, 5 – membrana, 6 – płytka perforowana, 7 – pokrywa dolna, 8 – uszczelka, 9 – doprowadzenie gazu, 10 – odprowadzenie wody (ultrafiltratu)



Rys. 53a. Wygląd aparatury do prowadzenia procesu ultrafiltracji w układzie statycznym





a) wpływ stężenia roztworu błonotwórczego (grubość membran 0,2 mm), b) wpływ grubości membrany (membrana PAN-P)





$$J = \frac{B_p \Delta P}{\eta d} \left[m^3/m^2 \cdot d \quad lub \quad cm^3/cm^2 \cdot s \right], \qquad (91)$$

gdzie:

- J przepuszczalność membrany (strumień objętościowy przypadający na jednostkę powierzchni membrany), cm³/cm².s
- ΔP różnica ciśnień po obu stronach membrany, Pa
- η lepkość wody, Pa.s
- d grubość membrany, cm.

Uwzględniając asymetryczność membran, ich własności transportowe można zdefiniować bardziej jednoznacznie przez graniczny współczynnik przepuszczalności L₇:

$$L_{\gamma}^{*} = B_{p}/d \left[cm^{3} . mPas/cm^{2} . s. MPa \right], \qquad (92)$$

który określa objętościową przepuszczalność wody o lepkości 1 mPas w ciągu 1 s. przypadającą na 1 cm² powierzchni membrany przy różnicy ciśnień 1 MPa. Znając wartość tego współczynnika można obliczyć przepuszczalność membrany (strumień objętościowy przypadający ne jednostkę powierzchni) względem wody z równania:

$$J = \frac{L_{\eta}^{0} \Delta P}{\eta}$$
(93)

Ponieważ ultrafiltracja przebiega na ogół w stałej temperaturze, bardziej uniwersalną wielkością charakteryzującą przepuszczalność membran jest stała przepuszczalności L_n:

$$-p = L_{p}^{2}/n \left[m^{3}/m^{2}.d.MPa \right]$$
(94)

Przedstawia ona transport czystej wody w stałej temperaturze, a więc w warunkach braku zjawiska polaryzacji stężeniowej.

Tabele 14–16 zawierają wartości granicznego współczynnika przepuszczalności i stałe przepuszczalności badanych membran z PAN i OC.

Tabela 14

Graniczny współczynnik przepuszczalności oraz stała przepuszczalności membran PAN otrzymanych z różniących się stężeniem roztworów polimeru (grubość membrany: 0,2 mm)

Rodzaj membrany	PAN-P	PAN-15	PAN-17,5	PAN-20
Graniczny współczynnik prze- puszczalności L <mark>0</mark> , 10 ³ , cm ³ mPas/cm ² .s.MPa	5,38	9,72	8,68	4,80
Stała przepuszczalności, L _p , m ³ /m ² .d.MPa	4,65	8,40	7,50	4,15

Tabela 15

Graniczny współczynnik przepuszczalności, stała przepuszczalności membran różnej grubości (memebrany PAN-P)

Grubość membrany, mm	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
Graniczny współczynnik prze- puszczalności L <mark>9</mark> 10 ³ , cm ³ mPas/cm ² .s.MPa	6,41	6,02	5,38	4,34	3,64	3,01
Stała przepuszczalności L _p , m ³ /m ² .d.MPa	5,54	5,20	4,65	3,75	3,15	2,60

Rodzaj membrany	0C-13	0C-15	0C-17
Stała przepuszczalności, L _p , m ³ /m ² .d.MPa	18,5	14,2	9,15

Stała przepuszczalności membran z octanu celulozy (grubość membrany: 0,2 mm)

Przepuszczalność membran (rysunki 54 i 55) oraz graniczne współczynniki i stałe przepuszczalności pozwalają na wstępne określenie własności transportowych. Ze zwiększeniem stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym maleje przepuszczalność membran (strumień objętościowy przypadający na jednostkę powierzchni membrany), co jest związane ze zmniejszeniem się ich porowatości. Gdy zawartość polimeru w roztworze rośnie od 15 do 20%, stała przepuszczalności membrany maleje z 8,4 do 4,15 m³/m².d.MPa (tabela 14). Wydajność membrany otrzymanej z roztworu przędzalniczego jest zbliżona do wydajności membrany PAN-20. Ze wzrostem grubości membrany (0,10-0,35 mm) maleje stała przepuszczalności (5,54-2,60 m³/m² d MPa) mimo że porowatość powiększa się (tab. 15). Zjawisko to jest spowodowane większą grubością warstwy naskórkowej, co ogranicza przepuszczalność. Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki oraz fakt, że cieńsze membrany będą bardziej podatne na ciśnieniową kompresję porów, wydaje się, że optymalna grubość membran z PAN wynosi 0,2 mm.

Wpływ stężenia roztworu błonotwórczego, rodzaju polimeru i grubości membran z PCW na przepuszczalność wody w zależności od ciśnienia przedstawiono na rysunku 56. Dla membran otrzymanych ze stężonych roztworów (14% dla PCW Orgvil i 11% dla Tarnwinyl) oraz dla niskich ciśnień stwierdzono zbliżoną do liniowej zależność przepuszczalności od ciśnienia (rys. 56a). Przy wyższych ciśnieniach występują odchylenia od zależności prostoliniowej, co oznacza, że transport wody w tych zakresach nie stosuje się ściśle do prawa Darcy'ego. Przyczyną tych odchyleń jest kompresja dużych porów pod wpływem ciśnienia przekraczającego 0,2 MPa dla membran bardziej zwartych i jeszcze niższego dla membran o strukturze otwartej (zawierającej duże makropory w kaztałcie wydłużonej kropli). Wyższą przepuszczalność wody stwierdzono dla membran z PCW o niższej masie cząsteczkowej, co jest prawdopodobnie związane z różną strukturą łańcuchów PCW różniących się masą cząsteczkową. Przepuśzczalność wody przez membrany z PCW maleje ze wzrostem stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym oraz grubości membrany (tabela 17 i 18). Od prawidłowości tej odbiega membrana otrzymana z filmu 0,2 mm, wykazująca bardzo małą przepuszczalność, która powyżej ciśnienia 0,1 MPa praktycznie nie zależy od ciśnienia (rys. 56b). Spowodowane to jest również znacznę ciśnieniową kompresją porów tej cienkiej membrany. Można wnioskować, że optymalna grubość wylewania filmu w procesie otrzymywania membran z PCW wynosi 0,25-0,30 mm, przepuszczalność bowiem takich membran jest najwyższa.





- 124 -

Tapela 17

Stała przepuszczalnotci ultrafiltracyjnych membran z PCW (grubotc membrany 0,25 mm)

Rodzaj membrany	Stała przepuszczalności m ³ /m ² . d . MPa
PCW-10W	17,1
PCW-12W	11,6
PCW-14.V	5,65
PCW-9P	13,5
PCW-10P	10,5
PCW-11P	9.11

Tabela 18

Stała przepuszczalności membran z PCW o różnej grubości (dla membrany PCW-11P)

Grubość membren∨, mm	0,20	0,25	0,30	0,35
Stała przepuszczalności ^{x)} m ³ /m ² . d. MPa	4,15	11,6	10,5	9,65

x) Obliczono dla ciśnienia 0,2 MPa.

Tabela 19

Rodzaj membrany	Przepuszczalność cm/*	Stała przepuszczalności A . 10 ⁵ gmol H ₂ 0/cm ² . s . atm
PSf-15	25,0	12,9
PSf-17,5	10,0	5,15
PSf-20	3,25	1,67
PAN-17,5-0	21,8	11,2
PAN-20-0	15,5	7,96
PAN-22-0	10,5	5,41
PP0-9	17,8	9,15
PP0-10	16.0	8,22

Wyniki transportu wody przez membrany ultrafiltracyjne

Tabela 19 przedstawia dane przebuszczalności membran z PSF, PPO i PAN-Orlon uzyskane pod ciśnieniem O.3 MPa. Na tej podstawie obliczono wartości stałych przepuszczalności dla wody (A). Według Sourirajana [13] wartość (A) można traktować jako miarę ogólnej porowatości membran, ponieważ reprezentuje ona transport układu jednoskładnikowego, pozbawionego substancji rozpuszczonej. Podobnie jak dla membran z PAN-Anilana, OC i PCW przepuszczalność pozostałych membran maleje ze wzrostem stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym. Stwierdzono ponadto, że dla wszystkich badanych membran przepuszczalność wody jest odwrotnie proporcjonalna do powierzchni właściwej membran (tabele 12 i 19). Wniosek ten potwierdzają wyniki otrzymane przez Smoldersa i współpracowników [211].

5.5.3. Oznaczanie nisktórych parametrów struktury porowatej membran w oparciu o wyniki przepuszczalności wody

Wyniki przepuszczalności wody przez membrany ultrafiltracyjne mogę być wykorzystana do obliczenia średniego promienia porów, ich gęstości i grubości warstwy naskórkowaj.

Zakładając, że membrana stanowi wiązkę równoległych kapilar o przekroju kołowym, prostopadłym do powierzchni membrany, przepuszczalność wody przez membranę można określić wzorem Hagena-Poiseuille's [17, 69]:

$$D = \frac{n \chi r^4 \Delta P}{8 \eta d}, \qquad (95)$$

gdzie:

J - przepuszczalność wody przez membranę, m³/m², d

n – liczba porów przypadająca na jednostkę powierzchni membrany, 1/m²

r - promień porów, m

AP - różnica ciśnień po obu stronach membrany, Pa

η - lepkość wody, Pa.s

d - grubość membrany, m.

Definiując porowatość membrany (£) równaniem:

$$\mathcal{E} = n\pi r^2$$

oraz biorąc pod uwagę zależności (93) i (94) średni promień porów w membranie (r) oblicza się z wyrażenia:

$$\overline{r} = \left(\frac{\theta L_p \gamma d}{R}\right)^{1/2}$$
(97)

(96)

Z równania (96) można ponadto obliczyć gęstość porów (ilość porów przypadających na jednostkę powierzchni membrany).

Tabela 20 zawiera wartości średniego promienia porów membran z PAN-Anilana, PCW i OC oraz ich gęstości, przy czym grubość membran określono na podstawie zdjęć mikroskopowych (tab. 10), a porowatość z zawartości wody w membranie (tab. 9). Ze wzrostem stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym maleje średni promień porów, natomiast rośnie ich liczba przypadająca na jednostkę powierzchni membrany. Oznacza to, że membrany otrzymane z roztworów bardziej stężonych posiadają większą ilość porów ale o mniejszym promieniu. Zależności te potwierdzają zdjęcia przekrojów poprzecznych membran.

Rodzaj membrany	Średni promień porów nm	Gęstość porów 1/cm ²
PCW-10W	13,7	1.07 10^{15}
PCW-12W	12,9	1.11 10^{15}
PCW-14W	10,5	1.34 10^{15}
PCW-9P	10,8	1.80 10^{15}
PCW-10P	10,3	1.90 10^{15}
PCW-11P	10,1	1.86 10^{15}
PAN-15-A	8,08	3,80 10 ¹¹
PAN-17,5-A	7,53	4,32 10 ¹¹
PAN-20-A	6,42	5,40 10 ¹¹
PAN-P	6,03	6,35 10 ¹¹
0C-13	9,29	2,86 10 ¹¹
0C+15	9,01	2,95 10 ¹¹
0C-17	8,71	2,98 10 ¹¹

Niektóre parametry struktury porowatej membran z PCW, PAN-Anilana i octanu celulozy

Grubość warstwy naskórkowej obliczono przy użyciu równania Koseny-Carmana [211] opisującego przepływ płynów przez struktury porowate. W równaniu tym, wyprowadzonym dla modelu zakładającego ziarnistą strukturę warstwy naskórkowej, przyjmuje się różne gęstości upakowania kulistych ziaren polimeru, dla membran o różnej zwartości. Zależność między przepuszczalnością warstwy a jej grubością podaje równanie:

$$I = \frac{\epsilon^3}{5_7 S'} \frac{\Delta P}{\Delta x} = \frac{\epsilon}{5_7 S''} \Delta P \Delta x, \qquad (98)$$

gdzie:

The second s

J			- przepuszczalność wody przez membranę, m ³ /m ² .d
17			- lepkość wody, Pa.s
ΔΡ			- różnica ciśnień po obu stronach membrany, Pa
Δx			- grubość warstwy naskórkowej, m
S'	1	s"	- powierzchnia właściwa przypadająca na jednostkę objętości (S')
			i powierzchni membrany (S"), m ² /m ³ ; m ² /m ² .

Średni promień porów i grubość warstwy naskórkowej membran z PAN-Orlon, PSf i PPO obliczono wg równań (97) i (98) – wyniki zawiera tabela 21. W równaniu (98) przyjęto porowatość & = 0,36, którą przypisuje się luźnemu upakowaniu kulistych ziaren cząstek polimeru [211]. Wyniki przedstawione w tabeli 21 wskazują, że średni promień porów maleje a grubość warstwy naskórkowej rośnie ze wzrostem stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym. Powyższe stwierdzenie prowadzi do wniosku, że zmiana własności trans-

Rodzai membrany	Śrędni pros (nm) ob	Grubość warstwy naskórkowej	
	z objętości porów	z równania Po_seuille'a	(µm)
PSf-15	4,75	3,98	3,08
PSf-17,5	3,00	3,12	4,71
PS f-20	2,50	1,78	4,73
PAN-17,5-0	5,66	6,16	8,45
PAN-20-0	4,90	5,61	9,84
PAN-22-0	4,20	4,81	10,6
PP0-9	2,64	2,41	1,60
PP0~10	2,12	2,32	1,63

Niektóre parametry struktury porowatej membran ultrafiltracyjnych z PSf, PAN~Orlon i PPO

portowych membran otrzymanych z różniących się stężeniem roztworów błónotwórczych związana jest nie tylko z wielkością i dystrybucją porów ale i grubością warstwy naskórkowej.

W tabeli 21 przedstawiono dla porównania wartości średniego promienia porów obliczone z objętości porów oraz z równania Hagene-Poiseuille'a. Stwierdzono dobrą zgodność tych wartości. Wartości średniego promienia porów membran otrzymanych z różnych polimerów różnią się przy podobnym stężeniu roztworu błonotwórczego. Spostrzeżenie to potwierdzają zarówno badania struktury porowatej membran, jak i wyniki własności transportowych makrocząsteczek przedstawione w następnym rozdziale.

5.5.4. Wnioski

Transport wody przez membrany do ultrafiltracji jest zgodny z prawem Darcy'ego jedynie dla membran zwartych, tzn. otrzymanych ze stężonych roztworów błonotwórczych.

Dla membran otwartych zależność przepuszczalności wody od ciśnienia jest prostoliniowa w zakresie niskich ciśnień (ok. 0,2 MPa). Dla ciśnień wyższych występują odchylenia od prawa Darcy'ego na skutek ciśnieniowej kompresji makroporów występujących w strukturze tego rodzaju membran. Charakter zależności przepuszczalności wody od ciśnienia zależy również od rodzaju polimeru stosowanego do otrzymywania membran oraz jego masy cząsteczkowej.

5.6. Transport związków wielkocząsteczkowych przez membrany ultrafiltracyjne [IV, VI, XI]

Zastosowanie membran ultrafiltracyjnych jest często ograniczone trudnościami ich scharakteryzowania pod względem "ostrego" rozdziału cząstek o różnych masach cząsteczkowych, kształtach i rozmiarach. Dla celów praktycznych membrany ocenia się często za pomocą pojęcia granicznej rozdzielczości (ang. cut-off), które określa maksymalną masę cząsteczkową substancji zatrzymywanych przez membranę. Wartość ta jest zwykle oznaczana jako masa cząsteczkowa białek zatrzymywanych w 90%. Powyższa metoda jest odpowiednia jedynie w przypadku membran zatrzymujących jednorodne białka i nie jest reprezentatywna dla wielu innych zastosowań ultrafiltracji. Jednorodne białka są ponadto kosztowne i podatne na denaturację.

Celem badań przedstawionych w niniejszym rozdziale było określenie własności transportowych membran ultrafiltracyjnych z różnych polimerów w odniesieniu do makrocząsteczek różniących się kształtem i masą cząsteczkową.

5.6.1. Metodyka pomiarów własności transportowych oraz adsorpcji makrocząsteczek na polimerach membranotwórczych

Aparaturę do procesu ultrafiltracji roztworów makrocząsteczek opisano w rozdziale 5.5.1. Membrany przed pomiarami kondycjonowano przez przepuszczanie pod ciśnieniem wody destylowanej. Komorę pomiarową napełniano następnie badanym roztworem, który sprężano azotem. Po ustaleniu się warunków ciśnienia i temperatury mierzono czas odbioru 10% ultrafiltratu. Próby dotyczące wpływu ciśnienia na własności transportowe membran prowadzono w zakresie ciśnień 0.1-0,5 MPa. Szybkośc obrotów mieszadła magnetycznego dobrano w taki sposób, by układ pracował w warunkach przepływu burzliwego (31,4 rad/s). W otrzymanym ultrafiltracie oznaczano zawartość makrocząsteczek. Z wyników pomiarów czasu filtracji obliczano szybkość transportu a z analizy ultrafiltratu – doświadczalny stobień zatrzymania. Zmianę stężenia roztworu w czasie procesu pomijano.

Do określenia własności transportowych membran zastosowano rozpuszczalne w wodzie polimery różniące się kształtem cząsteczek i masą cząsteczkową, a mianowicie:

- białka,

- poli(glikole etylenowe) (PEG),
- dekstrany.

W większości eksperymentów stężenie PEG i dekstranów wynosiło 1 kg/m³ a białek 0,20 kg/m³. W badaniach obejmujących membrany z PSf, PPO i PAN-Orlon stężenie makrocząsteczek w ultrafiltracie określano stosując oznaczenie całkowitej zawartości węgla organicznego za pomocą aparatury Beckmann Total Carbon Analyzer, model 915. W drugiej serii badań (membrany PAN-Anilana, PCW i OC) zavistorć 15 w ultrafiltracie i roztworze testującym oznaczano wagowo przez sustine próbek w temp. 378 K, do stałej masy. Zawartość dekstranów oznaczano metodą miareczkową Bertranda [212], a białek kolorymetrycznie metodą Lowry'ego [213].

