ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1980

Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 22 Nr kol. 658

Michał BODZEK, Oskar KOMINEK

JEDNOSTKOWY MODUŁ RUROWY DLA ODWRÓCONEJ OSMOZY I ULTRAFILTRACJI

Streszczenie. Opracowano zestaw badawczy z jednostkowym elementem modułu rurowego dla odwróconej osmozy i ultrafiltracji. Przedstawiono sposób otrzymywania i termicznej modyfikacji asymetrycznych membran rurowych z octanu celulozy. Opisano budowę i sposób przygotowania jednostkowego elementu rurowego modułu membranowego. Wykonano badania charakterystyki pracy różnych typów acetylocelulozowych membran, umożliwiające wstępną ocenę ich przydatności do przerobu ścieków.

Odwrócona osmoza i ultrafiltracja

Podstawowe zalety metod rozdzielania i zatężania opartych na odwróconej osmozie i ultrafiltracji, a więc realizacja procesu bez przemiany fazowej i w temperaturze otoczenia, możliwość oddzielania składników o wielkości cząstki czy jonu, predystynują je do skutecznego rywalizowania z klasycznymi metodami. Świadczą o tym wyniki prób zastosowania w różnej skali odwróconej osmozy i ultrafiltracji, jako samodzielnej operacji lub w połączeniu z innymi metodami, do odsalania i oczyszczania wód naturalnych, oczyszczania ścieków oraz w niektórych procesach technologicznych w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i chemicznym.

Procesy odwróconej osmozy i ultrafiltracji polegają, jak wiadomo, na rozdzielaniu roztworu przy użyciu polimerowych błon półprzepuszczalnych na dwie fazy ciekłe - permeat (ultrafiltrat) i koncentrat - różniące się zarówno ilością, jak i rodzajem substancji rozpuszczonej. Siłą napędową obu procesów jest przyłożone po stronie rozdzielanego roztworu odpowiednio duże ciśnienie robocze.

W większości pracujących instalacji stosuje się, klasyczne w zastosowaniu do odwróconej osmozy i ultrafiltracji, asymetryczne błony typu Loeba-Sourirajana z octanu celulozy.

W wyniku badań prowadzonych na całym świecie dość szybko skrystalizowały się cztery zasadnicze kierunki rozwiązania konstrukcyjnego właściwego zestawu z błonami. Producenci amerykańscy i zachodnioeuropejscy oferują moduły membranowe typu rurowego, kapilarnego, płytowo-ramowego i spiralnego [1, 2].

Największe perspektywy szerszego zastosowania, zwłaszcza w technologii wody i ścieków, mają moduły typu rurowego. Spośród znanych rozwiązań konstrukcyjnych systemu rurowego układ zawierający membranę wewnątrz rury nośnej wykazuje szereg zalet, które można zestawić następująco [1, 2]:

- powierzchnia porowatej lub perforowanej rury nośnej łączy jednocześnie funkcje naczynia ciśnieniowego i powierzchni podparcia membrany, co upraszcza konstrukcję całego modułu;
- układ rurowy gwarantuje objęcie całej powierzchni membrany przepływem cieczy, eliminując w ten sposób konieczność stosowania promotorów burzliwości, zmniejszając problemy odkładania się substancji obcych na powierzchni membrany i ułatwiając mechaniczne, hydrauliczne lub chemiczne czyszczenie membran;
- istnieje możliwość łatwej wymiany uszkodzonego elementu rurowego często bez konieczności unieruchamiania całego urządzenia.

Ze względu na łatwość obsługi, możliwość wymiany zużytych elementów rurowych i prostą konstrukcję moduły rurowe powinny znaleźć najszersze zastosowanie w instalacjach odwróconej osmozy i ultrafiltracji, przede wszystkim dla oczyszczania ścieków i jednostkowych operacji w przemyśle spożywczym oraz chemicznym.

Część doświadczalna

Ze względu na niedostępność modułów membranowych, a nawet samych membran, na rynku krajowym, co ogranicza badania nad zastosowaniem nowej techniki rozdzielania do oczyszczania ścieków, istnieje pilna potrzeba opracowania zestawów badawczych do prowadzenia procesu odwróconej osmozy i ultrafiltracji. Próby w powyższym zakresie zostały podjęte przez autorów niniejszej publikacji, w której przedstawiono budowę i sposób przygotowania jednostkowego elementu modułu rurowego oraz preparatykę i testowanie odpowiednich membran.

