

Jolanta MISZEWSKA

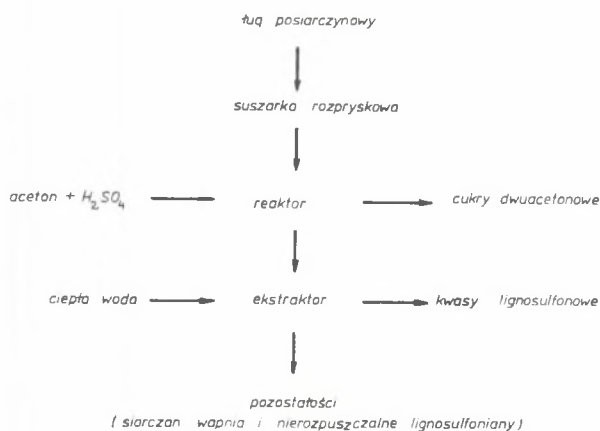
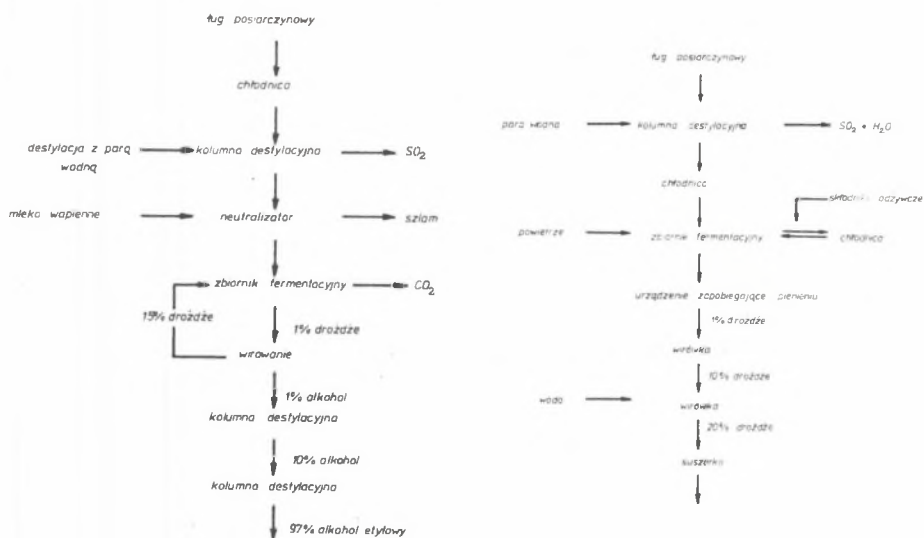
ZASTOSOWANIE PROCESU ELEKTRODIALIZY
DO FRAKCJONOWANIA ŁUGÓW POWARZELNYCH
- TESTOWANIE MEMBRAN KRAJOWYCH I IMPORTOWANYCH

Streszczenie. W pracy przedstawiono badania związane z możliwością zastosowania elektrodializy do przerobu ługów powarzelnych posiarczynowych. Określano w oparciu o wyznaczanie własności fizykochemicznych przydatności do tego procesu błon jonoczynnych produkcji krajowej oraz błon japońskich "Neosepta". Na podstawie uzyskanych danych we wstępnych badaniach stwierdzono, że właściwości membran są do siebie bardzo zbliżone i proces frakcjonowania rozcieńczonych ługów może być prowadzony w oparciu o membrany krajowe.

Z coraz szybszym rozwojem przemysłu i techniki wiąże się ściśle większe zużycie wód bieżących, a co za tym idzie - znacznie wzrasta ilość ścieków przemysłowych. Dlatego też zagadnienie oczyszczania ścieków w krajach silnie uprzemysłowionych jest w chwili obecnej jednym z najpoważniejszych problemów i coraz częściej poszukuje się nowych metod oczyszczania wód odpadowych.