Badania adsorpcji makrocząsteczek na polimerach membranotworczych prowadzono stosując odsorbent w formie sproszkowanej. Otrzymywano go metodą wytrącania z 5%-owego roztworu polimeru w DMF za oomocą etanolu (PSf) i metanolu (PAN). Wytrącony polimer filtrowano, przemywano etanolem i wodą destylowaną oraz suszono w temp. 333 K pod próżnią. Do adsorpcji makrocząsteczek na PPO stosowano polimer w formie otrzymanej od producenta po kilkakrotnym przemyciu metanolem i wodą destylowaną oraz suszeniu pod próżnią. Powierzchnia właściwa (oznaczona metodą BET) przygotowanych tym sposobem preparatów wynosiła 50 ± 10 m²/g dla wszystkich trzech polimerów. ... badaniach zastosowano konwencjonalny sposób prowadzenia procesu adsorpcji, dodając sproszkowane polimery do roztworów makrocząsteczek. Otrzymaną zawiesinę wolno mieszano w naczyniu termostatowanym (temp. 298 K) orzez 24 h do osiągnięcia stężenia równowagowego. Zmiany stężenia roztworu przed i po adsorpcji określano oznaczając całkowitą zawartość węgla organicznego po usunięciu adsorbenta metodą filtracji i odwirowania.

5,6,2. Charakterystyka makrocząsteczek stosowanych do testowania membran

Tabela 22

Nazwa	Producent	= 1) =	₩ ¹⁾	Promień kłębka makrocząsteczek nm
PEG 1 0002)	Fluka	700	700	3.0
3 000	Fluka	3 300	3 300	5.6
4 000	Baker	3 700	3 700	5.8
6 000	Fluka	6 800	7 400	8.0
10 000	Fluka	11 000	11 400	9.8
15 000	Fluka	13 000	15 000	11.0
20 000	Baker	12 000	16 000	11,5
40 000	Serva	22 000	27 000	14,5
Dekstran T 10	Pharmacia	5 200	9 900	4,0
T 40	Pharmacia	27 300	44 P00	7,8
T 70	Pharmacia	56 000	61 000	10,4
60 - 90	BDH	63 000	69 000	11,0
150 - 200	ЗОН	57 000	180 000	18,0

Charakterystyka związków wielkocząsteczkowych używanych do testosowania membran z PSf, PAN-Orlon i PPO

cd. tabeli 22

Nazwa	Producent	M _n 1)	₩w ¹⁾	Promień kłębka makrocząsteczek nm
Lyzozym	BDH		14 000	$5,0-3,2^{3}$
Pepsyna	Sigma	-	35 000	Jack . Still a testi-
Albumina	Pierce	-	69 000	$11,0 - 6,4^{3}$
¶-Globulina	Sigma	er maades	160 000	$13,5 - 8,8^{3}$

¹⁾Dane otrzymane w laboratorium.

2) Dane podane przez producenta.

³⁾Średnice elipsoidalnego modelu cząsteczki.

Tabela 23

Nazwa	Producent	Nominalna masa czą- steczkowa	[?] d1/g		M.	Promień kłębka makroczą- steczki nm					
PEG-1500		1 500	0,070	1 600	2 980	1,21					
PEG-9000	Loeba-	9 000	0,398	9 030	10 870	3,85					
PEG-15000	Austria	15 000	0,520	12 900	13 590	4,74					
PEG-20000		20 000	0,680	18 400	17 730	5,84					
Dekstran-3		3 000	0,060	2 150	3 890	1,27					
Dekstran-20	Kutnowskie	20 000	0,130	17 450	32 150	3,30					
Dekstran-40	Zakłady	40 000	0,163	32 300	47 850	4,27					
Dekstran-80	Farmaceu-	80 000	0,220	73 000	104 200	6,34					
Dekstran-110	tyczne	110 000	0,248	100 500	114 700	7,34					
Owalbumina	POCH	42 000	-	-		5,0-3,91)					
Albumina /	Gliwice	69 000	-	-	-	11,0-6,41)					
¶-Globulina	- strategies	160 000	-	-		13,5-8,81)					

Charakterystyka związków wielkocząsteczkowych używanych do testowania membran z PAN-Anilana, PCW i OC

¹⁾Średnice elipsoidalnego modelu cząsteczki.

W tabelach 22 i 23 przedstawiono niektóre własności fizykochemiczne makrocząsteczek stosowanych do testowanie membran. Makrocząsteczki charakteryzowały się różną konfiguracją: poli(glikole etylenowe) są typowym polimerem łańcuchowym, dekstrany mają budowę łańcuchów rozgałęzionych, natomiast białka tworzą, dzięki usieciowaniu, sztywne struktury o kształcie zbliżonym do kuli lub elipsoidy. Dla PEG i dekstranów wyznaczono średnie masy cząsteczkowe: liczbową (\overline{M}_n) , wagową (\overline{M}_w) i lepkościową (\overline{M}_η) . \overline{M}_n wyznaczano metodą osmometrii membranowej, natomiast \overline{M}_w metodą rozpraszania światła, stosując wodę jako rozpuszczalnik. Graniczne liczby lepkościowe $[\eta]$ PEG i dekstranów oznaczano za pomocą wiskozymetru Ubbelodhego. Na tej podstawie obliczano wg wzoru Marka - Houwinka masę cząsteczkową (\overline{M}_η) , stosując wartości stałych podane w [214], [215]. Polidyspersyjne dekstrany (produkcji Pharmacia Co. - Szwecja) poddano dodatkowo analizie metodą chromatografii żelowej, stosując wzorce typu Sephadex. Na rysunkach 57-59 przedstawiono krzywe roz-kładu mas cząsteczkowych dekstranów o symbolach T-10, T-40 i T-70.



Rys. 57. Rozkład mas cząsteczkowych dekstranu T 10

Promienie kłębka makrocząsteczek (r.) PEG i dekstranów przedstawione w tabeli 22 są przytoczone z literatury [216, 217]. Należy stwierdzić dobrą zgodność wartości r.g. przedstawianych w literaturze przez różnych autorów [215-217] dla próbek PEG i dekstranów, pochodzących z różnych źródeł. Potwierdzeniem tego są wartości r.g. dla dekstranów T-10, T-40 i T-70, obliczone z równania Einsteina:

$$[\eta] = 2.5 (4/3 \pi \bar{r}_{0}^{3}) N/M_{\eta},$$
 (99)



Rys. 58, Rozkład mas cząsteczkowych dekstranu T 40

gdzie:

N - liczba Avogadro.

Stosując wartości [η] podane przez producenta [η] $_{T-10} = 18 \text{ cm}^3/\text{g}; [<math>\eta$] $_{T-40}$ = 41 cm $^3/\text{g}; [\eta$] $_{T-70} = 40 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz wartości M $_{\eta}$ obliczone ze wzoru Marka - Houwinka, wartości \overline{r} wynosiły: 3,05, 6,63 i 7.69 nm odpowiednio dla dekstranów T-10, T-40 i T-70. Wyniki są zbliżone do tych, które podaje literatura. Promienie kłębka makrocząsteczki PEG i dekstranów przedstawione w tabeli 23 obliczono z pomiarów lepkościowych i wyrażenia Einsteina (99). W przypadku białek (tab. 22 i 23) wykorzystano wartości mas cząsteczkowych oraz promienia makrocząsteczek podane w [218, 219].

Wyniki oznaczeń mas cząsteczkowych (tab. 22 i 23) wskazują, że PEG i dekstrany charakteryzują się znacznym rozrzutem mas cząsteczkowych, szczególnie makrocząsteczki o wyższych M. Białka i niskocząsteczkowe PEG mają



Rys. 59. Rozkład mas cząsteczkowych dekstranu T 70

niewielki rozrzut mas i nie wykazują większych różnic między wartościami średnich mas cząsteczkowych $(\overline{M}_n \ i \ \overline{M}_w)$. Należy zwrócić uwagę na różnice między wartościami promienia kłębka makrocząsteczek różnych polimerów o tej samej masie cząsteczkowej. Parametry powyższe mogą wywierać bowiem wpływ na charakterystykę transportu przez membrany ultrafiltracyjne.

5.6.3. Szybkość transportu makrocząsteczek

Szybkość transportu wodnych roztworów związków chemicznych przez membrany do ultrafiltracji charakteryzują przede wszystkim dwa parametry:

- szybkość filtracji J_s,
- przepuszczalność względna α.

Szybkość filtracji określana jest objętością roztworu przechodzącego przez jednostkę powierzchni membrany w jednostce czasu i wyrażana najczęściej w m^3/m^2 .d. Podobnie jak przepuszczalność membrany (w odniesieniu do wody), szybkość filtracji jest funkcją różnicy ciśnień po obu stronach membrany:

$$J_{s} = L_{p}^{s} \Delta P, \qquad (100)$$

odzie:

Lo - stała przepuszczalności membrany w odniesieniu do roztworu.

Przepuszczalność względna jest definiowana jako stosunek stałych przepuszczalności roztworu i wody przez membranę:

$$\alpha = L_p^{S}/L_p \tag{101}$$

Zatem przepuszczalność wzolędna określa wpływ substancji rozpuszczonej na szybkość transportu roztworów wodnych przez membrany. Jeżeli przepuszczalność wzolędna równa się jedności, to szybkość transportu nie zależy od obecności substancji rozpuszczonej, a gdy jest mniejsza od jedności, oznacza to, że obecność substancji rozpuszczonej zmniejsza szybkość filtracji.

Badania szybkości transportu roztworów związków wielkocząsteczkowych prowadzono dla membran z wszystkich badanych polimerów, w stałych warunkach procesu ultrafiltracji: ciśnienie 0,3 MPa, temp. 298 K, stężenie roztworów PEG i dekstranów 1 kg/m³, zaś białek 0,2 kg/m³. W przypadku membrany PAN-P określono ponadto wpływ grubości wylewanej błony na szybkość transportu makrocząsteczek oraz wpływ ciśnienia i stężenia roztworów PEG na szybkość filtracji i przepuszczalność względną. Tę ostatnią obliczono wg wzoru (101), stosując wartości L_p przedstawione w rozdziale 5.5.2. Tabele 24-27 zawierają wartości J $_{\rm s}$ i lpha roztworów polimerów względem badanych membran w stałych warunkach procesu ultrafiltracji. Zarówno J_e jak i 🕫 maleją ze zmniejszeniem porowatości membran (zwiększeniem stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym), co wiąże się ze zmianą ich selektyw~ ności. Dla określonej makrocząsteczki szybkość filtracji i przepuszczalność względna maleją ze wzrostem masy cząsteczkowej, gdyż równocześnie zwiększa się promień makrocząsteczki oraz zdolność do adsorpcji na powierzchni membrany.

Rysunek 60 przedstawia zmiany wartości i ot membrany PAN-P w zależności od ciśnienia, oznaczone dla roztworów PEG oraz roztworów białek, różniących się M. Oba parametry rosną z ciśnieniem, przy czym większe wartości uzyskuje się dla roztworów o mniejszej wartości M. Szybkości filtracji roztworów białek wykazują odchylenia od linii prostej w kierunku mniejszych wartości, natomiast szybkości filtracji roztworów PEG – w kierunku większych wartości (rys. 60a). Nie jest to zgodne z modelem trans-



Rys. 60. Wpływ ciśnienia na azybkość transportu roztworów makrocząsteczek przez membranę PAN-P (temp. 298 K, stężenie 1 kg/m³ PEG i 0,2 kg/m³ białka, grubość membrany 0,25 mm)

azybkość filtracji: X - PEG 1500, Δ -PEG 9000, ο -PEG 15000, □ - PEG 20000, • -owelbumine, Δ -albumina, b) przepuszczelność względna: X - PEG 1500, Δ -PEG 9000, ο -PEG 15000, □ -PEG 20000

	PAN-	15-A	PAN-17,5-A		PAN-20-A		PAN-P	
Polimer	J _s m ³ /m ² d	σε	J _s m ³ /m ² d	œ	J ₈ m ³ /m ² d	or	J ₈ m ³ /m ² d	æ
PEG-1500	2,34	0,929	1,75	0,778	1,16	0,921	0,955	0,684
PEG-9000	2,21	0,877	1,51	0,671	1,14	0,905	0,915	0,656
PEG-15000	2,17	0,861	1,40	0,622	1,11	0,881	0,892	0,639
PEG-20000	2,17	0,864	1,40	0,622	1,10	0,873	0,885	0,634
Dekstran-3 ¹⁾	2,51	0,747	1,98	0,660	1,04	0,619	1,15	0,618
Dekstran-20	2,47	0,735	1,94	0,647	1,01	0,601	1,10	0,591
Dekstran-40	2,45	0,729	1,90	0,633	1,00	0,595	1,08	0,581
Dekstran-80	2,41	0,717	1,89	0,630	0,94	0,559	1,06	0,570
Dekstran-110	2,38	0,708	1,85	0,617	0,86	0,512	1,06	0,570
Owalbumina ²⁾	2,48	0,984	1,84	0,812	1,24 1,04	0,984	1,14	0,817
Albumina ²⁾	2,28	0,904	1,44	0,640		0,825	0,98	0,706

Szybkość filtracji (J_s) oraz przepuszczalność względna (α) membran z PAN-Anilana w stosunku do roztworów makrocząsteczek (ciśnienie O,3 MPa, temp. 298 K, grubość wylanej błony O,20 mm, stężenie roztworu 1 kg/m³)

1) Pomiary wykonano pod ciśnieniem 0,4 MPa.

2) Stężenie roztworu: 0,2 kg/m³.

Tabela 25

Szybkość filtracji (J₈) oraz przepuszczalność względna (₃) membran z octanu celulozy w stosunku do roztworów makrocząsteczek (ciśnienie 0,3 MPe, temp. 298 K, grubość wylanej membrany 0,2 mm, stężenie roztworu – i kg/m³ dla PEG i dekstranów oraz 0,2 kg/m³ dla białek)

	00-1	.3	0C-:	15	0C-17		
Polimer	J ₈ m ³ /m ² d a		J _s m ³ /m ² d	J _s n ³ /m ² d ∝		œ	
PEG-1500	5,35	0,962	4,24	0,995	2,54	0,927	
PEG-9000	4,04	0,727	3,91	0,918	2,13	0,777	
PEG-15000	3,93	0,707	3,59	0,843	2,07	0,755	
PEG-20000	3,66	0,658	3,44	0,808	1,87	0,682	
Dekstran-3	4,91	0,883	3,34	0,784	1,13	0,412	
Dekstran-20	2,57	0,462	2,34	0,549	1,01	0,369	
Dekstran-40	2,41	0,433	2,06	0,484	0,866	0,316	
Dekstran-80	1,49	0,268	1,40	0,329	0,758	0,277	
Dekstran-110	1,24	0,223	1,20	0,282	0,715	0,261	
Owalbumina	3,55	0,638	2,07	0,486	2,05	0,748	
Albumina	3,45	0,621	1,97	0,462	1,85	0,675	
ଙ୍ଗ-globulina	1,50	0,270	1,01	0,237	0,975	0,356	

Szybkość filtracji oraz przepuszczalność względna roztworów białek przez membrany z PCW (ciśnienie 0,2 MPa, temp. 298 K, stężenie roztworu 0,2 kg/ m³, grubość membrany 0,25 mm)

Dedand	Owalbur	nina	Album	ina	g-Globulina		
Rodzaj membrany	J _s m ³ /m ² d	at	J _s m ³ /m ² d	or.	J _s m ³ /m ² d	æ	
PCW-10W	1,23	0,360	1,21	0,354	0,536	0,156	
PCW-12W	0,750	0,323	0,925	0,399	0,490	0,211	
PCW-14W	0,655	0,588	0,755	0,668	0,435	0,385	
PCW-9P	1,02	0,378	1,20	0,444	0,480	0,178	
PCW-10P	0,975	0,464	0,965	0,460	0,440	0,210	
PCW-11P	0,870	0,477	0,765	0,420	0,365	0,200	

portu masy przez membrany ultrafiltracyjne, opartym na zjawisku polaryzacji stężeniowej. Przyczyną odchylenia szybkości filtracji roztworów PEG od prostoliniowości (liniowa zależność szybkości filtracji od ciśnienia wynika z równania 100) oraz wzrostu o z ciśnieniem może być odkształcenie łańcuchowych polieterów w chwili wejścia do porów membrany, spowodowane siłami ścinającymi, występującymi przy wyższych ciśnieniach. Natomiast odchylenia w kierunku mniejszych wartości J_g w przypadku biełek są wywołane zjawiskiem polaryzacji stężeniowej, powodującym zwiększenie stężenia makrocząsteczek w warstwie roztworu przylegającej bezpośrednio do membrany.

Na rysunku 61 przedstawiono zależność szybkości filtracji od ciśnienia dla membran z PCW: roztworów owalbuminy (rys. 61a) oraz albuminy i g-globuliny (rys. 61b). Szybkość filtracji rośnie do ciśnienia 0,2 MPa a następnie ustala się. Przebieg krzywych szybkości transportu roztworów makrocząsteczek przez membrany z PCW jest zgodny z modelem polaryzacji w procesie ultrafiltracji [6]. Dla danego ciśnienie ustala się równowaga między szybkością transportu konwekcyjnego substancji rozpuszczonej w kierunku membrany a szybkością dyfuzji w kierunku przeciwnym. Na powierzchni membrany tworzy się wówczas polaryzacyjna warstwa makrocząsteczek o określonej grubości i stężeniu. Jeżeli ciśnienie ultrafiltracji wzrośnie, szybkość transportu konwekcyjnego w kierunku membrany będzie większa miż szybkość dyfuzji wstecznej. Różnica ta spowoduje wzrost stężenia substancji rozpuszczonej w warstwie polaryzacyjnej oraz jej grubości, zwiększając tym samym opór hydrauliczny do tego stopnia, że mimo dalszego wzrostu ciśnienia szybkość filtracji nie ulegnie zmianie. Maksymalną szybkość filtracji osiąga się wtedy, gdy warstwa polaryzacyjna na powierzchni membrany ma. postać żelu 6].