1. Preparatyka membran rurowych

Ogólna technologia preparowania membran w kształcie rury jest analogiczna do otrzymywania membran płaskich, znacznie bardziej złożone są jednak problemy techniczne występujące przy ich produkcji, modyfikacji termicznej oraz uszczelnianiu końców przy osadzaniu w rurze metalowej.

W pracy przedstawiono sposób preparowania asymetrycznych membran z octanu celulozy zarówno dla zakresu odwróconej osmozy, jak i ultrafiltracji. Dla ultrafiltracji opracowano metodę otrzymywania membran znanych w literaturze pod symbolami UF-17 [3] oraz F [4], natomiast dla zakresu odwróconej osmozy membran typu Batch-301 [5] i Batch-400 [6], modyfikowanych termicznie w 60-80°C.

Tablica 1

Warunki preparowania membran z octanu celulozy

Rodzaj błony / Warunki preparowania	Osmotyczne		Ultrafiltracyjna	Ultrafiltracyjne z formamidem	
	Batch-301	Batch-400	UF-17	F_1	F_2
Skład roztworu błonotwórczego, % wag.:					
Octan celulozy	17,0	17,0	15,5	13,0	17,0
Aceton	68,0	56,0	65,9	52,0	48,0
Nadchloran magnezowy	1,5	-	2,28	-	-
Formamid	-	27,0	-	35,0	35,0
Woda	13,5	-	16,38	-	-
Temp. roztworu błonotwórczego, °C	0	24	0	0-5	0-5
Temp. atmosfery preparowania, °C	23-25	24	20	19-24	19-24
Atmosfera odparowania rozpuszczalnika	Powietrze w równowadze z 30% wodnym roztworem acetonu	Powietrze w równowadze z 30% wodnym roztworem acetonu	Powietrze	Powietrze	Powietrze
Czas odparowania rozpuszczalnika, s	120	30	50	60	60
Czas żelowania w temp. 0-2°C, h	1	1	1	1	1

W tablicy 1 podano skład roztworów błonotwórczych oraz warunki preparowania badanych membran. Roztwory błonotwórcze różniły się procentowym udziałem octanu celulozy i rodzajem modyfikatora, co w istotny sposób wpływało na efektywną wielkość porów, a tym samym na charakterystykę pracy otrzymywanych membran.

Do preparowania membran rurowych zaadaptowano metodę opisaną przez S. Loeba [7]. Membrana formowała się w szczelinie pierścieniowej utworzonej pomiędzy szklaną rurą do odlewania i ruchomym trzpieniem odlewniczym. Samocentrujący się trzpień składa się z części roboczej w kształcie walca oraz części stożkowej, pozwalającej na łagodny spływ roztworu błonotwórczego do szczeliny, w której formowała się membrana. Część stożkowa zakończona jest wkręcaną końcówką, do której przymocowana jest linka nylonowa do zawieszania trzpienia. W czasie odlewania błony rura szklana, ustawiona pionowo w prowadnicach, pozostawała nieruchoma, natomiast trzpień odlewniczy poruszał się ku górze ze stałą prędkością. Odlewanie poprzedzo-

ne było wprowadzeniem do rury, powyżej trzpienia odlewniczego, roztworu błonotwórczego w ilości wystarczającej do odlania jednej membrany.

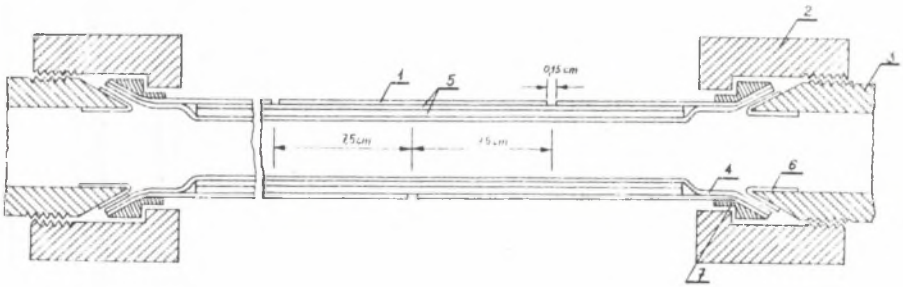
Otrzymaną w powyższy sposób błonę poddawano w określonych warunkach kolejno procesowi odparowania rozpuszczalnika oraz żelowaniu. W czasie żelowania błona kurczy się, przede wszystkim w wyniku wymycia acetonu i nie przylega do rury szklanej, co ułatwia wyjmowanie membrany. Własności rozdzielcze posiada wewnętrzna warstwa powierzchniowa membrany rurowej, tzn. ta, z której w czasie formowania odparowywał rozpuszczalnik. Powierzchnia robocza otrzymanej membrany wynosi 0,023 m^2.