Nie mniej poważnym problemem są produkty odpadowe z procesów technologicznych, które bardzo często nie wykorzystywane odprowadzane są bezpośrednio do odbiorników wodnych, przyczyniając się w dużym stopniu do znacznego ich obciążenia. Z obydwoma powyższymi zagadnieniami spotykamy się w przemyśle celulozowo-papierniczym, jednym z najbardziej wodochłonnych przemysłów. Wszystkie operacje technologiczne, a głównie mycie celulozy i bielienie, odbywają się przy współudziale dużych ilości wody, co pociąga za sobą znaczne jednostkowe jej zużycie sięgające od kilkudziesięciu do tysiąca m³ na dobę. Masa celulozowa otrzymana w procesie roztwarzania zawiera duże ilości ługu powarzelnego, który w trakcie jej mycia jest wypłukiwany i odprowadzany w formie ścieku.

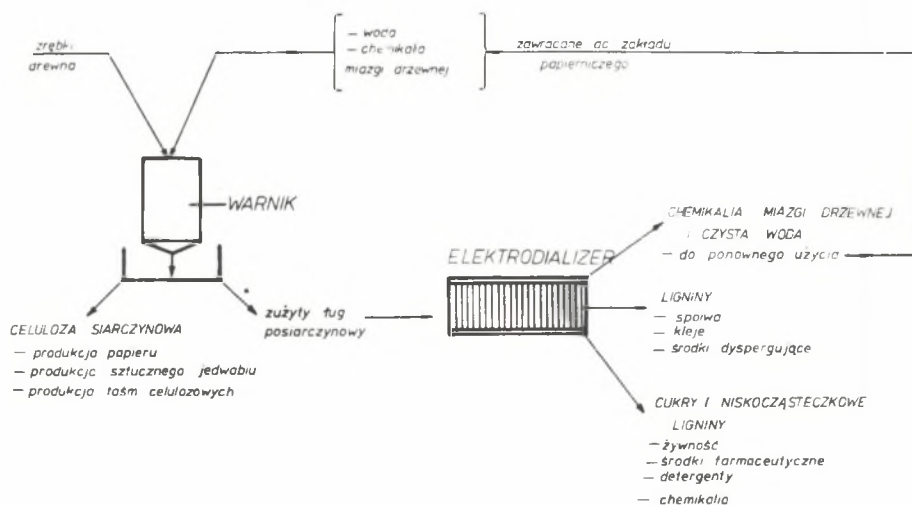
Produktem odpadowym w przemyśle celulozowo-papierniczym jest ług powarzelny powstający w procesie roztwarzania drewna. Jednym ze stosowanych sposobów unieszkodliwiania ługów posiarczynowych jest ich spalanie po uprzednim odparowaniu. Jednak w chwili obecnej ze względu na fakt znacznego zapotrzebowania na energię elektryczną proces ten nie wydaje się być korzystnym rozwiązaniem. Współczesna technologia chemiczna wykorzystuje racjonalnie tylko 60% substancji organicznych zawartych w ługach. W nie wykorzystanej części podstawowy składnik stanowią ligniny, które w celu



Rys. 1. Sposoby odzyskiwania hemiceluloz z ługów posiarzynowych
 a - fermentacja alkoholowa, b - produkcja drożdży, c - ekstrakcja acetonowa

pełnej utylizacji powinny być oczyszczone, frakcjonowane i modyfikowane. W większości przypadków stosuje się jednak wytrącanie mlekiem wapiennym wyżej cząsteczkowych frakcji kwasów lignosulfonowych w postaci zasadowych soli wapniowych.

Na powstającym jednak osadzie ulega zaadsorbowaniu spora ilość cukrów zawartych w ługach, tak że BZT₅ roztworu obniża się o około 50%, a otrzymane ścieki można już dalej oczyścić metodami biologicznymi. W miarę rozcieńczania ługów efektywność tej metody znacznie maleje. W celu odzyskania hemiceluloz otrzymane lignosulfoniany z zaadsorbowanymi cukrami przeobraża się na drożdże, poddaje fermentacji alkoholowej lub selektywnej ekstrakcji acetonowej [1, 2] - rys. 1.