- 138 -

	PSf-15	PSf-17,5	PSf-20	PAN-17,5-0	PAN-20-0	PAN-22-0	PP0-09	PP0-10
Polimer	J	J	J.,	J	J	Js	J	J
10444	$m^3/m^2 d$	$m^3/m^2 d$	m^3/m^2 d	$m^3/m^2 d$				
PEG-1000	-	2,71	0,576		-	2,28	-	3,34
PEG-3000	1 N	2,35	0,504	-			-	-
PEG-4000		-	-	-		1,68	-	2,50
PEG-6000	-	1,80	0,360	-		1.	-	-
PEG-10000	2,83	1,30	0,288	-	-	1,39	3,82	1,82
PEG~15000		-	-	-		1,03	2,88	1,46
PEG-20000	2,71	0,840	0,192	3,48	2,23	0,912	1,75	1,20
PEG-40000	2,62	1.000	-		1 2.	0,840	1,222	1,13
Dekstran T10	-	1,66	0,432	-	-	2,23	-	2,59
Dekstran T40	3,34	1,10	0,384	3,26	2,30	1,85	3,89	1,94
Dekstran T70	2,90	0,984	0,360	2,93	1,80	0,792	2,83	1,54
Dekstran 60-90	2,78	0,840	0,312	-	-	-	-	-
Dekstran 150-200	1,70	0,624	0,240	1,90	0,624	0,384	2,18	1,27
Lyzozym	3,31	1,97	0,312	2,35	1,49	0,648	2,95	2,11
Pepsyna	2,50	1,46	0,288	-	-	0,480	2,28	1,90
Albumina	1,46	1,08	0,288	1,22	0,504	0,192	1,68	1,78
g-globulina	0,792	0,528	0,240	0,96	0,384	0,100	1,27	1,85

Szybkość filtracji (J_S) membran z PSf, PAN-Orlon i PPO (ciśnienie 0,3 MPa, temp. 298 K, grubość wylanej błony 0.2 mm, stężenie roztworu 1 kg/m³ dla PEG i dekstranów oraz 0,2 kg/m³ dla białek)

- 139



Rys. 61. Wpływ ciśnienia na szybkość transportu roztworów białek przez membrany z PCW (temp. 298 K. stężenie roztworu 0,2 kg/m³, grubość membrany 0,25 mm)

a) owalbumina, b) albumina i 3-globulina

- 140 -

- 141 -



Rys. 62. Wpływ ciśnienia na zależność przepuszczalności względnej membrany PAN-P w stosunku do roztworów PEG od promienia k≵ębka makrocząsteczek (rg) (temp. 298 K, stężenie roztworu 1 kg/m³, grubość membrany 0,25 mm): X-PEG 1500, ∆-PEG 9000,0 -PEG 15000, □ -PEG 20000

Rysunek 62 przedstawia wpływ ciśnienia na przebieg zależności przepuszczalności względnej od średniego promienia kłębka makrocząsteczki PEG (r) dla membrany PAN-P. Wartość σ wyraźnie zależy od r_g, a w przypadku PEG o określonej masie cząsteczkowej rośnie ze wzrostem ciśnienia. Wartości r PEG o różnych M są jednak mniejsze niż średni promień porów membrany (ok. 6 nm), więc uzyskane zależności są związane z odkaztałceniem makrocząsteczki PEG pod wpływem ciśnienia ultrafiltracji, w chwili wejścia do porów membrany. Zmniejszenie wartości σ z powiększeniem r_g, przy stałym ciśnieniu, może być interpretowane jako wynik zatykania porów oraz adsorpcji większych cząsteczek PEG na powierzchni membrany.

Rysunek 63 przedstawia wpływ stężenia roztworów PEG różniących się masę cząsteczkową na J_s 1 α . Obserwowany spadek obu tych wielkości w miarę wzrostu stężenia jest spowodowany wzrostem stężenia PEG w worstwie polaryzacyjnej roztworu, przylegającej do powierzchni membrany, co utrudnia dostęp rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej do porów.

Grubość wylanej błony a tym samym grubość rzeczywista membrany również wywiera istotny wpływ na szybkość transportu roztworów makrocząsteczek. Stwierdzono jednoznacznie, że szybkość filtracji maleje z powiększeniem grubości membran (tabela 28), co jest spowodowane większym oporem hydraulicznym stawianym przepływającej cieczy przez membranę. Przepuszczalność względna praktycznie nie zależy od grubości membrany, na jej wartość bo-



- 142 -

Rys. 63. Wpływ stężenia roztworów PEG o różnej masie cząsteczkowej na szybkość filtracji (J_g) i przepuszczalność względnę membrany PAN-P (temp. 298 K, ciśnienie 0,3 MPa, grubość membrany 0,25 mm) X -PEG 1500, Δ-PEG 9000, 0-PEG 15000, □-PEG 20000

wiem wywierają wpływ przede wszystkim: ciśnienie ultrafiltracji, stężenie roztworu i rodzaj membrany.

5.6.4. Własności rozdzielcze membran

Selektywność membran ultrafiltracyjnych określa się zwykle oznaczając doświadczalny stopień zatrzymania R_:

$$R_{o} = 1 - C_{f}/C_{o}, \qquad (102)$$

gdzie:

C, - stężenie substancji w ultrafiltracie,

C_p - początkowe stężenie roztworu.

W procesach membranowych, dzięki zjawisku polaryzacji stężeniowej, stężenie roztworu przy powierzchni membrany (C_m) jest większe niż średnie stężenie roztworu. Zatem rzeczywisty stopień zatrzymania R wynosi:

R = 1 - C_f/C_m

(103)

1 2 4 1 2	d = 0	,1 mm	d = 0,15 mm		d = 0	d = 0,25 mm		d = 0,3 mm		35 mm
Polimer	J _s m ³ /m ² d	00	J _s m ³ /m ² d	œ	J _s m ³ /m ² d	œ	J _s m ³ /m ² d	æ	J _s m ³ /m ² d	œ
PEG-1500	1,53	0,920	1,10	0,705	0,86	0,763	0.72	0,764	0,64	0.817
PEG-9000	1,31	0,788	1,06	0,679	0,76	0,674	0,72	0,764	0,62	0,801
PEG-15000	1,18	0,710	0,98	0,631	0,79	0,674	0,72	0,674	0,61	0,778
PEG-20000	1,14	0,686	0,91	0,581	0,75	0,516	0,70	0,742	0,60	0,769
Dekstran-3	-	-	1,31	0,839	0,97	0,858	0,79	0,835	-	
Dekstran-20		-	1,29	0,827	0,97	0,858	0,78	0,826	-	-
Dekstran-40	-	-	1,18	0,756	0,90	0,802	0,74	0,785	-	
Dekstran-80	-	-	1,08	0,692	0,83	0,741	0,71	0,747		
Dekstran-110		-	0,92	0,588	0,78	0,694	0,67	0,706	19-0-2	-
Owalbumina ^{x)}	1,29	0,776	1,09	0,699	0,99	0,876	0,75	0,794	0,68	0,870
Albumina ^{x)}	1,02	0,614	0,96	0,617	0,89	0,795	0,68	0,716	0,68	0,877

Wpływ grubości wylanej błony (d) na wartości J_s i o membrany PAN-P w stosunku do roztworów polimerów (ciśnienie 0,3 MPa, temp. 298 K, stężenie roztworu 1 kg/m³)

x)_{Stężenie} roztworu 0,2 kg/m³.

- 143 -
Colton i współpracownicy [220] przedstawili matematyczne ujęcie zjawiska polaryzacji stężeniowej w procesie ultrafiltracji prowadzonym w układzie statycznym z mieszaniem a ich model został obecnie powszechnie przyjęty do opisu tego zjawiska [221], [222]. Podstawowym założeniem modelu jest przyjęcie, że transport substancji rozpuszczonej w kierunku membrany ma charakter konwekcyjny, podczas gdy w kierunku odwrotnym – dyfuzyjny. Szybkość filtracji J_e w procesie ultrafiltracji można na podstawie omawianego modelu wyrazić równaniem:

 $J_{g} = k \ln \frac{C_{g} - C_{f}}{C_{p} - C_{f}}$ (104)

gdzie:

k - współczynnik wnikania masy do warstwy polaryzacyjnej, m/s.

W procesie ultrafiltracji, przebiegającym w układzie statycznym z mieszaniem, współczynnik wnikania masy k można obliczyć ze wzoru:

$$k = 0.443(0/r) \left(\frac{\sqrt{2}}{D}\right)^{0.333} \left(\frac{\omega_{r}^{2}}{\sqrt{2}}\right)^{0.746}.$$
 (105)

gdzie:

D - współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonej, m²/s

r - promień powierzchni czynnej membrany, m

v – lepkość kinematyczna roztworu, m²/s

ω - prędkość obrotów mieszadła, rad/s.

Na podstawie równań (102), (103) i (104) można wyprowadzić zależność między rzeczywistym i doświadczelnym stopniem zatrzymania:

$$\frac{R}{1-R} = \frac{R_0}{1-R_0} \exp J_g/k$$
 (106)

Zatem znając doświadczalny stopień zatrzymania oraz szybkość filtracji i współczynnik wnikania masy można obliczyć rzeczywisty stopień zatrzymania substancji rozpuszczonej.

W pierwszym etapie badań określono doświadczalny stopień zatrzymania PEG, dekstranów i białek pod stałym ciśnieniem wynoszącym 0,3 MPa. Wyniki pozwoliły na określenie wpływu kształtu makrocząsteczek i ich masy cząsteczkowej na własności transportowe membran. Wyniki badań ilustrują rysunki 64-69. Krzywe granicznej rozdzielczości są przesunięte w kierunku mniejszych wartości mas cząsteczkowych makrocząsteczek, dla membran o mniejszych wielkościach porów. Przesunięcie tych krzywych zależy również od rodzaju polimeru zastosowanego do wytwarzania membran.

Membrany z PAN, PSf, OC i PPO o różnej porowatości zatrzymują w różnym stopniu PEG i dekstrany. Jedynie biełka (M = 14000-160000) są zatrzymywane całkowicie przez wszystkie membrany. Zatem stopień zatrzymania makro-





Rys. 64. Doświadczalny stopień zatrzymania różnych makrocząsteczek przez membrany z polisulfonu (temp. 298 K, ciśnienie 0,3 MPa, stężenia 1 kg/m³ PEG i dekstranu i 0,2 kg/m³ białka)



Rys. 65. Doświadczelny stopień zatrzymania różnych makroczęsteczek przez membrany z PAN-Orlon (temp. 298 K, ciśnienie 0,3 MPa, stężenie 1 kg/m³ PEG i dekstranu 1 0,2 kg/m³ białka)

antišjierem entruden nas anatterinament manifesterinja, die semerat a milijierem entruden nas anatterinament materialisti fret Artyreini laisty riskis en rennaja milimera alataramenent in symmetrastis beskras, meneraty o ren, dif. et i mit a riskaj paramitiski peiremenja e i mina anterina me i milimera alataramenent biskis () - i 1000-ilimeto as merrangen atterina



Rys. 66. Doświadczalny stopień zatrzymania różnych makrocząstaczek przez membrany z PPO (temp. 298 K, ciśnienie 0,3 MPa, stężenie 1 kg/m³ PEG i dekstranu i 0,2 kg/m³ białka)

- 147 -





R**ye.** 67. Doświadczalny etopień zatrzymania różnych makroczęsteczek przez membrany z PAN-Anilana (temp. 298 K, ciśnienie 0,3 MPa, stężenie 1 kg/m³ PEG i deketranu i 0,2 kg/m³ białka)



Rys. 58. Doświadczalny stopień zatrzymania różnych makroczęsteczek przez membrany z octanu celulozy (temp. 298 K. ciśnienie 0,3 MPa, stężenie 1 kg/m³ PEG i dekstranu i 0,2 kg/m³ białka)



Rys. 69. Doświadczalny stopień zatrzymania białek przez membrany z PCW (temp. 29B K, ciśnienie 0,2 MPa, stężenie 0,2 kg/m³) a) PCW-Orgvil, b) PCW-Tarnwinyl

cząsteczki o danej masie cząsteczkowej zależy od porowatości membrany: membrany bardziej zwarte charakteryzują się większym stopniem zatrzymania. Stopień zatrzymania makrocząsteczek o zbliżonej masie cząsteczkowej przez określoną membranę jest różny i maleje w kolejności:

białka > dekstrany > PEG.

Jak wynika z porównania np. stopnia zatrzymania PEG i dekstranu o masie częsteczkowej 20000, dekstran jest lepiej zatrzymywany mimo mniejszego promienia kłębka makroczęsteczki. Wartości granicznej liczby lepkościowej $[\eta]$ (tabele 22 i 23) wskazują, że hydratacja makroczęsteczek PEG jest większa niż dekstranów. Można więc założyć, że liniowe polietery sę bardziej giętkie niż rozgałęzione łańcuchy dekstranów, łatwiej ulegają odkształceniu i w zwięzku z tym łatwiej przechodzę przez membranę.

Membrany z PCW nie zatrzymują PEG i dekstranów o masie cząsteczkowej mniejszej od 100000 i dlatego badania dla tych membran ograniczono do oznaczenia zależności doświadczalnego stopnia zatrzymania biażek od ich masy cząsteczkowej (rys. 69). Zakżadając, że graniczna rozdzielczość odpowiada masie cząsteczkowej biażka zatrzymywanego w 80% przez daną membranę, z rys. 69 można odczytać wartości tego parametru dla poszczególnych membren: PCW-14W ok. 40000, PCW-12W ok. 50000, PCW-10W ok. 60000, PCW-11P ok. 45000, PCW-10P ok. 85000 i PCW-9P ok. 120000.

Różnice w stopniu zatrzymania różnych makrocząsteczek o jednakowej średniej masie cząsteczkowej są spowodowane kilkoma przyczynami. Pierwszą z nich są różnice w rozkładzie mas cząsteczkowych. Masy częsteczkowe białek są zawarte w bardzo wąskim zakresie, w przeciwieństwie do dekstranów i PEG IV (tabela 22 i 23), zawierających niskocząsteczkowa frakcje przechodzące przez membranę. Drugą przyczyną jest wpływ sił ścinających na kaztałt makrocząsteczki, Rozdzielanie substancji rozpuszczonych w procesie ultrafiltracji ma miejace w warunkach występowania znacznego gradientu prędkości roztworu nad powierzchnią membrany i wewnątrz porów, Powoduje to powstawanie w pobliżu porów membrany sił ścinających, które odkształcają makrocząsteczki. PEG i dekstran będzie łatwiej ulegał odkształceniom niż fizycznie usieciowane białka globularne. Przyczyną trzecią mogą być różnice adsorpcji makrocząsteczek na powierzchni membrany i wewnątrz porów. Dla potwierdzenia tego przypuszczenia przeprowadzono badania adsorpcji makrocząsteczek na polimerach membranotwórczych. Izotermy adsorpcji wybranych poli(glikoli etylenowych), dekstranów i białek na sproszkowanych PSf, PAN-Orlon i PPO przedstawiono na rys. 70. Otrzymane krzywe wykazują kształt zbliżony do izotermy Langmuira (rys. 71), ponieważ zależność funkcji C/a = f(c) i 1/a = f(1/c) mają przebieg liniowy (gdzie: c – stężenie równowagowe adsorbatu, a – ilość substancji zaadsorbowanej). Wyniki wykazały, że ilość rozpuszczalnych w wodzie makrocząsteczek zaadsorbowanych na polimerach membranotwórczych rośnie w kolejności:

globularne białka > PEG > dekstran

~ 151 -



Rys. 70. Izotermy adsorpcji makrocząsteczek na polimerach membranotwórczych

- 152 -





o _albumina, X~PEG 20000,∆-dekstran T 70



Rys. 72. Zależność maksymalnej ilości substancji zaadsorbowanej na polimerach membranotwórczych od masy cząsteczkowej

Ilość substancji zaadserbowanej rośnie również ze wzrostem masy częsteczkowej makrocząsteczki dla wszystkich badanych adsorbentów (rys. 72). Spostrzeżenie to zostało zaobserwowane również dla innych układów makrocząsteczka - polimer [223], [224].

W drugim etapie badań określono wpływ ciśnienia na własności transportowe PEG przez membranę PAN-P. Tabela 29 przedstawia zmiany doświadczalnego i rzeczywistego stopnia zatrzymania w zależności od ciśnienia, w zakresie 0,1-0,5 MPa. Wartości R obliczono ze wzoru (106) a wartości k z równania (105). Wykorzystano przy tym opublikowane w literaturze [225] [226] współczynniki dyfuzji PEG (D), a lepkość kinematyczną V roztworów PEG o stężeniu 0-1 kg/m³ oznaczono za pomocą lepkościomierza Ubbelohdego.

- 154 -

Tabala 29

Ciśnienie MPa	Szybkość filtracji J 10 ⁶ m/s	Doświadczalny stopień za- trzymania R _o , %	J _s /k	Rzeczywisty atopień za- trzymania R, %
		PEG-1500	and set	
0,1	2,66	36,5	0,0164	36,9
0,2	5,61	34.4	0,0346	35,2
0,3	9,05	27.0	0,0559	28,1
0,5	16,8	19,8	0,104	21,5
Porter & Page 3	man and	PEG-9000	and Name	a subject sta-
0,1	2,60	88.0	0,0351	88,4
0,2	5,44	87.0	0,0734	87,8
0,3	8,85	81,1	0,119	82,89
0,5	15,6	58,0	0,211	63,1
source and a		PEG-15000		
0,1	2,43	93,0	0,0370	93,3
0,2	5,21	89,5	0,0793	90,2
0,3	8,65	84,5	0,132	86,1
0,5	14,9	62,5	0,227	67,6
		PEG-20000		
0,1	2,32	97,6	0,0405	97,7
0,2	4,95	92,2	0,0864	92,6
0,3	8,45	91,4	0,147	92,3
0,5	14,3	67,0	0,250	72,2

Wpływ ciśnienia na własności transportowa PEG przez membranę PAN-P (stężenie 1 kg/m³, temp. 298 K, grubość wylanej błony 0,25 mm)

Tabela 30

Charakterystyka wodnych roztworów PEG

Typ PEG	Współczynnik dyfuzji D . 10 ⁸ m ² /s	Lepkość kinematyczna N. 10 ⁶ m ² /s	Współczynnik wnikanie masy k . 10 ⁵ m/s
PEG-1500	2,45	0,90	16,2
PEG-9000	0,814	1,01	7,41
PEG-15000	0,683	1,01	6,57
PEG-20000	0,559	1,02	5,73

of a maximum and a second as the law of the second se



Rys. 73. Stopień zatrzymania makroczęsteczek w zależności od promienia ich częsteczki dla membran z PSF, PAN i PPO

Wartości D, ϑ i k PEG zawiera tabela 30. Rzeczywisty stopień zatrzymania jest nieznacznie większy od doświadczalnego, co wskazuje, że stężenie PEG w warstwie polaryzacyjnej nie różni się zasadniczo od średniego stężenia całego roztworu. Wpływa na to zarówno mieszanie roztworu nad powierzchnią membrany, jak i niewielkie stężenie roztworu poddawanege ultrafiltracji. Wniosek powyższy potwierdzają wyniki badań wpływu ciśnienia na przepuszczalność względną membrany. Wartości doświadczalnego i rzeczywistego stopnia zatrzymania PEG maleją ze wzrostem ciśnienia w stopniu zależnym od M. Podobne zależności otrzymano również dla białak i dekstranów. Należy sądzić, że zjawisko to jest spowodowane większym stopniem odkształcenia makroczęsteczek zachodzęcege przy wyższych ciśnieniach.