2. Budowa i sposób przygotowania jednostkowego elementu modułu rurowego

Prawidłowe działanie modułu rurowego zależy od właściwego osadzenia membrany w perforowanej rurze nośnej oraz uszczelnienia końców membrany.

Na element jednostkowy modułu rurowego składa się: perforowana (dziurkowana) rura nośna o średnicy wewnętrznej 0,018 m, membrana rurowa, warstwa tkaniny nylonowej nawinięta na membranę oraz elementy uszczelniające i łączące z pozostałą częścią instalacji. Zadaniem tkaniny nylonowej jest zabezpieczenie membrany przed bezpośrednim zetknięciem się z dziurkowaną rurą oraz odprowadzenie filtratu do otworków w rurze.

Problem techniczny uszczelnienia membrany w module rozwiązano przez chemiczne plastyfikowanie jej końców (mieszaniną alkoholu n-propylowego i octanu etylowego w stosunku obj. 9:1), co umożliwia ich rozszerzenie w taki sposób, by ściśle przylegały do stożkowych końców rury nośnej.



Rys. 1. Osadzenie i uszczelnienie membrany w rurze nośnej
1 - rura nośna mosiężna, 2 - nakrętka, 3 - łącznik, 4 - membrana, 5 - warstwy nylonowe, 6 - uszczelka gumowa, 7 - tuleja

Na rys. 1 przedstawiono schemat osadzenia i uszczelnienia membrany w rurze nośnej.

Do łączenia gotowego elementu jednostkowego modułu membranowego z pozostałą częścią aparatury lub innymi modułami służą stożkowe nagwintowane łączniki metalowe. Między membranę i stożkowy łącznik wprowadza się gumową uszczelkę i po dokręceniu nakrętki uzyskuje się odpowiedni nacisk na uszczelnienie.

Powstały w ten sposób moduł roboczy może zostać użyty bezpośrednio tylko w przypadku montowania membran ultrafiltracyjnych. Membrany przeznaczone do pracy w zakresie odwróconej osmozy należy modyfikować termicznie w celu uzyskania odpowiednich własności rozdzielczych.

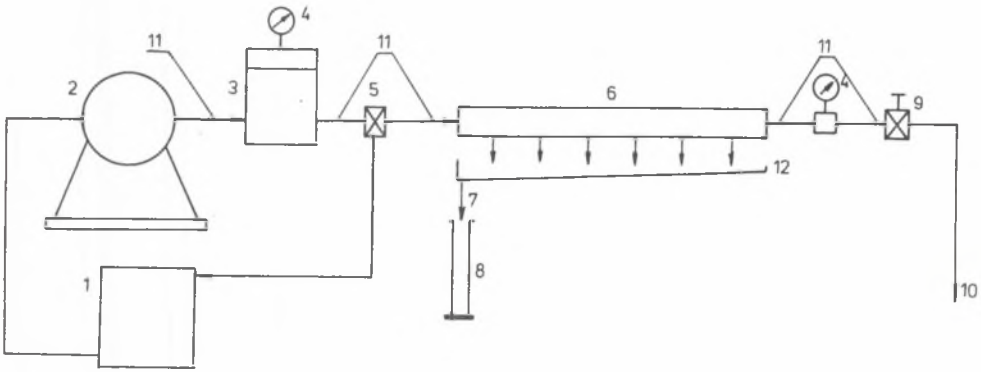
Modyfikację termiczną membran prowadzono w zestawie składającym się ze zbiornika z wodą, zawierającego układ termostatujący oraz pompy tłoczącej wodę przez moduł z membraną rurową. Proces polega na przepuszczaniu przez moduł gorącej wody destylowanej (przez określony okres czasu i o założonej temperaturze) pod ciśnieniem około 0,025 MPa, z szybkością gwarantującą utrzymanie stałej temperatury na obu końcach membrany. Chłodzenie modułu następuje w wyniku przepuszczania wody destylowanej o temp. otoczenia i pod ciśnieniem ok. 0.05 MPa.

Stosowane nadciśnienie w czasie modyfikacji jest konieczne dla zapewnienia dokładnego przylegania membrany do wewnętrznej powierzchni rury nośnej; podczas wygrzewania błona ulega kurczeniu i w związku z tym mogłaby stracić kontakt z powierzchnią podłoża. W takim przypadku, w czasie pracy pod wysokimi ciśnieniami, membrana byłaby narażona na dodatkowe naprężenia rozciągające, niszczące jej mikrostrukturę i prowadzące nawet do zerwania membrany. Z tego względu modyfikację prowadzi się pod ciśnieniem przewyższającym naprężenia powstające przy kurczeniu się membrany. Pod wpływem temperatury materiał membrany w pierszej fazie odkształca się plastycznie, aż do uzyskania idealnego kontaktu z podłożem. W dalszej fazie wygrzewania membrana osiąga mikrostrukturę nadającą jej wymagane własności rozdzielcze. Chłodzenie membrany prowadzi się również pod niewielkim ciśnieniem, dla utrzymania dobrego jej przylegania do podłoża i niedopuszczenia do kurczenia.