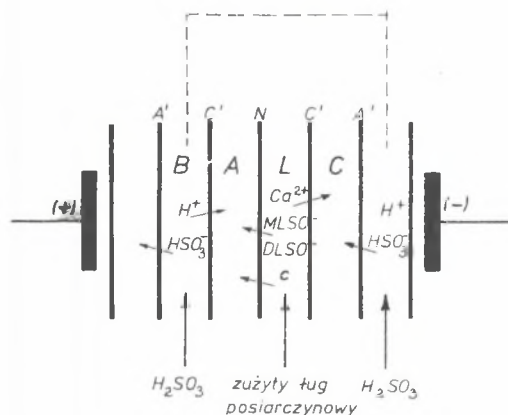
Rys. 2. Zastosowanie procesu elektrodializy do odzyskiwania składników ługów powarzelnych

Surowe ługi odprowadzane do rzek i odbiorników wodnych wywołują silne ich zanieczyszczenia, a tym samym zmieniają własności fizykochemiczne wody. Przyczyniają się one między innymi do: gwałtownego obniżenia tlenu w wodzie, zmiany wartości pH, wywołują trwale zabarwienie, a także zwiększają własności pieniające wody. Odpowiedzialne za te zjawiska są rozpuszczone związki organiczne, głównie zawarte w ługach.

W chwili obecnej dąży się do odzyskiwania składników odpadowych ługów posiarzynowych, a nie tylko do ich unieszkodliwiania zarówno ze względu na fakt zachowania równowagi w życiu biologicznym wód, a także ze względu na rosnące w coraz większym stopniu znaczenie ich składników.

Obiecującą metodą mogącą znaleźć szerokie zastosowanie w rozwiązaniu tego zagadnienia, wydaje się być proces elektrodializy ługów powarzelnych, którego zasadę podaje rys. 2.

Zastosowanie procesów elektromembranowych, mających na celu regenerację i rozfrakcjonowanie składników ługów posiarączynowych, notuje się od 1940 roku. Strauss i Mayer [6] zaproponowali wówczas naprzemianlegie uło-



Rys. 3. Schemat stosu w systemie BALC

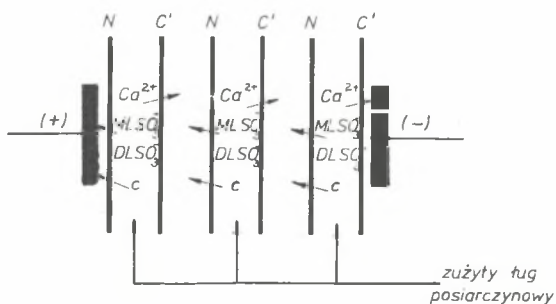
N, C', A' - membrany: obojętna, kationitowa, anionitowa, B - komora barierowa, A - komora z anolitem, L - komora z ługiem powarzelnym, C - komora z katolitem, DLSO_3^- , MLSO_3^- - aniony wielkocząsteczkowych i niskocząsteczkowych lignosulfonianów, c - cukry

stego ługu odpowiedniego elektrolitu [$\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$; NaOH lub NH_4OH], a także przy odpowiednim doborze membran obojętnych umożliwiał rozfrakcjonowanie soli lignosulfonowych na frakcje nisko- i wysokocząsteczkowe. Usunięcie substancji redukujących (cukry przechodzą wraz z ligninami niskocząsteczkowymi do anolitu) pozwalało na otrzymanie lignosulfonianów o dużym stopniu czystości. Otrzymane w dializie cukry mogły być poddawane bezpośrednio fermentacji alkoholowej.