Na rysunku 73 przedstawiono zależność między stopniem zatrzymania, promieniem kłębka makrocząsteczki i średnim promieniem porów membran z PSf, PAN-Orlon i PPO. Stopień zatrzymania makrocząsteczek o różnych masach cząsteczkowych dla membran o określonej wielkości porów przedstawiony został w funkcji wielkości promienia kłębka makrocząsteczki. Krzywe dla poszczególnych rodzajów makrocząsteczek nie są wyraźnie rozdzielone, w przaciwieństwie do typowych krzywych granicznej rozdzielczości (rysunki 64-69). Odnosi się to szczególnie do PEG i dekstranów, dla których wartości stopnie zatrzymania leżą praktycznie na tej samej krzywej dla danej membrany. Białka natomiast wykazują wyższe wartości stopnia zatrzymania przy porównywalnym do PEG i dekstranów promieniu kłębka makrocząsteczki: Przyczyną jest zapewne najwyższe zdolność adserpcyjna białek oraz ich sztywna struktura cząsteczek.

5.6.5. Wnioski

Przepuszczalność względna i szybkość transportu roztworów makrocząsteczek przez membrany ultrafiltracyjne zależą od zwartości membrany, masy cząsteczkowej polimeru, stężenia oraz ciśnienia procesu ultrafiltracji. Szybkość filtracji zależna jest dodatkowo od grubości membrany.

Wszystkie badane membrany zatrzymują całkowicie białka, których masa cząsteczkowa przekracza 40000, podczas gdy PEG i dekstrany są zatrzymywane w stopniu zależnym od porowatości membrany i masy cząsteczkowej. Stopień zatrzymania makrocząsteczek o zbliżonej masie cząsteczkowej zależy od konfiguracji cząsteczki i maleje w kolejności:

białka > dekstrany > PEG

Przyczyny tego zjawiska mogą być następujące:

- polimolekularność polimerów liniowych,
- odkształcenia makrocząsteczek w chwili wejścia do porów membrany,
- adsorpcja makrocząsteczek na powierzchni membrany.

Doświadczalny i rzeczywisty stopień zatrzymania makrocząsteczek maleje ze wzrostem ciśnienia ultrafiltracji ze względu na większy stopień odkształcenia makroczęsteczek, występujący pod wyższym ciśnieniem.

5.7. <u>Przykłady zastosowania badanych membran w procesie ultrafiltracji</u> układów ciekłych

W rozdziałe przedstawiono możliwości praktycznego wykorzystania badanych membran w dwóch najważniejszych kierunkach:

- frakcjonowania substancji z roztworów wg mas cząsteczkowych,
- usuwania (zatężania) makrocząsteczek i substancji o koloidalnym stopniu dyspersji.

Do badań wybrano ścieki emulsyjne i komunalne oraz odpadowe ługi posiarczynowe i ścieki z mycia celulozy pochodzące z przemysłu celulozowego.

5,7,1. Aparatura do ultrafiltracji

Frakcjonowanie i zatężanie ługów posiarczynowych oraz oczyszczanie ścieków z mycia celulozy prowadzono w aparaturze, której schemat przedstawiono na rys. 74. Zasadniczą jej część stanowi wielkolaboratoryjny mo-



Rys. 74. Schemat instalacji badawczej do prowadzenia procesu ultrafiltracji ługów posiarczynowych i ścieków z mycia masy celulozowej

1 – pobór cieczy, 2 – pompa zasilająca, 3 – bufor ciśnieniowy, 4 – zawór redukcyjny, 5 – moduł DDS, 6 – manometr, 7 – odprowadzenie koncentratu, 8 – odprowadzenie ultrafiltratu, 9 – zawór zaporowy, 10 – zbiornik, 11 – przewód bocznikujący

duł membranowy opracowany przez firmę De Danske Sukkerfabrikker (DDS). Model DDS jest oryginalnym rozwiązaniem konstrukcji płytowo-ramowej z łatwymi do wymiany membranami płaskimi. Między odpowiednio profilowanymi



Rys. 75. Schemat aparatury do prowadzenia procesu ultrafiltracji ścieków emulsyjnych i komunalnych 1 – zbiornik, 2 – wymiennik ciepła, 3 – pompa, 4 – przewód ssący, 5 – przewód tłoczny, 6 – przewód bocznikujący, 7 – moduł ultrafiltracyjny, 8 – odprowadzenie ultrefiltratu, 9 – zawór bezpieczeństwa, 10 – zawory, 11 – manometr, 12 – termometr

płytami i ramami z tworzywa sztucznego umocowane są membrany. Elementy te składają się na sekcje sprasowane razem za pomocą bolca centrującego i systemu hydraulicznego. Przepływ zatężanej cieczy następuje promieniowo wąskimi kanałami (0,3-0,5 mm) nad membranami w kolejnych sekcjach. Po przejściu przez membrany filtrat odprowadzany jest na zewnątrz, oddzielnie z każdej płyty. Maksymalna powierzchnia membran w module wynosi 0,36 m². Można wykorzystywać również mniejszą powierzchnię, ponieważ poszczególne sekcje są łatwo wyłączane z eksploatacji.

Ultrafiltrację ścieków komunelnych i emulsyjnych prowadzono w aparaturze wyposażonej w membrany w kształcie rury. Zasadniczą częścią zestawu (rys. 75) są dwa jednakowe elementy modułu rurowego pracujące równolegle. Membrana w kształcie rury, po nawinięciu materiału dystansującego, zostaje wsunięta do rury nośnej modułu. Pompa wirowa (typ S-12R, wydajność 1,2 m³/h) pobiera ścieki ze zbiornika 20 dm³ wyposażonego w chłodnicę dla utrzymania stałej temperatury i podaje je pod ciśnieniem do elementów modułu rurowego, skąd zatężone powracają do zbiornika. Prędkość liniową ścieków nad powierzchnią membrany można regulować zaworem oraz za pomocą przewodu bocznikującego (by-pass). Filtrat zbierany oddzielnie pod każdą z rur membranowych doprowadzany jest do cylindra pomiarowego.

Membrany w kształcie rury (używane do ultrafiltracji ścieków komunalnych i emulayjnych) formowano w szczelinie pierścieniowej pomiędzy ściankami rury szklanej a samocentrującym się trzpieniem metalowym. W trakcie tworzenia filmu rura szklana pozostawała nieruchoma a trzpień odlewniczy poruszając się ku górze formował membranę na wewnętrznej powierzchni rury. Taki sposób postępowania zapewnia uzyskanie jednakowej grubości (0,2 mm) całej długości membrany oraz równomierny przesuw trzpienia. Po uformowaniu filmu rurę wraz z membraną zanurzano, z tą samą prędkością przesuwu jak przy formowaniu, w łaźni żelującej.

5.7.2. Metodyka badań

Proces zatężania i frakcjonowania ługów posiarczynowych oraz oczyszczanie ścieków z mycia masy celulozowej prowadzono sposobem szarżowym. Zatężana ciecz pozostawała w obiegu do momentu osiągnięcia założonego stopnia zatężania wynoszącego 80% dla ługu i 70-90% dla ścieków. Do badań użyto surowe ługi posiarczynowe pochodzące z kwaśnego roztwarzania drzew iglastych w Zakładach Celulozowych w Niedomicach. Z ługów usuwano zanieczyszczenia mechaniczne, przepuszczając je przez filtr ceramiczny o wielkości otworów 10 μ m, a w przypadku stosowania membran z octanu celulozy dodatkowo przeprowadzano korektę pH do wartości 5 za pomocą roztworu NaOH. Ścieki z mycia masy celulozowej otrzymywano przez rozcieńczenie ługów posiarczynowych, a następnie korektę pH do wartości 5 oraz filtrację. Wydajność procesu ultrafiltracji określano mierząc czas otrzymania założonej ilości ultrafiltratu oraz natężenie jego strumienia. Oznaczenia te pozwoliły na obliczenie średniej szybkości filtracji oraz jej zmian w czasie zatężania. W celu kontroli efektywności procesu oznaczono w ultrafiltracie, koncentracie i w strumieniach wejściowych zawartość suchej pozostałości [227], zwięzków lignosulfonowych [228], cukrów [229] i chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) [227] a dla ścieków dodatkowo przewodność i barwę [227]. Do frakcjonowania ługów posiarczynowych i oczyszczania ścieków pocelulozowych stosowano membrany z octanu celulozy i poliakrylonitrylu.

Oczyszczanie ścieków emulsyjnych realizowano przy stałym stężeniu ścieków jak również stosując ich zatężanie. W układzie niezatężającym określano przydatność poszczególnych rodzajów membran oraz optymalizowano parametry procesu. Ultrafiltrat zawracano do emulaji w zbiorniku roboczym, puoierając w określonych odstępach czasu próbki do analiz. Badania w układzie zatężającym prowadzono w celu określenia optymalnego stopnia zatężania ścieków, jakości ultrafiltratu oraz szybkości filtracji. Zatężana emulsja pozostawała w obiegu do czasu osiągnięcia założonego stopnia zatężenie a ultrafiltrat w całości odprowadzano z układu. Dla uzyskanie dobrej powtarzalności wyników wszystkie próby prowadzono w kontrolowanych warunkach ciśnienia, temperatury i prędkości liniowej emulsji nad membraną. Ze względu na znaczną objętość własną układu dla uzyskania maksymalnego stężenia oleju w emulsji zatężanie ścieków emulsyjnych prowadzono w kilku etapach, stosując kolejno emulsje o coraz wyższym stężeniu oleju, Efektywność procesu określano przez pomiar szybkości filtracji (pomiar czasu odzysku określonej objętości ultrafiltratu) oraz analizę fizykochemiczną badanej emulsji i otrzymanego ultrafiltratu. Analizy obejmowały oznaczenie zawartości oleju i ChZT. Dla kontroli procesu istotna jest zawartość śladowych ilości oleju w ultrafiltracie (poniżej 0,01 kg/m³). Klasyczne metody oznaczania przez ekstrakcję w rozpuszczalnikach organicznych nie zdają egzaminu ze względu na zbyt niskie zawartości oleju. Do tego celu zaadaptowano nefelometryczną metodę pomiaru stężenia. Analizy wykonywano przy użyciu spektrofotometru Spekol z przystawką nefelometryczną, porównując otrzymane wyniki mętności z krzywą wzorcową, sporządzoną dla badanego oleju. Do oczyszczania ścieków emulsyjnych stosowano membrany z octanu celulozy, PCW 1 PAN.

Ultrafiltrację ścieków komunalnych prowadzono w układzie zatężającym. Ścieki zatężano do 70% początkowej objętości, w jednakowych warunkach ciśnienia i temperatury oraz przy maksymalnej prędkości liniowej w rurach membranowych. Efektywność ultrafiltracji określano poprzez pomiar szybkości filtracji i jej spadku w czasie procesu oraz oznaczenie suchej pozostałości, ilości zawiesiny i ChZT ścieków surowych i ultrafiltratu.

Membrany przed procesem ultrafiltracji kondycjonowano przepuszczając przez moduł wodę destylowaną pod ciśnieniem. W badaniach ścieków emulsyjnych kondycjonowanie polegało na przepuszczaniu 0,5%-owego roztworu oleju emulgującego. Po każdej próbie ultrafiltracji układ płukano wodą oraz 10% -owym roztworem proszku enzymatycznego "E". Taki sposób postępowania pozwalał na uzyskanie dobrej powtarzalności wyników. 5.7.3. Frakcjonowanie ługów posiarczynowych z przemysłu celulozowego [I, IX, X]

Odpadowe ługi posiarczynowe z przemysłu celulozowego zawierają znaczne ilości substancji organicznych pochodzących z surowca drzewnego oraz związków nieorganicznych używanych w procesie roztwarzania drewna. Zasadniczą część substancji rozpuszczonych w ługach stanowią sole kwasów lignosulfonowych (ok. 50%), zredukowane cukry (15-30%) oraz produkty hydrolizy hemicelulozy i ekstrakcji drewna [230]. Wykorzystanie substancji organicznej zawartej w ługach posiarczynowych jest zagadnieniem, które powinno znaleźć racjonalne rozwiązanie zarówno ze względu na ochronę środowiska, jak i na aspekt ekonomiczny; ługi te mogą stanowić cenny surowiec chemiczny. Z tego powodu poszukuje się metod rozdziału i zatężania charakteryzujących się niską energochłonnością z równocześnie pozwalających na selektywny rozdział substancji zawartych w ługach i otrzymanie takich produktów, które miałyby bezpośrednie zestosowanie lub służyły do otrzymania bardziej uszlachetnionych wyrobów. Wymaganiom tym sprostać moga metody membranowe, zwłaszcza ultrafiltracja.

W tabelach 31 i 32 przedstawiono warunki oraz wyniki ultrafiltracyjnego frakcjonowania surowych ługów posiarczynowych na membranach z PAN i OC. W miarę zatężania ługów maleje szybkość filtracji na obu rodzajach membran, co jest związane z ciągłym wzrostem stężenia substancji rozpuszczonych w koncentracie. Spadek szybkości filtracji w trakcie procesu oraz średnia jej wartość dla badanych membran kształtowały się następująco:

PAN-15	-	1,17-0,427	m ³ /m ² .d;	średnio	0,757	$m^3/m^2.d$	
PAN-17,5	-	1,31-0,533		н	0,912		
PAN-20	-	0,849-0,40		8	0,658		
PAN-P	-	0,571-0,24		н	0,418	and the latest	
0C-13	-	1,11-0,360		68	0,776		
0C-15	-	1,02-0,320			0,656	and shares in	
0C-17	-	0,767-0,213	89	н	0,499		

Stwierdzono spedek średniej wartości szybkości filtracji w miarę wzrostu zwartości membrany.

Szybkość filtracji ługów na danej membranie jest ściśle związana z jej własnościami rozdzielczymi. Stężenie substancji rozpuszczonych w koncentracie wzrastało w czasie zatężanie ponad dwukrotnie, przy pięciokrotnym zmniejszeniu poczętkowej objętości ługów (tab. 31). Dla membran z octanu celulozy stężenie substancji rozpuszczonych zmieniało się w czasie zatężanie blisko 2,5-krotnie (tabela 32). Wysoki stopień zatrzymania związków lignosulfonowych powoduje prawie trzykrotny wzrost ich stężenia w koncentracie (do 120 kg/m³ dla membran PAN-20 i PAN-P i ok. 140 kg/m³ dla błon acetylocelulozowych). Wyniki przedstawione w tabeli 33 wskazuję, że przy zastosowaniu membren PAN-P i PAN-20 ponad 70% związków lignosulfonowych

A DESCRIPTION OF A DESC

Ultrafiltracyjne zatężanie i frakcjonowanie ługów posiarczynowych na membranach z PAN (powierzchnia membran - 0,18 m², ciśnienie robocze -0,5 № a temperatura procesu -298 K, stopień odzysku ultrafiltratu - 80%, strumień objętościowy przepływu ~ 550 dm³/h)

Wskaźnik efektywności	Ług su- rowy	Ultra- filtrat	Koncen- trat	Stopień zatrzy- mania ^{×)} %	Średni stopień zatrzy- mania %
Mei	abrana PA	N-15			
substancje rozpuszczone, kg/m ³	95,6	67,5	203	29,4	54,7
Związki ligninowe, kg/m ³	45,7	26,2	114	42,6	67,1
Węglowodany, kg/m ³	24,75	25,4	26,6	ujemny	1,26
ChZT, kg O ₂ /m ³	114,5	78,15	297	31,7	62,0
17.7 dr. t			121		all she
Mei	abrana PA	N-17,5		Walt In	1.1300
Substancie rozpuszczone, ko/m ³	96.1	65.9	202	31.4	55.8
Zwięzki ligninowe, kg/m ³	45.5	26.7	110	41.4	65.8
Węglowodany, kg/m ³	24,9	24,9	22,3	-	-
ChZT, kg O ₂ /m ³	115	69,5	264	39,7	63,5
topast with her warts			lands and		Asp. Jur.
Mei	ibrana PA	N-20			and and
Substancie rozpuszczone, ko/m ³	97.6	60.5	214	18 1	61.2
Zwiezki ligninowe, ka/m ³	45.5	23.7	120	48.0	71 4
Weglowodany, kg/m ³	23,0	21.1	19,85	8.30	1.56
ChZT, kg O_2/m^3	132	69,9	357	47,2	71.4
included over the other than the		×			
Mei	brana PA	N-P			Aug. 1 area
Substancia computationa to (-3	00.45		070		
Zwiezki ligninowe, ko/s	48 3	16.6	122	43,7	00,3
Waglowodany, ko/m ³	23.4	21 5	20 3	8.04	1 40
ChZT, kg 0 ₀ /m ³	138	60.7	360	55.9	75.6
- 2				55,5	

x)_W odniesieniu do ługu surowego.

Ultrafiltracyjne zatężanie i frakcjonowanie ługów posierczynowych na membranach z octanu celulozy (powierzchnia membran - 0,18 m², ciśnienie robocze - 0,5 MPa, temperatura procesu - 298 K, stopień odzysku ultrafiltratu - 80%, strumień objętościowy przepływu - 550 dm³/h)

Wskaźnik efektywności	Ług surowy	Ultra- filtrat	Koncen- trat	Stopień zatrzy- menia ^{X)} %	Średni stopień zatrzy- mania %
M	ambrana OC	13			
Subetancje rozpuszczone, kg/m ³ Związki ligninowe, kg/m ³ Węglowodany, kg/m ³ ChZT, kg O ₂ /m ³	3 103 52,4 25,4 156	60,7 20,6 22,9 78,5	233 136 22,9 422	41,2 60,7 9,85 49,7	63,9 78,0 5,18 72,9
A STATE OF A STATE OF MAN	mbrena OC	-15			Sep (via)
Substencje rozpuszczone, kg/m ³ Związki ligninowe, kg/m ³ Węglowodeny, kg/m ³ ChZT, kg O ₂ /m ³	³ 103 52,9 25,8 1 3 3	58,4 17,6 25,2 61,7	239 142 24,5 340	43,3 66,8 2,44 53,4	65,8 82,0 - 73,9
M	embrana OC	-17	1154		
Substancje rozpuszczone, kg/m ³ Związki ligninowe, kg/m ³ Węglowodany, kg/m ³ ChZT, kg O ₂ /m ³	³ 102 52,4 25,1 148	57,0 17,2 21,9 85,3	242 146 27,1 379	44,2 67,1 13,1 42,3	66,8 82,6 16,3 67,6

x)W odniesieniu do ługu surowego.