3. Aparatura do testowania membran rurowych dla ultrafiltracji i odwróconej osmozy

Badania testacyjne otrzymywanych membran rurowych prowadzono na aparaturze, której schemat przedstawiono na rys. 2. Roztwór testujący tłoczony jest przez pompę ciśnieniową (2) ze zbiornika roboczego (1) poprzez akumulator hydrauliczny (3) do modułu rurowego (6), skąd w postaci zatężonej wraca do zbiornika roboczego. Przechodzący przez membranę ultrafiltrat (permeat) zbierany jest i odprowadzany przez rynienkę (12) do skalowanego zbiornika filtratu (8). Aparatura wyposażona jest w manometry (4) do pomiarów ciśnienia w układzie oraz zawór redukcyjny (9) i bezpieczeństwa

(5). Poszczególne elementy zestawu połączone są mosiężnymi przewodami ciśnieniowymi (11).



Rys. 2. Schemat instalacji laboratoryjnej do testowania membran rurowych
1 - zbiornik z roztworem testującym, 2 - pompa ciśnieniowa, 3 - akumulator hydrauliczny, 4 - manometry, 5 - zawór bezpieczeństwa, 6 - moduł rurowy, 7 - odprowadzenie filtratu, 8 - zbiornik filtratu, 9 - zawór redukcyjny, 10 - odprowadzenie koncentratu, 11 - ciśnieniowe przewody mosiężne, 12 - rynienka zbierająca filtrat

W układzie zastosowano, po wprowadzeniu zmian uszczelnienia tłoka, pompę dozującą DF-50 produkcji krajowej, o wydajności 0-50 l/h i maksymalnym ciśnieniu roboczym 5,0 MPa. Dla zredukowania wahań ciśnienia, spowodowanych pracą pompy tłokowej, do przewodu wysokiego ciśnienia (przed modułem membranowym) podłączono akumulator hydrauliczny z poduszką powietrzną.

4.1. Testowanie membran rurowych

4.1. Metodyka testowania

Metodyka testowania membran rurowych różniła się w zależności od rodzaju stosowanych błon. Jednostkowy moduł rurowy z membraną ultrafiltracyjną po wmontowaniu do układu badawczego poddawano kondycjonowaniu, które polegało na przepuszczaniu wody destylowanej o strumieniu objętości 45 l/h, przy ciśnieniu kolejno 0,5,.0,75 i 1,0 MPa, przez okres 9 godzin (3 godziny przy każdym ciśnieniu). Próby te prowadzono w celu ostatecznego ukształtowania struktury membran oraz określenia wpływu ciśnienia na przepuszczalność błon.

W czasie właściwego testowania zbiornik napełniano roztworem testującym i po ustaleniu się założonych parametrów pracy (ciśnienie robocze, szybkość przepływu roztworu nad membraną) proces prowadzono systemem szar-

żowym do uzyskania założonej objętości filtratu, która we wszystkich próbach wynosiła 10% początkowej objętości roztworu testującego.

W każdej próbie testowania membran wyznaczano średnie wartości szybkości filtracji oraz stopnia rozdziału substancji testującej. Szybkość filtracji określano przez pomiar czasu odzysku 10% objętości roztworu testującego w postaci filtratu, a średni stopień rozdziału (R) obliczano z wyników analiz stężenia substancji testującej w filtracie i roztworze testującym:

$$R = \frac{C_1 + C_2 - 2C_3}{C_1 + C_2} 100 \ [\%]$$

gdzie:

C_1 - początkowe stężenie roztworu testującego,

C_2 - końcowe stężenie roztworu testującego,

C_3 - stężenie filtratu.

Jako roztwory testujące w przypadku membran ultrafiltracyjnych stosowano preparaty węglowodanowe (dekstrany) o określonych ciężarach cząsteczkowych oraz preparaty związków lignosulfonowych, wydzielone z celulozowych ługów powarzelnych.