Mazitow i Kirsanow zaproponowali modyfikację systemu BALC, w wyniku której zwiększała się efektywność przeróbki ługów [4]. Roztwór lignin wysokocząsteczkowych po rozfrakcjonowaniu dodatkowo przepuszczano w formie anolitu przez komorę anodową. Otrzymany w ten sposób roztwór lignin charakteryzował się zwiększonymi własnościami adsorpcyjno-koagulacyjnymi w odniesieniu do tłuszczów i protein. Alternatywną metodą do opisaną powyżej jest opracowany w wyniku wielu prac doświadczalnych w Southern Research Institute proces elektrodializy [3, 6] oparty na zasadzie elektrogravitacyjnego rozdzielania, w którym podstawowa jednostka zbudowana jest z membran kationitowych i obojętnych. Nie uzyskuje się tu jednak chemikaliów warni-

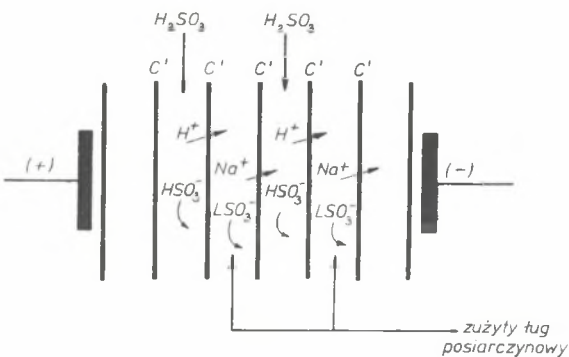
żenie w pakiecie elektrodializacyjnym membran kationitowych i anionitowych. Stwierdzono jednak, że ługi posiarączynowe "zatrują" membrany anionowymiennne, w wyniku czego znacznie wzrasta ich opór powierzchniowy. Metoda elektrodializy w rozwiązaniu klasycznym jest więc praktycznie nieprzydatna do przerobu ługów powarzelnych. Na początku 1960 r. w Stanach Zjednoczonych Dubey i Wiley we współpracy z towarzystwem Sulphite Pulp Manufactures Research League, Inc. zaproponowali czterostrumieniowy proces elektrodializy nazwany systemem BALC [3-9]. Podstawowy stos w pakiecie tego typu zbudowany był z dwóch membran kationitowych, jednej anionitowej i jednej obojętnej (rys. 3). Układ ten pozwalał na odzyskanie z czy-

kowych w takiej formie chemicznej, aby mogły być one bezpośrednio powtórnie wykorzystane do roztwarzania drewna. Produktami końcowymi są czyste ligniny oraz roztwór będący mieszaniną odpowiednich soli kwasów lignosulfonowych i związków organicznych o niskim ciężarze cząsteczkowym (rys. 4).



Rys. 4. Schemat procesu elektrodializy z membranami obojętnymi i kationitowymi

N, C' - membrany: obojętne i kationitowe, $DLSO_3^-$, MSO_3^- - aniony wielkocząsteczkowych i niskocząsteczkowych lignosulfonianów, c - eukry



Rys. 5. Schemat procesu elektrodializy z membranami kationowymiennymi

C' - membrana kationitowa, LSO_3^- - aniony lignosulfonianów

drewna oraz procesu roztwarzania (tablica 1).

Najmniejsze zużycie energii elektrycznej ma miejsce w przypadku, gdy stężenie ługu waha się w granicach od 25% do 40%. Powyżej 50% dużą rolę zaczyna odgrywać jego lepkość. Zależność zużycia energii od gęstości prądu w systemie BALC przy odzyskiwaniu z ługu zasady amonowej przedstawia tablica 2.

Przy gęstości prądu w przybliżeniu 1000 A/m^2 zużycie energii wynosi powyżej 13 kWh na kilogram wydzielonego amoniaku, w przypadku kiedy za-

fontonowych i związków organicznych o niskim ciężarze cząsteczkowym (rys. 4).

Zastosowanie pakietu składającego się wyłącznie z membran kationitowych, w którym w przeciwnym kierunku do przepływu płyną równoległe ługi powarzalne i H_2SO_3 , pozwalało na odzyskanie czystego elektrolitu, który mógłby być bezpośrednio zawracany do obiegu (rys. 5).