Conserved Color		Rozdział sk	Rozdział składnika z ługu s %				
Rodzaj membrany	Frakcja	substancje rozpuazczone	ligniny	weglowodany			
A Constant of the	UF	56,5	45,9	82,1			
PAN-15	к	43,5	54,1	17,9			
the state of the local state of	UF	54,8	46,9	80,0			
PAN-17,5	к	45,2	53,1	20,0			
	UF	49,6	41,7	73,4			
PAN-20	к	50,4	58,3	26,6			
IL	UF	45,1	27,5	69,7			
PAN-P	к	54,9	72,5	30,3			
ing Remarks (sugar (parts	UF	47,1	31,5	72,1			
00-13	к	52,9	68,5	27,9			
and the strength of the	UF	45,3	26,7	78,1			
00-15	к	54,7	73,3	21,9			
35.	UF	44,7	26,2	69,7			
0C-17	к	55,3	73,8	30,3			

Rozdział substancji rozpuszczonych, ligninosulfonianów i węglowodanów pomiędzy ultrafiltrat i koncentrat w procesie frakcjonowania ługów posiarczynowych metodą ultrafiltracji

UF - ultrafiltrat,

K - koncentrat.

wzrasta do ok. 56-60%. Niski stopień zatrzymania cukrów przez badane membrany (ujemny lub zaledwie kilkuprocentowy) powoduje, że ich zawartość zmniejsza się z ok. 24% w żugach surowych do ok. 10% w koncentrecie, co świadczy o wzroście czystości zwięzków lignosulfonowych. W zależności od rodzaju stosowanej membrany 70-80% cukrów zawartych w żugu surowym przechodzi do ultrafiltratu.

W wyniku ultrafiltracji ługów posiarczynowych można otrzymać dwie frakcje różniące się zawartością związków lignosulfonowych i węglowodanów. Koncentrat stanowi frakcję lignosulfonową o małej zawartości cukrów i innych związków niskoczęsteczkowych i może stanowić surowiec do przerobu na produkty uszlachetnione. Ultrafiltrat jest frakcją zawierającę przede wszystkim zredukowane cukry i może być wykorzystany bezpośrednio w procasie fermentacji. W procesie frakcjonowania ługów posiarczynowych najbardziej odpowiednie sę membrany zwarte (PAN-20, PAN-P, 0C-17) z uwagi na lepsze własności rozdzielcze wysokocząsteczkowych lignosulfonianów od niskocząsteczkowych węglowodorów. Przy zastosowaniu membran o takiej cha-





- 166 -

rakterystyce frakcja lignosulfonowa charakteryzuje się dużą czystością. co otwiera możliwości zastosowania jej do wytwarzania produktów użytecznych. Stosując np. do oczyszczania lignosulfonianów proces diafiltracji można otrzymać kosgulant odpowiedni do strącanie białka ze ścieków przemysłu mięsnego [X].

5.7.4. Ultrafiltracja emulaji olejowych [III, IX, XI]

Przykładem zastosowania ultrafiltracji do rozdzielania układów ciekłych o koloidalnym stopniu dyspersji jest oczyszczanie ścieków zawierających zużyte emulaje olejowe. W ściekach emulayjnych, tj. zużytych emulsjach chłodzących i chłodząco-smarujących z przemysłu maszynowego i hutniczego zawartość oleju mineralnego może dochodzić do kilkudziesięciu kg/ m³. Odprowadzenie ich do kanalizacji, nawet przy znacznym rozcieńczeniu, nie jest możliwe ze względu na fakt, że oleje mineralne opornie ulegają biochemicznemu rozkładowi. Dla pełnej ochrony środowiska konieczne jest całkowite unieszkodliwienie zużytych emulsji, tymczasem są one często bez przerobu odprowadzane na hałdy. Wśród znanych sposobów oczyszczania ścieków zawierających zemulgowany olej rozróżnia się metody chemicznego, fizykochemicznego i mechanicznego unieszkodliwiania, Schemat procesu najczęściej sprowadza się do destabilizacji emulaji a następnie oddzielenia fazy olejowej od wodnej przy wykorzystaniu różnicy gęstości. Uzyskanie wysokiego stopnia rozdzielenia okazuje się często zadaniem bardzo trudnym, gdyż ze względów technologicznych stosowane emulsje powinny charakteryzować się jak największą trwałością. W ostatnim okresie pozytywną ocenę, jako metoda oczyszczania ścieków emulsyjnych, uzyskała ultrafiltracja [221] [223], uważana obok destylacji, za w pełni dogodne rozwiązanie w aspekcie ochrony środowiska,

W pierwszym etapie badań przeprowadzono ultrafiltrację ścieków emulsyjnych o stężeniu 0,5% i 1% na membranach z PAN-Anilana, PCW i OC. We wszystkich próbach stwierdzono stopniowe zmniejszanie się szybkości filtracji, przy czym spadek ten zależał od typu oleju emulgującego oraz rodzaju membrany. Na rysunku 76 przedstawiono tę zależność dla membran z PAN. Większy spadek szybkości filtracji obserwuje się dla oleju emulgujacego ER i membrany PAN-17,5. Po 4 h ultrafiltracji na membranach PAN-20 stwierdzono zanik przepuszczalności, co eliminuje te membrany w zastosowaniu do oczyszczenia ścieków emulsyjnych. W tabeli 34 przedstawiono wyniki uzyskane na membranach z octanu celulozy o różnej charakterystyce, w optymalnych warunkach ciśnienia, temperatury i prędkości liniowej ścieków nad powierzchnią membrany. Stwierdzono przydatność wszystkich trzech rodzajów membran, przy czym membrany bardziej otwarte (OC-13 1 OC-15) charakteryzowały się większą szybkością filtracji niż bardziej zwarte membrany OC-17, przy podobnych wskaźnikach obciążenia ścieków. Na rysunku 77 przedstawiono zależność szybkości procesu ultrafiltracji emulaji od ciśnisnia dla membran z PCW. Stwierdzono brak zależności szybkości filtracji

Wyniki oczyszczania ścieków emulsyjnych (olej emulgujący ER i ES) metodą filtracji na membranach z octanu celulozy (stężenie emulsji 1%, temp. 303 K, prędkość przepływu emulsji nad membraną - 3,1-3,3 m/s)

Wakażnik obciążenia	Obcię- Membrana OC-13		rana 13	Membrana OC-15		Membrana OC-17	
	żenie ście- ków	obcią- żenie fil- tratu	1) R, %	obcią- żenie fil- tratu	1) R, %	obcią- żenie fil- tratu	1) R, %
Stężenie oleju, ko/m ³	10	0.007	>99.9	0.003	>99.9	0.002	>99.9
ChZT, kg 0 ₂ /m ³	30	0,580	97,4	0,534	97,8	0,5-0,6	98,0-98,5
Szybkość filtracji, m ³ /m ² d		2,90		2,60		1,1~1,2	

1) Stopień zmniejszenia obciężenia ścieków.



Rys. 77. Wpływ ciśnienie na szybkość filtracji emulaji oleju ES w wodzie przez membrany z PCW (temp. 298 K, prędkość liniowa 3 m/s, stężenie emulsji 1%) od ciśnienia powyżej 0,2-0,3 MPa. Najwyższe szybkości procesu uzyskano na membranach PCW-Tarnwinyl (ok. 3 m³/m² d), otrzymanych z roztworów błonotwórczych o stężeniu 8-9% PCW w DMF. Membrany otrzymane z PCW-Orgvil oraz PCW-Tarnwinyl, o większym stężeniu roztworu błonotwórczego są nieprzydatne w procesie ultrafiltracji emulaji olejowej z uwagi na zbyt niską szybkość procesu. Wszystkie badane membrany z PCW wykazywały praktycznie całkowite zatrzymywanie oleju (zawartość w ultrafiltracie ok. 10^{-3} kg/m³ co nie powodowało jego mętności); stopień zatrzymania we wszystkich przypadkach przekraczał 99,9% (tabela 35). Osiągnięto również wysokie zatrzymanie związków organicznych występujących w emulaji (stopień zmniejszenia ChZT wynosił 97-99%). Nie obserwowano znaczniejszych różnic w efektywności zatrzymywania substancji zdyspergowanej dla membran o różnej porowatości.

Tabela 35

Rodzaj membrany	Szybkość filtracji	Ultrafil	trat	Doświadczalny sto- pień zatrzymania %		
	m ³ ∕m ² d	zawartość oleju kg/m ³	ChZT kg 0 ₂ /m ³	oleju	ChZT	
PCW-14W	0,157	15 . 10 ⁻³	0,970	99,85	96,8	
PCW-13W	0,205	5.10-3	0,990	99,95	96,7	
PCW-12W	0,490	5.10-3	0,350	99,95	98,8	
PCW-11W	1,06	2.10 ⁻³	0,330	99,98	98,9	
PCW-11P	0,169	7.10-3	0,540	99,93	98,2	
PCW-10P	0,628	7.10-3	0,510	99,93	98,3	
PCW-9,5P	1,20	2.10-3	0,380	99,98	98,8	
PCW-9P	2,51	2.10 ⁻³	0,360	99,98	98,8	
PCW-8,5P	2,61	2.10-3	0,320	99,98	98,9	
PCW-8P	2,90	1.10 ⁻³	0,310	99,99	99,0	

Własności transportowe emulsji oleju ES w wodzie przez rurowe membrany z PCW (ciśnienie 0,3 MPa, temp. 298 K, prędkość liniowa emulsji nad membraną 3 m/s, stężenie emulsji 10 kg/m³, ChZT emulsji 29,6 kg 0₂/m³)

Drugi etap obejmował badania wydajności i efektywności ultrafiltracji ścieków emulsyjnych przy różnych stężeniach oleju emulgującego (zakres stężeń 1-20%) – tabele 36 i 37. Ze wzrostem stężenia oleju w emulsji spada szybkość filtracji, a więc zwiększa się stopień zanieczyszczania membrany filmem olejowym. Większy spadek szybkości filtracji obserwuje się na membranach bardziej otwartych (PAN-15 i OC-13). Analizy ultrafiltratów wykazały praktycznie całkowite usunięcie oleju emulgującego (zawartość 2.10⁻³ - 5.10⁻³ kg/m³ dla membran z PAN i nieco większa dla membran z OC). W mia-

Wpływ stężenia na ultrafiltracyjne oczyszczanie ścieków emulayjnych na membranach z PAN (ciśnienie 0,3 MPa, temp. 298 K, prędkość liniowa 3 m/s)

Stężenie emuleji %	Szybkość filtracji m ³ /m ² d	Zawartość oleju w ultrafil- tracie kg/m ³	ChZT ścieków kg/m ³	ChZT filtratu kg/m ³	Stopień obniżenie ChZT %
		ret.			Casar and Aug
Construction 1	Membr	ana PAN-15;	olej emulgu	Jacy ES	farmer and the second
1	2,92	2.10 ⁻³	22,6	0,936	95,8
2	2,51	2.10-3	42,5	1,31	90,9
5	1,36	2.10-3	62,3	3,21	94,9
10	0,955	3. 10 ⁻³	183	5,86	96,8
20	0,265	3.10-3	489	20,3	98,8
al selections	Adama and	ALL STREETS DE	a part internal	1 PTH 8.0. PG	
1000	Membr	ana PAN-17,5;	olej emulg	ujący ES	
1	1.84	2 . 10 ⁻³	21,1	1,87	91,1
2	1,69	2 10 ⁻³	48,4	4,99	89,8
5	1,25	2 . 10 ⁻³	76.7	9,12	88,1
10	0,929	3 . 10 ⁻³	256	10,9	95,7
20	0,300	3, 10 ⁻³	406	12,5	96,9
		1			
	Membr	ana PAN-15;	olej emulgu	lạcy ER	
1	2.72	$2 \cdot 10^{-3}$	23.4	2.13	90.9
2	2.46	$2 \cdot 10^{-3}$	51.0	4.59	90,9
5	1,25	3 . 10 ⁻³	91.6	9,98	89,1
10	0.626	3 . 10 ⁻³	160	25.4	84.1
20	0.321	5 . 10-3	358	36.3	89.8
4.96	1000	anna Pan			-010-4079
Rame a	Membr	ana PAN-17,5;	olej emulg	Njący ER	
1	1.88	3 10-3	21.6	2,30	89.3
2	1.70	3 10-3	48.7	6.67	86.3
5	1.18	5 10-3	88.2	12.4	85.9
10	0.481	6 10-3	168	30.1	82.1
20	0 278	6 10-3	306	48.0	84.3
20	0,270	0.10	000	1 40,0	

state fighted a state alasta bilater bit and a desire whether a state of a st

Wpływ stężenie na ultrafiltracyjne oczyszczanie ścieków emulsyjnych na membranach z octanu celulozy (ciśnienie 0,3 MPa, temperatura 303 K, prędkość liniowa 3 m/s)

Stężenie emulsji %	Szybkość filtracji m ³ /m ² d	Zawartość oleju w ultrafil- tracie kg/m ³	ChZT ścieków kg/m ³	ChZT filtratu kg O ₂ /m ³	Stopień obniżenia ChZT %
		22.47		5.P	
	Memor	ana UC-13; d	itel emorgalá		
1	2,89	1.10-3	22,0	0,580	97,4
2	2,63	3 . 10 ⁻³	54,0	0,950	98,2
5	2,09	4 . 10 ⁻³	76,0	2,38	96,7
10	1,69	10.10-3	160	4,00	97,5
20	1,30	15 . 10 ⁻³	300	7,60	97,4
1.00	Membr	ana OC-15; 0	lej emulguja	cy ES	
1	1,52	8.10 ⁻³	21,6	0,740	96,6
2	1,42	10 . 10 ⁻³	41,6	1,48	96,4
5	1,31	12 . 10 ⁻³	60,0	3,78	93,7
10	0,872	12.10-3	218	7,62	96,5
20	0,579	13.10-3	460	15,2	96,7
and a second	Membr	ana OC-17 ^{×)} ; o	lej emulgują	cy ER	1.83
1	1,17	4 . 10 ⁻³	28,0	0,656	97,7
2	0,710	5.10-3	48,0	0,648	98,6
5	0,680	5.10-3	122	1,75	98,6
10	0,670	5.10-3	252	2,89	98,5
20	0,660	5.10-3	400	8,00	98,0

*) Próby wykonano przy ciśnieniu 0,5 MPa.

rę wzrostu stężenia oleju w oczyszczonej emulaji wzrasta obciążenia ultrafiltratu substancjami niskocząsteczkowymi, w tym również powierzchniowo-czynnymi, co powoduje żółte zabarwienie filtratu. Stopień obniżenia ChZT w ultrafiltracie przekraczał na ogół 90% dla membran z PAN i 95% dla membran z OC. Nie obserwowano znaczniejszych różnic efektywności oczyszczania dla poszczególnych rodzajów membran z danego surowca polimarowego.

Istota ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków emulsyjnych sprowadza się do maksymalnego zatężenia emulsji przy wysokiej szybkości filtracji i całkowitym zatrzymaniu oleju w koncentracie. Ze względu na wspomniane już ograniczenia techniczne związane z niekorzystnym stosunkiem między objętością własną aparatury a zabudowaną powierzchnią rozdzielania (membran) zatężanie prowadzono etapami, przy czym stężenie początkowe emulsji w ko-

	-	Stężeni	e oleju	ChZT		
Zakres zmiany stężania emulsji %	Szybkość filtracji m ³ /m ² d	w ultra- filtracie kg/m x x 10 ⁻³	zmniej- szenie stęże- nia %	w ultra- filtracio kg O ₂ /m ³	zmniej- szenie obcią- żenia %	
		let emuloui	ecv FR			
		rel swardal		10.0	and the second second	
1-2 (50) ^X	2,76	1-2	99,98	0,520	98,1	
1-5 (78)	2,71	2-3	99,97	0,640	97,7	
1-10 (90)	2,64	2-3	99,97	0,812	97,1	
1-25 (96)	2,58	3	99,97	0,882	96,8	
1-50 (98)	2,56	4-5	99,95	1,660	95,9	
A 44 1 1000.0	c	lej smulguj	cy Prosol			
1-3 (67)	1,75	2-3	99,97	0,416	98,3	
1-12 (92)	1,68	6	99,94	0,756	96,9	
1-24 (96)	1,52	8	99,92	1,14	95,5	
201	c	lej amulguj	icy ES	100		
1-3 (67)	1,41	1-2	99,98	0,970	97,0	
1-6 (83)	1,36	2-3	99,97	1,25	96,2	
1-12 (92)	1,33	3-4	99,96	1,39	95,7	
1-24 (96)	1,29	5-6	99,94	1,84	94,9	

Zatężanie ścieków emulsyjnych metodą ultrafiltracji (membrana OC-13, początkowe stężenie emulsji 1%, ciśnienie robocze 0,3 MPa, temperatura 308 K prędkość liniowa przepływu 3,1 m/s)

x) Liczby w nawiasach określają procentowy stosunek objętości filtratu do poczętkowej objętości ścieków.

lejnym etapie zatężania było równe stężeniu końcowemu oleju w emulaji w etapie poprzednim. Ten tok postępowania pozwolił na śledzenie procesu zatężania w całym jego zakresie. Próby zatężania emulaji wykonano na membranie OC-13, stosując emulaje zawierające oleje emulgujące ES, ER i Prosol. Tabela 38 zawiera zestawienie średniej szybkości filtracji, jakości odbieranego ultrafiltratu i stopnia zmniejszenia jego obciążenia w zależności od stopnia zatężenia emulaji. Zatężenie emulsji z olejem ER prowadzono w pięciu etapach, aż do uzyskania stężenia około 500 kg/m³ oleju. Uzyskano bardzo wysokę szybkość filtracji (przy zatężaniu do stężenia 50% oleju wynosiła 2,5 m³/m² d). Charakterystyczny był nieznaczny jej spadek w stosunku do wartości uzyskanej na początku procesu zatężania, co świadczy o możliwości dalszego zatężania, do stężenia ponad 50%. W całym zakresie badanych stężeń otrzymywano ultrafiltrat, w którym zawartość oleju została zmniejszona o 99,9%, a stopień obniżenia ChZT wynosił 96-98%. Odbierany ultrafiltrat, przy zatężaniu emulsji do stężenia 50% oleju ER, zawierał jedynie 5 . 10^{-3} kg/m³ oleju a ChZT wynosiło 1,66 kg/m³. Badania zatężania emulsji z olejem ES i Prosol prowadzono do uzyskania 24% oleju w emulsji. Obserwowano w tym przypadku nieco większy spadek szybkości filtracji, mimo to średnie jej wartości wynosiły 1,3-1,5 m³/m² d. Podobnie jak dla oleju ER, zawartość oleju w ultrafiltracie nie przekraczała 0,01 kg/m³, a stopień zmniejszenia ChZT był również wysoki (95-97% dla oleju ES i 95,5-98% dla oleju Prosol).

Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że najbardziej korzystne w procesie ultrafiltracji ścieków emulsyjnych są membrany otwarte (OC-13, PAN-15, PCW-8P, PCW-9P), biorąc pod uwagę zarówno wydajność. jak i efektywność procesu. Stwierdzono nieprzydatność membran zwartych (OC-17, PAN-20, PCW-11P, PCW-10P) z uwagi na brak przepuszczalności lub zbyt niskie szybkości filtracji.