Kondycjonowanie membran dla zakresu odwróconej osmozy polegało na przepuszczaniu przez układ badawczy wody destylowanej przy ciśnieniu 1,0 i 2,0 MPa przez okres 6 godzin. Sposób prowadzenia testacji był identyczny, jak dla membran ultrafiltracyjnych, a do testowania używano roztworów chlorku sodowego, siarczanu magnezowego, sacharozy, manoxolu OT oraz związków lignosulfonowych wydzielonych z ługów powarzelnych.

4.2. Charakterystyka membran ultrafiltracyjnych

Dla wstępnego doboru i oceny acetylocelulozowych membran rurowych, pod kątem ich przydatności do oczyszczania ścieków przemysłowych, opracowano metodę testowania otrzymanych błon ultrafiltracyjnych typu UF-17, F (F_1 i F_2) oraz Batch-301 (niemodyfikowanych termicznie).

W tablicy 2 podano średnie wartości przepływu wody destylowanej dla różnych typów membran. Dla danej membrany szybkość przepływu wzrasta wraz z ciśnieniem roboczym, a największą szybkość uzyskiwano na błonie F_1, co było uzasadnione składem roztworu błonotwórczego i warunkami preparowania tych membran. Mniejszą porowatość wykazywały membrany typu Batch-301 niemodyfikowane termicznie oraz UF-17,,których roztwory błonotwórcze zawierały jako modyfikator nadchloran magnezc y.

Właściwe testowanie membran ultrafiltracyjnych polegało na określeniu szybkości filtracji i stopnia rozdziału wymienionych uprzednio roztworów testujących, przy stałych warunkach pracy membran:

- ciśnienie - 0,75 MPa,
- strumień objętości roztworu nad membraną - 45 l/h,

Tablica 2

Gęstość strumienia wody destylowanej przez rurowe, ultrafiltracyjne membrany z octanu celulozy

Powierzchnia membrany - 0,023 m^2
Strumień objętości wody na membraną - 45 1/h

Ciśnienie robocze, MPa	0,5	0,75	1,0
Rodzaj membrany	Gęstość strumienia		
	$m^3/m^2.d$	$m^3/m^2.d$	$m^3/m^2.d$
Batch-301 niemodyfikowana	0,996	1,37	1,82
UF-17	1,21	1,71	2,08
F_1	7,12	9,15	-
F_2	3,36	4,43	5,41

Tablica 3

Wyniki testowania ultrafiltracyjnych rurowych membran z octanu celulozy

Powierzchnia membrany - 0,0230 m^2
Ciśnienie robocze - 0,75 MPa
Strumień objętości - 45 1/h
Stężenie początkowe - 1000 mg/l
Stopień odzysku filtratu - 10%

Czynnik testujący	Ciężar cząsteczkowy	Batch-301		UF-17		F_2		F_1	
		Szybkość filtracji $m^3/m^2.d$	Stopień rozdziału %	Szybkość filtracji $m^3/m^2.d$	Stopień rozdziału %	Szybkość filtracji $m^3/m^2.d$	Stopień rozdziału %	Szybkość filtracji $m^3/m^2.d$	Stopień rozdziału %
Woda destylowana	-	1,37	-	1,71	-	4,43	-	9,15	-
Dekstran	5000	0,645	96,4	0,761	90,4	3,80	85,7	7,78	80,8
Dekstran	40000	0,393	99,4	0,357	99,05	2,06	98,0	3,29	90,8
Dekstran	80000	0,334	99,6	0,264	99,05	0,537	99,05	0,865	98,4
Dekstran	110000	0,312	100	0,250	99,05	0,351	99,05	0,433	99,05
Lignosulfoniany wapniowe	-	0,630	85,8	0,520	83,3	0,670	75,3	0,702	72,2
Alkalignina	-	0,452	83,6	0,349	82,2	0,600	71,4	0,656	65,6

- stężenie początkowe roztworu testującego - 1000 mg/l,
- stopień odzysku filtratu - 10%.

W celu określenia przydatności badanych membran do oczyszczania ścieków pocelulozowych, dla których opracowuje się w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska metodę membranowego przerobu, testowanie prowadzono również na preparatach związków lignosulfonowych wydzielonych z ługów powarzelnych. Sole wapniowe kwasów lignosulfonowych wyodrębniano z ługu po-

siarczynowego, a alkaligninę z ługu czarnego (posiarczanowego) wg sposobu opisanego w polskiej normie [8].

Do ilościowego oznaczania związków lignosulfonowych w badanych roztworach stosowano zmodyfikowaną przez Barnesa kolorymetryczną metodę nitrozoligninową Pearl-Bensona [9]. Zawartość węglowodanów w roztworach dekstranów oznaczano miareczkowo metodą Somogyi [10] w skali mikro.