Zużycie energii elektrycznej, będące wskaźnikiem opłacalności ekonomicznej tego procesu, zależy od wielu parametrów i zmienia się w szerokich przedziałach w zależności od warunków prowadzenia elektrodializy. Między innymi jest funkcją: rodzaju ługu, jego stężenia, stopnia odzysku elektrolitu, gęstości prądowej, temperatury i hydrodynamicznych warunków depolaryzacji membran. Skład poszczególnych ługów posiarczynowych różni się nieco w zależności od rodzaju przerabianego

Tablica 1

Skład ługów posiarczynowych
w zależności od rodzaju roztwarzanego drewna

Składniki ługu powarzelnego	Drewno miękkie	Drewno twarde
Lignosulfoniany	55%	54%
Heksozy (mannoza, glukoza, galaktoza)	14%	4%
Pentozy (ksyloza, arabinoza)	6%	16%
Pozostałe składniki	25%	26%

Tablica 2

Wpływ gęstości prądu na stopień odzysku amoniaku

Stopień odzysku NH_3 R [%]	d = 750 [A/m^2] Q [kWh/kg]	d = 1050 [A/m^2] Q [kWh/kg]
10	1,1	1,8
20	2,9	4,4
30	5,5	8,8
40	6,6	11,0
50	8,8	13,3

Tablica 3

Wpływ stopnia odzysku poszczególnych zasad z ługu powarzelnego
na wydajność prądową

Kation zasady	Stopień regeneracji zasady R [%]	Wydajność prądowa [%]
NH_3^+	68	52
Na^+	70	90
Ca^{2+}	77	74
Mg^{2+}	95	70

wartość jonów zasady zmniejsza się w ługach do około 50%. Przy gęstości prądu 750 A/m^2 na wydzielenie jednego kilograma amoniaku zużywa się 8,8 kWh przy takim samym stopniu odzysku.

Efekty wpływu stopnia odzysku zasady z ługu na wydajność prądu w tym procesie przedstawia tablica 3.

Stosunkowo niską wydajność prądową w przypadku jonów amonowych tłumaczy się tym, że duża ilość zasady związana jest z organicznymi składnikami ługu i nie jest odzyskiwana w procesie elektrodializy.

Interesujące wydaje się również frakcjonowanie metodą elektrodializy filtratu pofermentacyjnego (brzeczki) z odzyskiem czystej zasady do roztwarzania oraz oddzielanie frakcji wysoko- i niskocząsteczkowych lignino-

sulfonianów. Ta ostatnia, w odróżnieniu od analogicznej frakcji odbieranej przy przerobie ługów, nie zawiera cukrów. Propozycję takiego zastosowania z dziesięciokomorowym systemem membran przedstawili Niepienin i Fiałatow [10-13].

W tym rozwiązaniu najniższe zużycie energii 50 kWh/kg Na występuje przy stężeniu 30% substancji rozpuszczalnej w brzezce oraz uzyskuje się wtedy najwyższą sprawność prądową (60%). Optymalna ze względu na zużycie energii okazała się gęstość prądowa 500 A/m². Podkreśla się również bardzo korzystny wpływ podwyższonej temperatury przerabianego roztworu, np. wzrost temperatury z 20°C do 80°C powoduje czterokrotne zmniejszenie zużycia energii. Elektrodializa wydaje się zatem być metodą obiecującą i mogącą znaleźć zastosowanie w rozwiązaniu problemu odpadowych ługów posiarzynowych. Sam proces jest techniką stosunkowo prostą, nie wymagającą specjalnych chemikaliów, dodatkowych zmian stężenia roztworów a także zmiany fazy. Przy doborze odpowiednich membran i optymalnych parametrów procesu może on okazać się ekonomiczny.

Część doświadczalna

W Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska rozpoczęto badania możliwości zastosowania elektrodializy do przerobu ługów powarzelnych. Niniejsza praca dotyczy określenia możliwości wykorzystania dostępnych w chwili obecnej membran w omawianym procesie elektromembranowym.