5.7.5. Oczyszczenie ścieków z mycia celulozy siarczynowej z przemysłu celulozowego [II]

W procesie technologicznym otrzymywania masy celulozowej powstają mocno zabarwione ścieki o dużym chemicznym i biochemicznym zapotrzebowaniu tlenu. Zabarwienie to spowodowane jest obecnością związków ligninowych, występujących w ściekach posiarczynowych pod postacią soli kwasów lignosulfonowych. Związki ligninowe są trudne do usunięcia w procesach biologicznego oczyszczania i pozostają w wodach nawet po drugim stopniu oczyszczania. Do odbarwiania ścieków pocelulozowych stosuje się koagulację za pomocą flokulantów organicznych [234], tlenkiem wapnia, solami glinu i żelaza. Proponuje się także jako metody odbarwiania wymianę jonową, adsorpcję na węglu aktywnym [234] oraz ultrafiltrację [235].

Na membranach OC-13, OC-15 i OC-17, przy ciśnieniu 1 MPa, wyznaczono średnie wartości szybkości filtracji oraz stopnie zatrzymania substancji rozpuszczonych i barwnych. Oznaczono także zmiany ChZT i przewodności. Badania obejmowały ustalenie:

- wpływu stężenia początkowego ścieków na szybkość filtracji, stopień zmniejszenia obciążenia i na jakość ultrafiltratu, przy założonej 70%owej redukcji początkowej objętości ścieków,
- wpływu ilości odzyskanego filtratu na wymienione wielkości przy stałym początkowym stężeniu ścieków,
- przydatności membran z octanu celulozy w procesie ultrafiltracji ścieków z mycia mas celulozowych.

W tabeli 39 przedstawiono wyniki badań wpływu stężenia początkowego ścieków. W miarę wzrostu stężenia w zakresie 0,7-10 kg/m³ substancji rozouszczonych maleje średnia szybkość filtracji 1,5-2-krotnie, w zależności od użytej błony. Większy spadek szybkości na bardziej otwartych membranach OC-13 a znacznie mniejszy na błonach OC-15 i OC-17 związany jest z

Wskażnik efektywnoś- ci	Membrana OC-13			Memt	Membrana OC-15			Membrana OC-17		
Szybkość filtracji m ³ /m ² d Substancje rozpusz- czone, kg/m ³	3,25	2,69	1,78	0,780	0,706	0,593	0,614	0,399	0,279	
Ścieki surowe	0,739	2,96	9,43	0,739	2,96	9,43	0,739	2,96	9,43	
Ultrafil- trat	0,361	1,72	4,90	0,379	1,36	4,02	0,206	0,898	3,28	
Koncentrat R ^{X)}	1,41	6,10 62,0	19,2	1,65	6,24	20,9 73,5	1,70	6,89 81,6	22,7 79,9	
ChZT, kg 0 ₂ /m ³										
Ścieki surowe	0,856	3,65	11,6	0,856	3,65	11,6	0,856	3,65	11,6	
Ultra- filtrat	0,360	1,68	6,04	0,314	1,34	4,46	0,248	1,16	3,85	
Koncentrat	1,90	7,76	26,8	1,97	8,00	33,0	2,41	10,2	34,5	
R	74,1	71,1	68,7	78,0	77,2	80,0	83,2	83,2	83,3	
Barwa kg Pt/m ³										
Ścieki surowe	0,298	1,10	3,64	0,298	1,10	3,64	0,298	1,10	3,64	
Ultra- filtrat	0,048	0,22	3 1,02	0,028	0,169	0,769	0,019	0,07	0,37	
Koncentrat	0,846	3,14	11,2	0,939	3,43	11,5	1,02	3,70	13,5	
R	92,0	89,6	86,3	95,8	92,5	90,0	97,4	97,2	95,7	
Przewod- ność, µS										
Ścieki surowe	345	1070	2020	345	1070	2020	345	1070	2020	
Ultra-								107		
TIITFBT	292	890	1/20	182	565	1550	112	397	1215	
Roncentrat	403	1540	2880	415	1240	3080	435	1385	3820	
R	27.8	20,2	29.9	52,7	51,0	99.2	/1,4	6/,5	58,3	

Ultrafiltracyjne oczyszczanie ścieków z mycia celulozy siarczynowej (ciśnienie 1 MPa, ilość odzyskanego filtratu 70%, temp. 298 K, powierzchnia membran 0,18 m²)

^{x)}Średni stopień zatrzymania w procentach.

** J*

różna porowatością tych membran a tym samym różną podatnością na ciśnieniową kompresję porów i łatwość ich blokowania. Ze wzrostem początkowego steżenia ścieków zwieksza się obciążenie ultrafiltratu i koncentratu a średni stopień zaniejszenia obciążenia ścieków ulega niewielkiemu obniżeniu, Charakterystyczny jest stosunkowo wysoki (28-70%) średni stopień redukcji przewodności ścieków na membranach, nie wykazujących nomalnie własności osalających. Wynika to z obecności w ściekach polielaktrolitów (soli kwasów lignosulfonowych). Przy 4-krotnym zmniejszeniu początkowej obletości ścieków stwierdzono znaczne zmniejszenie barwy, wynoszace dla membrany OC-13 85-90%, OC-15 90-95% i OC-17 powyżej 96%. Wzrost stężenia początkowego powoduje spadek średniej wartości stopnia odbarwienia. Średni stopień zmniejszenia zawartości substancji organicznych (ChZT) rośnie ze wzrostem steżenia początkowego ścieków i osięga wartości 71-90%, w zależności od rodzaju membrany. Zmniejszenie zawartości substancji rozouszczonych wynosiło 65-84%, w zależności od rodzaju membrany. Uzyskane wartości korespondują z wyższymi wskaźnikami stopnia zmniejszenia zawartości związków organicznych (barwa i ChZT) i niższymi równocześnie zmianami przewodności.

Wpływ zmiany stopnia zatężania ścieków (kolejno 25, 50, 70, 80 i 90%) na średnią szybkość filtracji i zmniejszenie obciążenia, przy stałym początkowym stężeniu ścieków, ilustruje przebieg krzywych na rysunkach 78-80. Stwierdzono, że w miarę wzrostu stopnia zatężania ścisków w podanym wyżej zakresie rosną średnie wartości stopni zmniejszenia wszystkich oznaczanych wskaźników obciążenia ścieków oraz zmniejsza się szybkość filtracji w zależności od rodzaju membrany i stężenia ścieków. Przy 10-krotnym zmniejszeniu ich objętości początkowej na wszystkich membranach zmniejszenie zawartości substancji rozpuszczonych przekraczało 84%, barwnych 95% a zmniejszenie ChZT 90% (tabela 40).

Tabela 40

Rodzaj membrany	Stężenie począt- kowe g/m ³	Stopień zmniejszenia, %			
		substancji rozpusz- czonych	ChZT	barwy	przewod- ność
00-13	9430	84,0	90,2	94,2	49,2
00-15	2960	86,5	89,2	97,6	65,7
00-17	1430	89,7	93,1	98,5	78,2
OC-17 (modyfikowa- na w temp, 323 K)	739	92,7	95,0	98,4	75,8

Stopień zmniejszenia obciążenia ścieków z mycia celulozy przy oczyszczaniu metodą ultrafiltracji do 5-krotnego zmniejszenia początkowej objętości ścieków

er gang Lab. 12 i ng Capitang ay T., philips, J ia passing an plantin have rate



Rys. 78. Ultrafiltracyjne zatężanie ścieków z mycia celulozy siarczynowej (membrana OC-13, ciśnienie 1,0 MPa, stężenie ścieków 6 kg/m³)



Rys. 79. Ultrafiltracyjne zatężanie ścieków z mycia celulozy siarczynowej (membrana OC-15, ciśnienie 1,0 MPa, stężenie ścieków 3 kg/m³)





Rys. 80. Ultrafiltracyjne zatężanie ścisków z mycia celulozy siarczynowej (membrana OC-17, ciśnienie 1,0 MPa, stężenie ścisków 1,5 kg/m³)

Na membranach z octanu celulozy uzyskiwano wysokia stopnie zmniejszania obciążenia ścieków z mycia celulozy posiarczynowej, w przypadku barwy przekraczające nawet 90%. Wyższe stopnie oczyszczenia ścieków (mniej obciążony ultrefiltrat) osiągano na membranach bardziej zwartych (OC-17), przy niższych równocześnie szybkościach filtracji w porównaniu z membranami mniej zwartymi. Zmiana stężenia ścieków i stopnia zatężania w znacznie mniejszym stopniu wpływały na zmianę charakterystyki pracy membrany OC-17. Ultrafiltracja jako metode może być z powodzeniem stosowana do odbarwiania ścieków z mycia mas celulozowych i równocześnie może stanowić wstępny stap pełnego oczyszczania innymi metodami.

5.7.6. Ultrafiltracja ścieków komunalnych [IX]

Bezpośrednia ultrafiltracja ścieków komunalnych uzasadniona jest przede wszystkim koniecznością zmniejszenia ich objętości przed właściwym stapem oczyszczania. Ponadto może służyć do wstępnego przygotowania ścieków przed zastosowaniem np. odwróconej osmozy jako trzeciego stopnia oczyszczania.




Tabela 41

tions a standard at a	Po oczyszczaniu mecha- nicznym			Po oczyszczaniu biolo- gicznym		
Wskaźnik efektywności	ścieki aurowe	filtrat	stopień obniże- nia ob- ciążenia %	ścieki surowe	filtrat	stopień obniże- nia ob- ciążenia %
Membrana PAN-P						
ChZT, g/m ³	210	58	72,4	56	20	64,3
Zawiesina, g/m ³	52	0	100	7	0	100
Sucha pozostałość,	and a last	03 240		hinter .		
g/m ³	645	580	10,1	552	490	11,2
	M	anbrana	PAN-15	_		
		SMUTAILE				
ChZT, g/m [°]	160	42	73,7	54	17	68,5
Zawieeina, g/m ³	46	0	100	9	0	100
Suche pozostažošć,	60.4				-	
9/m	094	558	19,6	570	529	7,2
	м	abrena	PAN-17,5		1	
ChZT, g/m ³	126	72	41,9	38	24	36,8
Zawiesina, g/m ³	87	0	100	11	0	100
Sucha pozostažość,				11		
g/m ³	730	662	9,3	473	440	7,0
100	M	mbtana	DAN- 20	1	1	
		unor aria	FAN-20	2mg	1.1	
ChZT, g/m ⁻	200	50	75,0	90	10	89,1
Zawiesina, g/m	53	0	100	12	0	100
Sucha pozostažość,	1		1	2.5		
g/m	660	510	22,7	540	492	8,9

Efektywność ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków komunalnych (ciśnienie 0,3 MPa, temp. 303 K, prędkość liniowa ścieków 3 m/s, ilość odzyska~ nego filtratu 70%)

Dla oceny przydatności membran z PAN do oczyszczenia ścieków komunalnych przeprowadzono dla czterech różnych typów membran ultrafiltrację ściaków po mechanicznym i mechaniczno-biologicznym oczyszczeniu. Badanie prowedzono dle ścieków pobieranych w oczyszczalni mechaniczno-biologicznej w Pyskowicach koło Gliwic, pracującej ze ściekami złożonymi z około 71% ścieków miejskich i 29% ścieków przemysłowych (z zakładów przetwóratwa spożywczego). Wyniki badań przedstawiono na rys. 81 i w tabeli 41. Z denych na rysunku wynika, że im większa początkowa szybkość filtracji (większe pory w membranie), tym wyraźniejszy jest jej spadsk. Najmniejszy spadek szybkości filtracji uzyskuje się na najbardziej zwartej (najmniejsze pory) membranie PAN-20. We wszystkich próbach szybkość procesu dla ścieków mechanicznie oczyszczonych była wyraźnie mniejsza. Można przyjęć, że średnia szybkość filtracji ścieków po biologicznym oczyszczaniu, przy 70%-owym odzysku filtratu wynosić będzie około 1,5 m³/m² d, natomiast dla ścieków po mechanicznym oczyszczaniu około 1 m³/m² d. Analizując efektywność ultrafiltracji należy zwrócić uwagę na całkowite usunięcie zawiesiny; w czasie wszystkich prób uzyskiwano klarowny filtrat. Przy zastosowaniu najbardziej zwartych membran PAN-20 można było dla ścieków biologicznie oczyszczonych zmniejszyć również ChZT do poziomu 10 g/m³. e dla ścieków mechanicznie oczyszczonych do poziomu 50 g/m³. W niewielkim natomiast stopniu, jak zresztą należało się spodziewać, zmniejsza się zawartość substancji rozpuszczonych.

W bezpośredniej ultrafiltracji na membranach z PAN ścieków po mechanicznym i mechaniczno-biologicznym oczyszczaniu uzyskuje się filtrat całkowicie pozbawiony zawiesin. Przy zastosowaniu najbardziej zwartych membran (PAN-20) ChZT możne obniżyć o 75-90%, w zależności od rodzaju ścieków. Nie stwierdzono znaczniejszego obniżenia zawartości substancji rozpuszczonych. W czasie zatężania ścieków komunalnych wyraźnie spada szybkość filtracji, przy czym spadek ten jest zależny zerówno od rodzaju ścieków (obciężenia), jak i zwartości stosowanej membrany. Przy zastosowaniu tych samych membran bezwzględne wartości szybkości filtracji są wyższe dla ścieków po biologicznym oczyszczaniu.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

Wybór polimeru do wytwarzania membran ultrafiltracyjnych powinien uwzględniać odporność mechaniczną i termiczną, dostępność na rynku krajowym oraz przydatność do preperowania metodą rozdziału fazowego. Poliakrylonitryl i polichlorek winylu wydają się w warunkach krajowych optymalnymi surowcami. Pierwszy z nich umożliwia otrzymanie membren otwartych przydatnych do zatrzymywania białek i substancji o koloidalnym stopniu dysperaji, natomiast drugi – membren bardziej zwartych, zatrzymujących również częsteczki o innej niż białka konfiguracji.

Parametrami wpływającymi na strukturę i własności rozdzielcze membren ultrafiltracyjnych są: stężenie polimeru w roztworze błonotwórczym, temperatura roztworu i podłoża do wylewania oraz czas odparowania rozpuszczalnika. Wzrost temperetury orez wydłużenie czasu odparowania rozpuszczalnika wpływa na zmniejszenie szybkości proceeu rozdziału fazowego w trakcie procesu żelowania. Parametry te odgrywają szczególną rolę przy otrzymywaniu membran z PCW.

Formowanie ultrafiltracyjnych membran o strukturze asymetrycznej jest procesem rozdziału fazowego roztworu polimeru w słabym rozpuszczalniku, w którym można wyodrębnić dwa stapy:

- tworzenie warstwy naskórkowej w wyniku procesu krystelizecji lub żelowania (zachodzi przy wysokich stężeniach polimeru) górnej powierzchni wylanego filmu przy wzrastającym stężeniu polimeru na skutek desolwatacji oraz
- tworzenie podłoża membrany w efekcie rozdziału fazowego typu ciecz-ciecz, po którym następuje żelowanie stężonego roztworu polimeru (zachodzi przy niższych stężeniach polimeru).

Otrzymane z badanych polimerów membrany charakteryzują się budową asymetryczną. Wyróżnić można dwa rodzaje struktury makroporowatego podłoża:

- struktura gąbczasta,
- struktura gębczaste zawierająca duże makropory (pustki) o różnych wielkościach i kształtach.

Rodzaj tworzącej się struktury matrycy membreny zależy od szybkości procesu rozdziału fazowego. Mechanizm tworzenia struktur zawierających mekropory o różnych kształtach jest bardziej skomplikowany. Istotną rolę odgrywają tutaj takie zjawiska, jak: synereze, wpływ sił naprężeniowych występujących w zestalonym polimerze. Na tworzącą się strukturą membran wywierają również wpływ inne czynniki, jak: aktywność układu polimer - rozpuszczalnik - substancja wytrącająca, siły wzajemnego oddziaływania polimer - rozpuszczalnik (parametry rozpuszczalności) i rozpuszczalnik - słaby rozpuszczalnik, wprowadzanie dodatków do roztworu błonotwórczego oraz stężenie polimeru w roztworze błonotwórczym.

Metoda charakteryzowania struktury porowatej membran na podstawie doświadczalnego wyznaczania izoterm adsorpcji i desorpcji azotu umożliwia określenie powierzchni właściwej membrany, całkowitej objętości porów, średniego promienia porów, funkcji rozdziału wielkości porów i wartości dominującego promienia porów. Poszczególne parametry struktury zależą przede wszystkim od stężenie roztworu błonotwórczego i rodzaju polimeru, a dystrybucja wielkości porów w głównej mierze od rodzaju polimeru błonotwórczego.

Wyniki transportu wody przez membrany ultrafiltracyjne można wykorzystać do obliczenie niektórych parametrów struktury, a mianowicie:

- średniego promienia porów z równania Hagena – Poiseuille'a,

- gestości porów,

- grubości warstwy naskórkowej z równania Coseny-Carmane.

Transport wody przez membrany ultrafiltracyjne ma charakter liniowy jedynie dla membran zwartych; dla pozostałych membran występują odchylania od zależności prostoliniowej, ze względu na ciśnieniową kompresję większych porów. Transport wodnych roztworów makrocząsteczek zależy nie tylko od zwartości i grubości membran ale również konfiguracji,mesy cząsteczkowej i stężenia substancji transportowanej. W procesie tym istotną rolę odgrywają siły wzajemnego oddziaływania między membraną a cząsteczkami przechodzącymi (adsorpcja, odkształcenia makrocząsteczek).

Praktyczne wykorzystanie membran ultrafiltracyjnych sprowadza się do dwóch kierunków:

- frakcjonowania substancji z roztworu,

 zatężenia (usuwania) makrocząsteczek i substancji o koloidalnym stopniu dyspersji.

Stwierdzono, że w procesie frakcjonowania ługów posiarczynowych majbardziej odpowiednie są membrany zwartę ze względu na lepszy efekt rozdziału wysokocząsteczkowych lignosulfonianów od niskocząsteczkowych węglowodanów. W ultrafiltracji ścieków komunalńych optymalne wydają się również membrany zwarte, biorąc pod uwagę zarówno szybkość filtracji, jak i efektywność procesu. W przypedku ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków emulsyjnych najkorzystniejsze wyniki uzyskano natomiast na membranach otwartych. Dobór edpowiedniej membrany do danego procesu technologicznego zależy więc od charakteru fizykochemicznego przerabianego roztworu oraz założonego celu w konkretnym przypadku zastosowania. Każde zatem planowanie wykorzystania procesu ultrafiltracji wymaga indywidualnych badań nad doborem optymalnej membrany ultrafiltracyjnej.