Przez zastosowanie opisanej metodyki określono charakterystykę czterech typów ultrafiltracyjnych, rurowych membran z octanu celulozy. Na podstawie przedstawionych w tablicy 3 wyników testowania badanych membran stwierdzono, że w miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego stosowanych preparatów węglowodanowych w znacznym stopniu maleje szybkość filtracji, zwłaszcza dla błon o największej porowatości. Ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego dekstranu wzrasta również stopień rozdziału na danej błonie. Wartości uzyskiwanego stopnia rozdziału i szybkości filtracji dekstranu zależą od rodzaju użytej do testowania błony w ten sposób, że w miarę wzrostu porowatości membrany rośnie szybkość filtracji, a maleje stopień rozdziału roztworów dekstranu. Analizując wyniki testowania ultrafiltracyjnych membran rurowych można określić w przybliżeniu minimalny ciężar cząsteczkowy substancji całkowicie zatrzymanych przez badane błony ("cut off"):

membrana Batch-301 - ok. 5000
membrana UF-17 - 5-40 tys.
membrana F_2 - 40-80 tys.
membrana F_1 - 80-110 tys.

Na podstawie wyników testowania przy użyciu wodnych roztworów lignosulfonianów wapniowych i alkaligniny stwierdzono, że w miarę wzrostu porowatości membrany maleje stopień rozdziału związków lignosulfonowych. Dla membran typu Batch-301 i UF-17 uzyskiwano ponad 80-procentowy stopień rozdziału, a dla błon typu F stopień rozdziału wynosił 65-75%, w zależności od rodzaju błony i testowanego związku lignosulfonowego. Na wszystkich testowanych membranach uzyskiwano wyższe stopnie rozdziału lignosulfonianów wapniowych niż alkaligniny, przy czym na błonach mniej zwartych (Batch-301 i UF-17) różnice były niewielkie.

Porównanie wyników rozdziału preparatów lignosulfonowych oraz dekstranów o zdefiniowanym ciężarze cząsteczkowym pozwala na przybliżone wyznaczenie procentowej zawartości cząstek o określonym ciężarze cząsteczkowym w wydzielonej alkaligninie i ligninosulfonianach wapniowych. W oparciu o powyższe, skład frakcyjny stosowanych do testowania preparatów powinien kształtować się następująco:

- frakcja o ciężarze cząsteczkowym poniżej 5 tys. - 14-16%
- " " " 5-40 tys. - 2-3%
- " " " 40-80 tys. - 7-12%
- " " " 80-110 tys. - 3-5%
- " " " powyżej 110 tys. - 66-72%.

4.3. Membrany dla zakresu odwróconej osmozy

Określono charakterystykę membran typu Batch-301 i Batch-400 modyfikowanych termicznie w temp. 60, 70, 80 i 90°C.

Charakterystykę półprzepuszczalnych membran dla odwróconej osmozy ustala się zazwyczaj przez pomiar szybkości przepływu wody destylowanej przez membranę oraz szybkości filtracji i stopnia rozdziału wodnych roztworów chlorku sodowego. W celu ustalenia pełnej charakterystyki błon pod kątem ich przydatności do oczyszczania ścieków przemysłowych, do testowania wytypowano ponadto roztwory siarczanu magnezowego, sacharozy, manoxolu OT (dwuoktylosulfobursztynianu sodowego) oraz lignosulfonianów wapniowych i alkaligniny. Testowanie prowadzono przy stałych parametrach pracy membran:

- ciśnienie 2,0 MPa,
- strumień objętości roztworu nad membraną 45 l/h,
- stopień odzysku permeatu 10%.

Tablica 4

Wpływ ciśnienia i temperatury modyfikacji na gęstość strumienia wody destylowanej przez membrany dla zakresu odwróconej osmozy

Powierzchnia membrany - 0,023 m^2
Strumień objętości wody nad membraną - 45 l/h

Rodzaj błony	Membrana Batch-301		Membrana Batch-400	
Ciśnienie robocze, MPa	1,0	2,0	1,0	2,0
Gęstość strumienia	$m^3/m^2.d$	$m^3/m^2.d$	$m^3/m^2.d$	$m^3/m^2.d$
Temperatura modyfikacji °C				
60	1,36	2,32	2,40	3,65
70	0,456	0,877	1,55	2,64
80	0,333	0,692	1,40	2,45
90	0,109	0,187	0,550	1,18

W tablicy 4 przedstawiono wyniki pomiarów szybkości przepływu wody destylowanej przez badane membrany. Ze wzrostem temperatury modyfikacji membran (60-90°C), a także przy obniżaniu ciśnienia roboczego (2,0-1,0 MPa) maleje szybkość przepływu wody destylowanej. Błony typu Batch-400 wykazywały zdecydowanie wyższą szybkość przepływu wody destylowanej, a więc większą porowatość niż membrany oparte na nadchloranie magnezu (Batch-301).