LITERATURA

- [1] Jasimow A.A., Majzlik .: Chimiczeskaja promyszlennost nr 3, 182 (1974).
- [2] Miembrennaja tiechnołogia nowoje naprawlienije w naukie. Tiezy iz dokładow wsjesojuznoj konfieriencii po miembrannym mietodam razdielanija smiesiej, Moskwa 1973.
- [3] Haraya K.: Chem. Econ. Eng. Rev., 13 (5), 20 (1981).
- [4] Kedem O., Katchalsky A.: J. Gen. Physiol., 45, 143 (1961).
- [5] Strathmann H., Michaels A.S.: Desalination, 21, 196 (1977).
- [6] Strathmann H.: J. Membr. Sci., 9, 121 (1981).
- [7] Guggenheim E.A.: Thermodynamics, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1950.
- [8] Schlögl R.: Stofftransport durch Membranen, Steinkopff Verlag, Darmstat 1964.
- [9] Helfferich F.: Ion Exchange, Mc Graw-Hill, New York 1962.
- [10] Channabasappa K.C.: Desalination, 17, 31 (1971).
- [11] Lonsdale H.K.: Desalination, <u>13</u>, 317 (1973); <u>14</u>, 394 (1974).
- [12] Lonsdale H.K., Podall H.E., Reverse Osmosis Membrana Research, Plenum Press, New York - London 1972.
- [13] Sourirajan S.: Reverse Osmosia and Synthetic Membranes, National Research Council Canada, Ottawa 1977.
- [14] Flinn J.E.: Membrene Science and Technology, Plenum Press. New York 1970.
- [15] Lacey R.E., Loeb S.: Industrial Processing with Membranes, Wiley Interscience, New York 1972.
- [16] Meares P.: Membrana Separation Processes, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam 1976,
- [17] Kesting R.E.: Synthetic Polymeric Membranes, Mc Graw-Hill, New York 1971.
- [18] Mc Bain J.W., Kistler S.S.: J. Gen. Physiol., 12, 187 (1928).
- [19] Perry J.W.: Advances in Separation and Purification, Wiley Interscience, New York 1968.
- [20] Lonsdale H.K., Merten U., Riley R.L.: J. Appl. Polym. Sci., 9, 1341 (1965).
- [21] Dytnierskij J.I.: Obratnyj osmos i ultrafiltracja. Izd. Mir. Moskwa 1978.
- [22] Sammon D.C.: Pure Appl. Chem., 37, 423 (1974).
- [23] Mc Bain D., Chem. Br., 12, 281 (1976).
- [24] Striemowskij L.L.: Chim. farm. Z., <u>10</u> (10), 55 (1976); <u>10</u> (11), 99 (1976).
- [25] Sourirajan S.: Pure Appl. Chem., 50, 593 (1978).
- [26] Stannett V.T., Kors W.J., Paul D.R., Lonsdale H.K., Baker R.W.: Advances in Polymer Science, <u>32</u>, 92 (1979).

- [27] Woermann D.: J. Membr. Sci., 7, 127 (1980).
- [28] Marquardt K.: Energie, 32, 329 (1980).
- [29] Winnicki T.: Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Cieplnych Politechniki Wrocławskiej, Seria "Monografie", nr 6. 1972.
- [30] Winnicki T.: Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska, "Arkady", Warszawa 1978.
- [31] Bodzek M., Kominek O., Zieliński J.: Zastosowanie odwróconej osmozy i ultrafiltracji w technologii wody i ścieków Seria: Nowa Technika w Inżynierii Sanitarnej, nr 13, "Arkady", Warszawa 1981.
- [32] Bodzek M., Kominek O., Kowalska E., Zieliński J.: Przem. Chem., <u>54</u>, 688 (1975).
- [33] Stelmaszek J.: Wiad. Chem., 35, 201 (1981).
- [34] Kepiński J., Chlubek N.: Przem. Chem., 51, 107 (1972).
- [35] Kepiński J., Chlubek N.: Gaz, Woda, Techn. Sanit., 42, 410 (1968).
- [36] Nordberg M.E.: J. Amer. Chem. Soc., 27, 299 (1944).
- [37] Bierenbaum H.S., Isaacson R.B., Druin M.L., Plovan S.G.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., <u>13</u>, 2 (1974).
- 38 Fleischer R.L., Brice P.B., Welker R.M.: Science, 149, 383 (1965).
- [39] Zsigmondy R., Bachman W.: Z. Anorg. Allgem. Chem., <u>103</u>, 10<u>9</u> (1918).
- [40] Kesting R.E.: J. Appl. Polym. Sci., <u>17</u>, 1771 (1973).
- [41] Tanny G.B.: J. Appl. Poly. Sci., 18, 2149 (1974).
- [42] Bailey P.A.: Filtr. Separ., 14, 213 (1977).
- [43] Crank J., Park G.S.: Diffusion in Polymers, Academic Press, New York 1968.
- [44] Sthrathmann H., Kock K.: Desalination, 21, 241 (1977).
- [45] Loeb S., Sourirajan S.: Advan. Chem. Ser., 38, 117 (1962).
- [46] Pat. USA, 3 133 132 (1964).
- [47] Sthrathmann H., Kock K., Amar P.: Desalination, <u>16</u>, 179 (1975).
- [48] Sthrathmann H., Saier H.D., Baker Z.W.: Proc. 4th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea, 4, 381 (1973).
- [49] Koenhen D.M., Mulder M.H., Smolders C.A.: J. Appl. Polym. Sci., <u>21</u>, 199 (1977).
- [50] Broens L., Koenhen D.M., Smolders C.A.: Desalination, 22, 205 (1977).
- [51] Broens L., Altena F.W., Smolders C.A.: Desalination, 32, 33 (1980).
- [52] Smolders C.A.: Polymer Sci. Technol., (ed. Cooper A.R.), Plenum Press, New York 1980, vol. 13, pp. 161-172.
- [53] Kesting R.E.: Pure Appl. Chem., 50, 633 (1978).
- [54] Bert J.L.: Polymer Letters, 7, 685 (1969).
- [55] Ohya H.: Desalination, 28, 65 (1979).
- [56] Arneri G.: Desalination, 36 99 (1981).
- [57] Riley R.L., Lonsdele H.K., Lyons C.R.: Proc. 3rd Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea, 2, 551 (1970).
- [58] Channabasappa K.C.: Proc. 5th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea, <u>4</u>, 267 (1976).
- [59] Seltonatall C.W.: Desalination, 22, 229 (1977).
- [60] Kawara H., Yasuda T., Nakamura M.: Proc. 7th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea, 2, 165 (1980).
- [61] Riley R.L., Case P.A., Lloyd A.L., Milstead C.E., Tagami M.: Desalination, <u>36</u>, 207 (1981).

[62]	Cadotte J.E., Petersen R.J., Larson R.E., Erickson E.E.: Proc. In- tern. Congress on Desalination and Water Re-use "Water for Life", France, sept. 21, 1979, vol. 3, p. 13.
[63]	Cabasso I.: Polymer Sci. Technol., 13, 57 (1980).
[64]	Elford W.J., Ferry J.D.: Biochem. J., 28, 650 (1934); 30, 84 (1936).
[65]	Kamide K., Manabe S., Polymer Sci. Technol., 13, 173 (1980).
[66]	Hampl V., Spurny K.: Collection Czechoslov. Chem. Commun., <u>32</u> , 4181 (1967).
[67]	Hampl V.: Collection Czechoslov. Chem. Commun., <u>32</u> , 1983 (1967).
[68]	Helmcke J.: KolloidZ., 135, 105 (1954).
[69]	Jacobs S.: Filtr. Separ., 9, 525 (1972).
[70]	Jasuda H., Tsai J.T.: J. Appl. Polym. Sci., 18, 805 (1974).
[71]	Riley R.L., Gardner J.O., Merten U.: Desalination, 1, 30 (1966).
[72]	Taniguchi Y., Horigome S.: J. Appl. Polym. Sci., 19, 2743 (1975).
[73]	Tarim S.T., Cates D.M.: Appl. Polymer Symposia, nr 2, 1 (1966).
[74]	Kokte B., Luner P., Suen R.: Appl. Polymer Symposia, 13, 169 (1970).
[75]	Geil P.H.; J. Polym. Sci., Polymer Symposia, nr 13, 149 (1969).
[76]	Zundel G.: Hydration and Intermolecular Interaction, Infrared Inve- stigation with Polyelectrolite Membranes, Academic Press, New York- London 1969.
[77]	Paul D.R.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., <u>83</u> , 295 (1975).
[78]	Hwang S.T., Tang T.E., Kammermeyer K.: J. Mecromol. Sci. Phys., B5, 1 (1971).
[79]	Jeffries R.: J. Text. Inst., <u>51</u> , T399 (1960).
[80]	Burghoff H.G., Pusch W.: J. Appl. Polym. Sci., 23, 473 (1979).
[81]	Burghoff H.G., Pusch W.: Polym. Eng. Sci., 20, 305 (1980).
[82]	Belford G., Scherfig J., Seevers D.O.: J. Coll. Interface Sci., <u>47</u> , 106 (1974).
[83]	Almegor E., Belford G.: J. Coll. Interface Sci., <u>66</u> , 146 (1978).
[84]	Luck W.A.P., Schröberg D., Siemann U.: J. Chem. Soc., Farad. Trans. II, <u>76</u> , 136 (1980).
[85]	Toprac C., Agar J.N., Falk M.: J. Chem. Soc., Farad. Trans I, <u>4</u> , 803 (1979).
[86]	Jonsson G.: Desalination, 24, 19 (1978).
[87]	Pusch W., Burghoff H.G., Stande E.: Proc. 5th Intern.Symp. on Fresh Water from the Sea, $\underline{4}$, 143 (1976).
88	Matsuura T., Sourirajan S.: J. Appl. Polym. Sci., <u>16</u> , 2531 (1972).
[89]	Spurny K.: Z. Biol. Aerosol-Forsch., <u>12</u> , 369 (1965).
[90]	Scheidegger A.E.: The Physics of Flow through Porous Media, Mac Mil- lan Co., New York 1957.
[91]	Carman P.G.: Flow of Gases through Porous Media, Butterworth, Lon- don 1956,
[92]	Hopfinger E.J., Altman M.: J. Chem. Phys., <u>50</u> , 2417 (1969).
[93]	Kumins C.A., Roteman J.: J. Polym. Sci., 55, 683 i 699 (1961).
[94]	Stern S.A., Fang S.M., Frisch H.L.: J. Polym. Sci., Part A, <u>10</u> , 201 (1972).
[95]	Blleche F.: J. Chem. Phys., 21, 1850 (1953); 24, 418 (1956).
[96]	Fuijita H., Kishimoto A., Matsumoto K.: Trans. Farad. Soc., <u>56</u> , 424 (1960).

[97]	St n S.A., Sen S.K., Rao A.K.: J. Macromol, Sci., Phys. 8, <u>10</u> , 507 (1:74).
[9 8]	St 'n S.A., Fang S.A., Jobbins R.M.: J. Macromol. Sci., Phys. B, 5, 41 (1971).
[99]	Michaels A.S., Vieth W.R., Barrie J.A.: J. Appl. Phys., <u>34</u> , 1 1 13 (1963).
[100]	Vieth W.R., Howell J.M., Haieh J.H.: J. Membr. Sci., 1, 177 (1976).
[101]	Barrer R.M., Barrie J.A., Slator J.: J. Polym. Sci., 27, 177 (1958).
[102]	Koros W.J., Paul D.R.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. (w druku).
[103]	Petropoulos J.H.: J. Polym. Sci., Part A-2, 8, 1797 (1970).
[104]	Zimm B.H., Lundberg J.L.: J. Phys. Chem., 60, 425 (1956).
[105]	Flory P.J.: Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York 1953.
[106]	Brunnauer S., Emmett P.H., Teller E.: J. Amer. Chem. Soc., <u>60</u> , 309 (1938).
[107]	Dent R.W.: Text. Res. J., <u>47</u> , 147 i 188 (1977).
[108]	Burghoff H.G., Pusch W.: J. Appl. Polym. Sci., 24, 1479 (1979).
[109]	Burghoff H.G., Pusch W.: J. Appl. Polym. Sci., 20, 789 (1976).
[110]	Merten U.: Desalination by Reverse Osmosis, The MIT Press, Cambridge 1966.
[111]	Pusch W., Walch A.: J. Membr. Sci., 10, 325 (1982).
[112]	Gunkel M., Pusch W.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 1089 (1978).
[113]	Halarv J.L., Nöel C., Monnerie L.: J. Appl. Polym. Sci., <u>24</u> , 985 (1979).
[114]	Helary J.L., Nöel C., Monnerie L.: Desalination, <u>27</u> , 197 (1978): <u>32</u> 65 (1980).
[115]	Jonsson G.: Proc. 6th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea. 3. 203 (1978).
[116]	Onsager L.: Phys. Rev., <u>37</u> , 405 (1931); <u>38</u> , 2265 (1931).
[117]	De Groot S.R., Mazur P.: Non-Equilibrium Thermodynamics, North-Hol- land, Amsterdam 1962.
[118]	Kedem O., Katchalsky A.: Biochim. Biophys. Acta, 27, 229 (1958).
[119]	Katchalsky A., Curran P.F.: Non-Equilibrium Thermodynamics in Bio- physics, Harvard University Press, Cambridge 1967.
[120]	Spiegler K.S.: Trans. Faraday Soc., <u>54</u> , 1408 (1958).
[121]	Pusch W.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., <u>81</u> , 269 (1977).
[122]	Spiegler K.S., Kedem O.: Desalination, 1, 311 (1966).
[123]	Ferry J.D.: J. Gen. Physiol., <u>20</u> , 95 (1936).
[124]	Faxen H.: Ark. Mat. Astron. Fysik, <u>17</u> , 27 (1922).
[125]	Lakshiminarayanaiah N.: Chem. Revs., <u>65</u> , 491 (1965).
[126]	Joneson G., Boesen C.E.: Desalination, <u>17</u> , 145 (1975).
[127]	Laidler K.J., Schuler K.E.: J. Chem. Phys., 17, 851 (1949).
[128]	Klinkowski P.R.: Chem. Eng., <u>85</u> , May 8, 165 (1978).
[129]	Bier M.: Membrane Processes in Industry and Biomedicine, Plenum Press, New York - London 1971.
[130]	Baker R.W., Strathmann H.: J. Appl. Polym. Sci., <u>14</u> , 1197 (1970).
[131]	Strathmann H.: Chem. Ing. Technol., <u>44</u> , 1160 (1972); <u>45</u> , 825 (1973).
[132]	Goldsmith H.L.: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 10, 113 (1971).

[133]	Sherwood T.K., Brian P.L.T., Fischer R.E., Dresner L.: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, <u>4</u> , 113 (1965).
[134]	Harriot P., Hamilton R.M.: Chem. Eng. Sci., 20, 1973 (1965).
[135]	Grober H., Erk S., Grigull V.: Fundamentals of Heat Transfer, Mc Grow-Hill, New York 1961.
[136]	Smith K.A., Colton C.K., Merrill E.W., Evans L.B.: Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., <u>64</u> (84), 45 (1968).
[137]	Michaels A.S.: Chemical Technology, <u>11</u> , 36 (1981).
[138]	Krause S.: J. Macromol. Sci. Chem., 7, 251 (1972).
[139]	Michaels A.S.: Ind. Eng. Chem., <u>57</u> (10), 32 (1965).
[140]	Pat. USA 3 497 072 (1970).
[141]	Frish K.C., Klemper D.: Polymer Alloys, Plenum Press, New York 1977.
[142]	Aptel P., Cabasso I.: J. Appl. Polym. Sci., 20, 2377 (1976).
[143]	Cabasso I., Trau C.N.: J. Appl. Polym. Sci., 23, 2967 (1979).
[144]	Cabasso I., Klein E., Smith J.K.: J. Appl. Polym. Sci., <u>20</u> , 2377 (1976).
[145]	Yanagi C., Mori K.: Desalination, <u>32</u> , 391 (1980).
[146]	Michaels A.S.: Chem. Eng. Progress, 64, (12), 31 (1968).
[147]	Madsen R.F., Olsen O.J., Nielsen J.K., Nielson W.K.: Filtr. Separ., 9, 567 (1972).
[148]	Madsen R.F.: Hyperfiltration and Ultrafiltration in Plate-and-Frame Systems, Elsevier, Amsterdam 1977.
[149]	Pat. USA 3 872 014 (1975).
[150]	Schell W.J.: Water and Sewage Works, <u>126</u> , Reference Number, R-88 (1979).
[151]	Strathmann H.: Pure Appl. Chem., 46, 213 (1976).
[152]	Goldsmith R.L.: J. Eng. Ind., <u>97</u> , 238 (1975).
[153]	Hollier M.: Ind. Water Eng., <u>15</u> (3), 20 (1978).
[154]	Loop F.: Plat, Surf. Finish, <u>62</u> (7), 32 (1978).
[155]	Bansal J.K.: Ind. Water Eng., <u>13</u> , 6 (1976).
[156]	Hockenberry H.R., Lieser R.E.: J. Am. Soc. Lubrication Eng., <u>33</u> , 247 (1977).
[157]	Knobloch H.: Dechema-Monographien, <u>80</u> (1616-1638), 259 (1977).
[158]	Zahka J., Mir L.: Chem, Eng. Progress, 73 (12), 53 (1977).
[159]	Mir L., Eykamp W., Goldsmith R.L.: Ind. Water Eng., 14, 35 (1977).
[160]	Trauter J., Ruess B.: Melliand Textilber., <u>58</u> , 107 (1977).
[161]	Channabasappa K.C.: Desalination, <u>18</u> , 15 (1976).
[162]	De Boer R., Hiddink J.: Desalination, <u>35</u> , 169 (1980).
[163]	Rubin J.: Desalination, <u>35</u> , 193 (1980).
[164]	Maubois J.L.: J. Soc. Dairy Technol., 33 (2), 58 (1980).
[165]	Brzyski W.: Przem. Spoż., <u>32</u> , 51 (1978).
[166]	Goldberg M.: Desalination, <u>35</u> , 303 (1980).
[167]	Pepper D.: Chem. Eng., nr 339, 916 (1978).
[168	Glimenius R.: Desalination, <u>35</u> , 259 (1980).
[169]	Mogensen G.: Desalination, 35, 213 (1980).
170	Bhattacharyya D., Mc Carthy J.M., Grieves R.B., AJCHE J.: 20, 1208

(1974).