Tablice 5 i 6 przedstawiają charakterystykę pracy wszystkich ośmiu testowanych membran. Ze wzrostem temperatury ich modyfikacji (60-90°C) wyraźnie maleje szybkość filtracji, wzrasta natomiast stopień rozdziału poszczególnych roztworów testujących, co świadczy o znacznym zmniejszeniu się wielkości porów w czasie wygrzewania błon. Stwierdzono również, że

Tablica 5

Charakterystyka pracy membran rurowych typu Batch-301
dla zakresu odwróconej osmozy

Powierzchnia membrany - 0,023 m^2
Ciśnienie robocze - 2,0 MPa
Strumień objętości - 45 l/h
Stopień odzysku permeatu - 10%

Temp. modyfikacji membran °C		60		70		80		90	
Czynnik testujący	Stężenie roztworu testując. mg/l	Szybkość filtracji m^3/m^2d	Stopień rozdziału %	Szybkość filtracji m^3/m^2d	Stopień rozdziału %	Szybkość filtracji m^3/m^2d	Stopień rozdziału %	Szybkość filtracji m^3/m^2d	Stopień rozdziału %
Woda destylowana	-	2,23	-	0,877	-	0,692	-	0,197	-
Chlorek sodowy	1500	2,23	3,53	0,800	18,8	0,583	32,5	0,196	85,3
Siarczan magnezowy	1500	2,05	7,57	0,624	87,0	0,545	90,5	0,189	98,2
Sacharoza	1500	2,23	1,40	0,734	53,2	0,594	73,1	0,195	95,8
Manoxol OT	100	1,73	20,8	0,709	75,0	0,566	81,3	0,194	97,2
Lignosulfoniany wapniowe	1000	0,810	79,2	0,543	95,4	0,538	96,5	0,185	97,4
Alkalignina	1000	0,363	85,8	0,420	93,1	0,367	94,0	0,170	95,2

Tablica 6

Charakterystyka pracy membran rurowych typu Batch-400
dla zakresu odwróconej osmozy

Powierzchnia membrany - 0,023 m^2
Ciśnienie robocze - 2,0 MPa
Strumień objętości - 45 l/h
Stopień odzysku permeatu - 10%

Temp. modyfikacji membran °C		60		70		80		90	
Czynnik testujący	Stęż. roztworu testując. mg/l	Szybkość filtracji m^3/m^2d	Stopień rozdziału %	Szybkość filtracji m^3/m^2d	Stopień rozdziału %	Szybkość filtracji m^3/m^2d	Stopień rozdziału %	Szybkość filtracji m^3/m^2d	Stopień rozdziału %
Woda destylowana	-	3,65	-	2,74	-	2,45	-	1,18	-
Chlorek sodowy	1500	3,75	3,50	2,71	8,84	2,17	5,68	1,05	24,9
Siarczan magnezowy	1500	3,59	5,10	2,52	14,2	2,01	33,8	0,938	50,9
Sacharoza	1500	3,59	1,13	2,70	1,50	2,31	3,49	1,11	9,39
Manoxol OT	100	3,22	16,8	2,60	20,8	2,15	37,9	1,01	81,3
Lignosulfoniany wapniowe	1000	0,693	89,0	0,693	87,6	0,543	89,3	0,500	93,1
Alkalignina	1000	0,678	82,3	0,612	83,6	0,500	87,3	0,470	89,5

membrany typu Batch-301 wykazują znacznie lepsze własności seperacyjne niż analogiczne, otrzymane przy tej samej temperaturze modyfikacji, błony Batch-400. Należy zaznaczyć, że dla membrany typu Batch-301, modyfikowanej w temperaturze 90°C, stopień rozdziału wszystkich roztworów testujących przekraczał 90%. Dla roztworów chlorku sodowego we wszystkich praktycznie przypadkach wartości stopnia rozdziału są niższe niż innych substancji testujących. Stopień rozdziału rzędu 90% dla roztworów $MgSO_4$ osiągano jedynie na membranach typu Batch-301 modyfikowanych w temperaturze ponad 70°C. Dla roztworów sacharozy uzyskiwano na ogół stopnie rozdziału pośrednie między chlorkiem sodowym i siarczanem magnezowym, mimo że ciężar cząsteczkowy sacharozy przewyższa ciężar cząsteczkowy $MgSO_4$. Spowodowane to jest innym mechanizmem rozdziału substancji jonowych i organicznych nieelektrolitów na osmotycznych membranach z octanu celulozy. Charakterystyczne są wysokie stopnie rozdziału substancji powierzchniowoczynnej (manoxolu OT) i to nie tylko na membranach typu Batch-301. Wyższe stopnie rozdziału roztworów manoxolu OT w porównaniu z roztworami sacharozy związane są z różnicą ciężarów cząsteczkowych tych związków (manoxol OT - 444; sacharoza - 342). Testowane membrany obydwu typów w wysokim stopniu zatrzymywały lignosulfoniany wapniowe i alkaligniny. Dla błon typu Batch-301 modyfikowanych w temperaturze ponad 70°C stopnie rozdziału związków lignosulfonowych przekraczały 93%, a dla błon Batch-400 85%. Należy zaznaczyć, że spadek szybkości filtracji roztworów substancji ligninowych w stosunku do pozostałych roztworów testujących jest znacznie większy dla membran Batch-400.

Omówienie uzyskanych wyników

W celu uzyskania jednostkowego elementu membranowego modułu rurowego opracowano sposób formowania, osadzenia w rurze nośnej oraz termicznego modyfikowania asymetrycznych membran rurowych dla odwróconej osmozy i ultrafiltracji. Jednostkowy moduł rurowy, w odpowiednim zestawie aparaturowym, sprawdzono w podstawowych badaniach metod rozdzielania opartych na ciśnieniowych procesach membranowych. W ten sposób opracowano, wykonano i sprawdzono element podstawowy modułu rurowego, przez którego zwielokrotnienie można będzie uzyskać jednostkę o optymalnej dla danego zastosowania powierzchni rozdzielania.

Przy użyciu zestawu z jednostkowym elementem modułu rurowego wykonano badania charakterystyki różnych membran ultrafiltracyjnych i dla zakresu odwróconej osmozy. Uzyskane wyniki potwierdzają przydatność acetylocelulozowych membran m.in. do przerobu ścieków przemysłowych.

Dobór odpowiedniej ultrafiltracyjnej membrany jest uzależniony od charakteru chemicznego i wielkości cząstek substancji rozpuszczonej, a także założonych produktów przerobu.

Dla zatrzymania związków nieorganicznych i niskocząsteczkowych substancji organicznych metodą odwróconej osmozy, przy użyciu membran Batch-301 konieczna wydaje się modyfikacja w temperaturze powyżej 70°C.

LITERATURA

[1] Worley N., Chem.Ind., nr 11, 352 (1970).
[2] Inform. Chim., nr 116, 81 (1973).
[3] Kutawy O., Sourirajan S.: J.Appl.Polym.Sci., 19, 1449 (1975).
[4] Kunst B., Floreani B., Kolloid.- Z.u.Z.Polymere, 251, 600 (1973).
[5] Kunst B., Sourirajan S.: Desalination, 8, 139 (1970).
[6] Pilon R., Kunst B., Sourirajan S.: J.Appl.Polym.Sci., 15, 1317 (1971).
[7] Loeb S., Desalination, 1, 35 (1966).
[8] Polska Norma PN-76/C-04623/01.
[9] Bilikova A.: Vodni Hospodarstvi, nr 1, 20 (1974).
[10] "Methods in Carbohydrate Chemistry", Academic Press, New York - London 1962.

УДЕЛЬНЫЙ ТРУБНЫЙ МОДУЛЬ
ДЛЯ ОБРАТИМОГО ОСМОСА И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Р е з ю м е

Разработана испытательная установка с удельным элементом трубного модуля для обратимого осмоса и ультрафильтрации. Представлен способ получения и термической модификации асимметрических трубных мембран из ацетата целлюлезы. Описаны строение и способ приготовления удельного элемента трубного мембранного модуля. Проведены исследования характеристики работы разных типов ацетилцеллюлезных мембран, дающие возможность предварительной оценки их пригодности для переработки сточных вод.

THE UNITARY PIPE MODULUS OF THE REVERSED OSMOSIS
AND ULTRA-FILTRATION

S u m m a r y

The testing set with the unitary pipe modulus of the reversed osmosis and ultra-filtration has been worked out. The method of obtaining cellulose acetate pipe membranes of asymmetrical characteristic, and their thermal modification has been presented. The structure and the way of preparation of the unitary membrane modulus pipe element has been described. The tests of operation characteristics of different type of cellulose acetate membranes have been performed, enabling the preliminary estimation of their usability in sewage treatment.