[171]	Tanny G.B., D'Agostino R., Isilf M.: Proc. 7th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea. 2, 307 (1980).
[172]	Olsen O.: Desalination, 35, 291 (1980).
[173]	Arika M., Kobayashi H., Kihara H.: Desalination, 23, 77 (1977).
[174]	Pat. USA 3 472 765 (1969).
[175]	Porter M.C.: AJChE Symp. Series, <u>69</u> (129), 100 (1973).
[176]	Iwał S., Ohmori H., Tanaka T.: Desalination, 23, 29 (1977).
[177]	Belfort G.: Desalination, 21, 285 (1977).
[178]	Harris L.R., Schatzberg P., Bhattacharyya D., Jacson D.F., Taylor D.W.: Water and Sewage Works, <u>128</u> (8), 66 (1978).
[179]	Goldsmith R.L., Kleper R.H., Mc Nulty K.J., Zahka J.G.: New Appli- cations for Ultrafiltration, paper presented at "A Three Day Semi- nar on Membrane Separation Technology", Clemenson University, Au- gust 17-19, 1977.
[180]	Goldsmith R.L., De Filippi R.P., Hossein S.: AIChE Symp. Series, <u>66</u> (120), 7 (1972).
[181]	Strathmann H.: Chemie Technik, 7, 333 (1978).
[182]	Kubiak Z.: Przegląd lekarski, 37, 579 (1980).
[183]	Fallik G.J.: Process. Biochem., 4, 9 (1969).
[184]	Strathmann H.: Sep. Sci. Technol., <u>15</u> , 1135 (1980).
[185]	O'Neill T.L., Fisette G.R., Lindsey E.E.: AIChE Symp. Series, 71 (151), 75 (1975).
[186]	Stavenger P.L.: Chem. Eng. Progress, <u>67</u> (3), 30 (1971).
[187]	Spatz D.D., Friendlender R.H.: Water, Sewage Works, <u>128</u> (2), 36 (1978).
[188]	Materiały informacyjne firmy Union Carbide.
[189]	Poradnik fizykochemiczny, WNT, Warszawa 1977.
[190]	Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie. 8d. 19, Verlag Chemie. Weinheim 1980.
[191]	Krekeler K., Wick G.: Polyvinylchlorid, Vol. 2, Verlag Chemie, Münch 1963.
[192]	Krik-Othmer Encyclopedia of Chemicel Technology, Vol. 21, Inter- science, New York 1963.
[193]	Strathmann H., Scheible P.: Kolloid - Z.u.Z. Polymere, <u>246</u> , 669 (1971).
[194]	Neogi P.: AIChE J., 29, 403 (1983).
[195]	Hirose S., Shimizu A., Nose T.: J. Appl. Polym. Sci., 23, 3193 (1979).
[196]	Yarnabe T., Yoshida S.: Proc. 5th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea, $\underline{4}$, 219 (1976).
[197]	Hilderbrand J.H., Scott R.L.: The Solubility of Nonelectrolytes, Dover, New York 1949.
[198]	Brandrup J., Immergut E.H.: Polymer Handbook, Interscience, New York 1967.
[199]	Hansen C.M.: Ind. Eng. Chem. Prod. Ree. Develop., 8, 2 (1969).
[200]	So M.T., Eirich R.R., Strethmann H., Beker R.W.: Polymer Letters, 11, 193 (1971).
[201]	Fromer M.A., Matz R., Rosenthal U.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. De- velop., <u>10</u> , 193 (1971).
[202]	Broekhoff J.C.P., De Boer J.H.: J. Catal., 9, 9 (1967); 10, 391 (1967).

[203]	Broekhoff J.C.P.: Adsorption and Capillary, Thesis, Delft, Holland 1969.
[204]	Ihm S.K., Ruckenstein E.: J. Colloid. Inter. Sci., 61, 146 (1977).
[205]	Ościk J.: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1973.
[206]	Gregg S.J., Sing K.S.W.: Adsorption, Surface Area and Porosity, (tłum. ros.), Izd. Mir, Moskwa 1970.
[207]	Young D.M., Crowell A.C.: Fizyczna adsorpcja gazów, PWN, Warszawa 1968.
[508]	Joyner L.G., Weinberger F.B., Montgomery C.W.: J. Amer. Chem. Soc., 67, 2182 (1945).
[209]	Dubinin M.M.: Izw. AN SSSR, Ser. chim. nauk, nr 6 (1966).
[210]	Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.: J. Am. Chem. Soc., <u>73</u> , 373 (1951).
[211]	Breens L., Bargeman D., Smolders C.A., Proc. 6th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea, $\underline{3}$, 165 (1978).
[212]	Mejbaum-Katzenellenbogen W., Mochnacka J., Kurs praktyczny z bio- chemii, PWN, Warszawa 1966.
[213]	Lowry O.H., Rosenbrough N.J., Farr A.L., Randall R.J., J. Biol.Chem., 193, 265 (1951).
[214]	Taleb-Bandiab A., Vergnaud J.M.: J. Appl. Polym. Sci., 25, 499 (1980).
[215]	Granath K.A.: J. Coll. Sci., 13, 308 (1958).
[216]	Suzuki M., Marshall P.A., Weissberg S.G.: J. Chem. Eng. Jap., <u>9</u> , 203 (1976).
[217]	Wales M., Marshall P.A., Weissberg S.G.: J. Polym. Sci., <u>10</u> , 225 (1953).
[218]	Morawetz H.: Fizykochemia roztworów makrocząsteczek PWN, Warszawa 1970.
[219]	Middeton E.: J. Membr. Biol., <u>47</u> , 129 (1979).
[220]	Colton C.K., Friedman S., Wilson D.E., Lees R.S.: J. Clin. Inv., 51, 2472 (1972).
[221]	Bellucci F., Drioli E., Scardi V.: J. Appl. Polym. Sci., <u>19</u> , 1639 (1975).
[222]	Nguyen Q.T., Aptel P., Neel J.: J. Membr. Sci., 7, 141 (1980).
[223]	Kipling J.J.: Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes, Acade- mic Press. London - New York 1965.
[224]	Howard G.J., Connell P.: J. Phys. Chem., <u>71</u> , 2974 (1967).
[225]	Hsieh F., Matsuura T., Sourirajan S.: J. Appl. Polym. Sci., <u>23</u> , 561 (1979).
[226]	Hsieh F., Matsuura T., Sourirajan S.: Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev., <u>18</u> , 414 (1979).
[227]	Hermanowicz W., Dożeńska W., Dolido J., Koziorowski B.: Fizyczno- chemiczne badanie wody i ścieków, "Arkady", Warszawa 1976.
[228]	Lindberg H.: Vattenhygien, <u>19</u> , 106 (1963).
[229]	Methods in Carbohydrate Chemistry, Academic Press, New York 1962.
[230]	Kin Z.: Przem. Papiern., <u>34</u> , 102 (1978).
[231]	Bhattacharyya D., Jumawan R.B., Grieves R.B.: Sep. Sci., Technol., 14, 529 (1979).
[232]	Matz R., Zisner E., Herscovici G.: Desalination, 24, 113 (1978).
[233]	Reich H.: VDJ-Z., 120, 359 (1978).

[234] Advanced Pollution Abatement Technology in the Pulp and Paper Industry, OECD Report, Paris 1972.

[235] Pichon M., Muratore E., Monzie P.: Bull. A.T.I.P., <u>26</u>, 9 (1974); Paper Trade J., <u>158</u>, 26 (1974).

W trakcie opracowywania pracy ukazały się następujące publikacje dotyczące omawianych zagadnień:

- 1. Peppas N.A., Meadows D.L.: J. Membr. Sci., 16, 361 (1983).
- 2. Matthiason E.: J. Membr. Sci., <u>16</u>, 23, (1983).
- 3. Staverman A.J.: J. Membr. Sci., <u>16</u>, 7 (1983).
- 4. Lopez-Leiva M., Tragardli G.: Chem. Techn. (Leipzig), 35, 381 (1983).
- 5. Zeman L.J.: J. Membr. Sci., 15, 213 (1983).
- 6. Klein E., Feldhoff P., Turnham T.: J. Membr. Sci., 15, 245 (1983).
- 7. Capannelli G., Vigo F., Munaris .: J. Membr. Sci., 15, 289 (1983).
- 8. Ann. J. Membr. Sci., <u>14</u>, 303 (1983).
- 9. Quinn R.M.: Desalination, <u>46</u>, 113 (1983).
- Guanghu F., Beoquan Z., Jiayan Ch., Lingying Z.: Desalination, <u>46</u>, 321 (1983).
- 11. Walch A.: Desalination, <u>46</u>, 303 (1983).
- 12. Olsen O.J., Haagsen U.R.: Desalination, <u>47</u>, 257 (1983).
- 13. Paul H.: Desalination, <u>47</u>, 293 (1983).
- 14. O'Sullivan T.J., Epstein A.C., Korchin S.R.: Chem. Eng. Progr., <u>80</u>. (1), 68 (1984).
- 15. Tinghui L., Chan K., Matssura T.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23, 116 (1984).
- 16. Sarbolanki M.N.: J. Appl. Polym. Sci., 29, 743 (1984).
- 17. Strathmann H.: Polym. Mater. Sci. Eng., <u>50</u>, 238 (1984).
- 18. Zeman L., Tkacik G.: Polym. Mater. Sci. Eng., <u>50</u>, 102 (1984).
- 19. Smolders C.A., Vugtereen E.: Polym. Mater. Sci. Eng., 50, 177 (1984).
- 20. Aizawa M.: Polym. Mater. Sci. Eng., 50, 334 (1984).

restationer anticone trace special. Presidentes anticones anticones anticones attractivenesses and and and restation of presidential alots, and a shings at fridigioneral and the state of training alots alots and alots and alots and and a state from the bigging alots and any inclusion of any inclusion and any and the state of the state of a st STUDIA NAD OTRZYMYWANIEM, STRUKTURĄ, WŁASNOŚCIAMI TRANSPORTOWYMI I ZASTOSOWANIEM MEMBRAN DO ULTRAFILTRACJI

Streszczenie

Opracowano sposób otrzymywania membran ultrafiltracyjnych z octanu celulozy i polimerów niecelulozowych (polisulfon, poliakrylonitryl, polichlorek winylu i politlenek dwumetylofenylu). Mechanizm formowania membran przedstawiono w oparciu o zależności termodynamiczne i kinetyczne procesu rozdziału fazowego. Proces ten umożliwia otrzymanie membran asymetrycznych, tj. złożonych z warstwy naskórkowej tworzącej się w wyniku procesu krystalizacji lub żelowania zachodzącego przy wysokich stężeniach polimeru oraz podłoża membrany powstającego jako efekt rozdziału fazowego typu ciecz-ciecz. Szybkość procesu rozdziału fazowego determinuje możliwość otrzymania membran o strukturze gębczastej lub z dużymi makroporami o różnych kształtach. Przedyskutowano parametry wpływające na proces formowania membran.

Strukturę porowatą membran oznaczano metodą adsorpcji i desorpcji azotu oraz w oparciu o pomiary transportu wody. Średni promień porów obliczano z objętości porów i powierzchni właściwej oraz dla porównania z danych przepuszczalności wody. Dane te umożliwiły także określenie grubości warstwy naskórkowej membran. Rozkład wielkości porów oraz wartości dominującego promienia porów w membranach obliczono stosując metodę Broekhoffa-de Boera. Parametry struktury porowatej zależały w głównej mierze od rodzaju polimeru i jego stężenia w roztworze błonotwórczym.

Otrzymane membrany charakteryzowano określając własności transportowe wody i roztworów związków wielkocząsteczkowych (PEG, dekstrany, białka) o różnych masach cząsteczkowych i konfiguracji częsteczek. Szybkości transportu wody i roztworów makroczęsteczek zmieniały się w zależności od zwartości membran i ich grubości, masy częsteczkowej makroczęsteczek i ciśnienia. Wszystkie badane membrany (z wyjątkiem membran z PCW) zatrzymywały całkowicie białka, a stopień zatrzymania "PEG i dekstranów zależał od rodzaju membrany, masy częsteczkowej i konfiguracji makroczęsteczek. Przedyskutowano przyczyny tego zjawiska.

Przebadano możliwości praktycznego wykorzystania otrzymanych membran. Stwierdzono ich przydatność między innymi do frakcjonowania odpadowych cieczy na frakcje zawierające substancje o różnych masach cząsteczkowych, np. do oddzielania lignosulfonianów od węglowodanów z odpadowych ługów powarzelnych z przemysłu celulozowego. Pozytywne wyniki dały również próby zastosowania membran do usuwania z roztworów substancji wielkocząsteczkowych, jak również o koloidalnym stopniu dyspersji,przeprowadzone na przykładzie oczyszczanie ścieków emulsyjnych, bezpośrędniej ultrafiltracji ścieków komunalnych i oczyszczania ścieków z mycia masy celulozowej.

a more a second provide the second of the second state, adding a second state of the s

Distances of provide and an electric relative adda plant 2 arrivation for a 2 arrivation of providence antipate spectric plant arrivate blant. Special files why help provide at all an of 2 plant and 2 arrivate arrivate and arrivate and 1 spectrations with the plant of a standard for and a standard and and a standard arrivation of a standard for an arrivate an arguitation of a and a standard arrivation and and a standard arrivation of a stand an arguitation of a and a standard arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a standard arrivation of a arrivation of a standard arrivation of a arrivation of a standard arrivation o

the section of the se

and is married with the second statement of the second

ИССЛЕДОВАНИЛ НАД ИЗГОТОВЛЕНИЕМ, СТРУЛТУРОЛ, ТРАНСПОРТНАМИ СБОИСТВАМИ И ПРИМЕНЕНИЕМ МЕМБРАН ДЛЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАДИИ

Резюме

Разработан метод получения ультрафильтрационных мембрам из ацетата целлулозы и нецеллулозных полимеров (полицилофан, полиакрилонитрил, поливинилхлорид, полиокись диметилфенила). механизм сормирования мембран представлен, основываясь на термодинамических и кинетических уравнениях процесса фазового разделения. Процесс этот даёт возможность получить ассиметрические мембраны. Мембран сложненных с верхнего слоя, получаемого в результате процесса кристализации или гелисобразования, имеющего место при больших концентрациях полимера и основы мембраны, получаемой как эффект фазового раздела типа жидкость-жидкость. Скорость процесса фазового раздела Предопределяет возможность получения мембран с пористой структурой или-же с большими микропорами различной конфигурации.

Оговорены параметры влияющие на процесс формирования мембран.

Пористую структуру мембран обозначено методом адсорбции и десорбции азота а также на основание измерения транспортных свойств воды. Средний диаметр пор расчитан из объёма пор и удельной площади а также сравнивая данные о пропускаемости воды. Данные эти позволили также на определение толцины поверхностного слоя мембран.

Распределение величины пор а также значений домминирующего диаметра пор в мембранах, расчитано применяя метод Брокхоффа – де Бора. Параметры пористой структуры главным образом зависели от рода полимера и его концентрации в плёнкообразовательном растворе. Получены мембраны были характеризованы при помощи определения транспортных свойств воды и растворов многомолекулярных веществ (ПЭГ, декстрины, белки) с разной молекулярной массой и конфигурацией молекул. Скорости транспорта воды и растворов макрочастиц изменялись в зависимости от плотности мембран и их толщины, молекулярной массы макрочастиц и давления.

Все исследованные мембраны (за исключением мембран из ПЦВ) полностью задерживали белки а степень задержки ПЭГ и декстринов зависела от рода мембран, молекулярной массы и конфигурации макрочастиц. Оговорены причины этого явления.

Исследованы возможности практического применения полученных мембран. Показана их пригодность, в частности к фракционированию одпадовых жидкостей на фракции содержащие вещества с разными молекулярными массами. На пример к разделению лигносульфонианов от углеродов из отпадовых поварочных щелочей в целлулоидной промышленности.

Положительные результаты были получены также при пробах применения мембран для удаления из растворов крупномолекулярных веществ также с коллоидальной степенью дисперсии. Пробы проводились при очистке эмульсионных сбросов, при ультрафильтрации городских сбросов и при очистке сбросов с мойки целлулозовой массы.

An entry of the entry of the entry second to determine we transmission and the transmission of the second to be the second to be the entry of the en

- 195 -

THE PREPARATION OF ULTRAFILTRATION MEMBRANES, THEIR STRUCTURE, TRANSPORT PROPERTIES AND APPLICATION

Summary

A method has been developed to obtain ultrafiltration membranes from celluloss acetate and non-cellulose polymers (polysulphone, polyacrylonitrile, polyvinyl chloride and dimethylphenyl polyoxide). The mechanism of the formation of membranes has been described on the basis of thermodynamic and kinetic relations in the process of phase separation. Such a process makes it possible to obtain asymmetric membranes, i.e. membranes composed of a skin layer resulting from the process of crystallization or gelation occurring at high polymer concentrations, and membrane substrate resulting from the phase separation of the liquid-liquid type. The rate of the phase aeparation determines the possibility of obtaining spingy membranes or membranes with large macropores of various shapes. Discussed have been also the parameters affecting the formation of these membranes.

The porous structure of membranes was determined making use of the adsorption and desorption of nitrogen, basing on measurements of the transporting of water. The mean radius of the pores was calculated from the volume of the pores and their specific surface, end comparatively also from the permeability of water. These data have also made it possible to determine the thickness of the skin layer of the membranes. The distribution of pore sizes and values of their radii in the membranes was calculated by means of the Broekhoff-de Boer method. The parameters of the porous structure depended mainly on the kind of the polymer and its concentration in the membrane-forming solution.

The obtained membranes were described by determining the transporting properties of water and solutions of macromolecular compounds (PEG, dextranes, proteins) with different molecular weights end different configurations of the molecules. The transport rate of water and macromolecular solutions varied depending on the compactness and thickness of the membranes, on the molecular weight and on pressure. All the tested membranes (with the exception of polyvinyl chloride membranes) retained all the proteins, and the extent of retaining PEG and dextranes depended on the kind of the membrane, the molecular weight and configuration of the macromolecules. The reasons of this phenomenon have been discussed in detail. The possibilities of applying the obtained membranes have been investigated. It has been found that they may be used, among others, for the fractionation of waste liquids into fractions containing substances with various molecular weights, e.g. for the separation of lignosubhonates from the carbohydrates of post-digest lyes in the cellulose industry. Positive results have also been obtained when these membranes were applied with the purpose of removing macromolecular substances from the solutions, as well as from solutions with colloidal dispersion. Such tests were carried out in imitation of the treatment of emulsive sewage, direct ultrafiltration of municipal wastes and the treatment of wastes resulting from the washing of cellulose pulp.



WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻNA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:

44-100	Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b
44-100	Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
40 -950	Katowice - Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
40~098	Katowice - Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
41-900	Bytom - Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
41-500	Chorzów - Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
41-300	Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
47-400	Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
44-200	Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
41-200	Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
41-800	Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
00-901	Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN — Pałac Kultury i Nauki

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.