Testację membran jonoczynnych wykonano w oparciu o próbki błon produkcji krajowej, preparowanych przez Uniwersytet Jagielloński w Krakowie (membrany kationitowe UJ1 i anionitowe UJ2), Politechnikę Wrocławską (membrany kationitowe MPS1 i anionitowe MPS2) oraz błony "Neosepta" produkcji japońskiej (membrany kationitowe C66-5T i anionitowe AFS-4T). Ze względu na fakt, że membrany jonoselektywne są stosunkowo nowym produktem przemysłowym, nie opracowano dotychczas jednolitej metodyki pomiaru ich wielkości charakterystycznych. Dlatego też pomiaru wielkości elektrochemicznych dokonuje się metodami opartymi na oznaczeniach fizykochemicznych, a własności mechaniczne określa się metodami stosowanymi w przypadku badania tworzyw sztucznych. Wielkościami, które w sposób jednoznaczny określają jakość membran jonitowych, a równocześnie wskazują na możliwość ich zastosowania, są:

- przewodnictwo elektryczne membran,
- selektywność membran,
- dyfuzja przez membrany,
- pojemność wymienna membran,
- zawartość wody w membranach.

Wielkości te zostały oznaczone dla posiadanych przez nas błon jonowymiennych. Przewodnictwo elektryczne membran oznaczano metodą pomiaru powierz-

ohniowego oporu elektrycznego [14-27]. Z różnicy odczytanych wartości przewodnictwa naczynka z błoną zanurzoną w elektrolicie i samego naczynka z elektrolitem obliczono powierzchniowy opór elektryczny badanych membran wg wzoru:

$$L = \frac{G - \bar{G}}{G \cdot G} s \quad (\Omega \cdot m^2) \quad (1)$$

gdzie:

G - przewodność naczynka z elektrolitem (mS),

\bar{G} - przewodność naczynka z membraną i z elektrolitem (mS),

s - powierzchnia membrany (m^2),

Schemat badanego układu był następujący:

Pt/roztwór elektrolitu/membrana/roztwór elektrolitu/Pt

Wartość przewodnictwa powierzchniowego membran badano w funkcji stężenia ługu powarzelnego oraz w zależności od temperatury. Stosowane stężenia ługów posiarczynowych przedstawia tablica 4. Wyniki pomiarów ilustruje tablica 5. Stosunkowo duży opór powierzchniowy membran anionowymiennych spowodowany jest zatrucaniem matrycy błon przez aniony ligninosulfonowe.

Tablica 4

Charakterystyka stosowanych ługów posiarczynowych

Rozcieńczenie ługu C_x	Konduktancja G [mS]	pH	Sucha pozostalość m [kg/m^3]	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT [$kg O_2/m^3$] 10^{-3}
1:10	1,29	3,6	10,66	12160
1:5	2,72	3,35	22,40	27848
1:2	6,2	3,05	56,25	524200
1:1	10,04	2,95	120,53	597800

Selektywność membran kationitowych określano przez wyznaczenie stopnia odzysku jonów wapniowych z ługu posiarczynowego dla różnych gęstości prądu w zakresie od $100 A/m^2$ do $1000 A/m^2$. Wielkości te dla wszystkich membran miały wartości bardzo zbliżone i kształtowały się w zakresie od 3% ($100 A/m^2$) do 30% ($1000 A/m^2$). Wyniki pomiarów przedstawia tablica 6. Elektrodializie poddawano ługi, których pH doprowadzono do 5 ze względu na warunki pracy całego stosu. Stopnia odzysku jonów lignosulfonowych dla membran anionitowych nie określano ze względu na fakt agresywnego oddziaływania ługu na błony.

Tablica 5

Zależność oporu powierzchniowego membran od temperatury i stężenia ługu posiarzynowego

Rodzaj membrany	L_c 1:1 $[\Omega \cdot m^2]^{1)}$					L_c 1:2 $[\Omega \cdot m^2]^{1)}$					L_c 1:5 $[\Omega \cdot m^2]^{1)}$					L_c 1:10 $[\Omega \cdot m^2]^{1)}$					
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	
Membrany japońskie	C	6,8	3,1	3,1	1,6	0,188	16,5	6,3	3,9	3,1	2,4	21,9	18,1	7,1	9,4	7,1	38,2	13,1	16,5	4,7	8,6
	A	1138,6	967,1	733,1	518,9	356,4	765,4	654,7	466,3	313,2	199,4	340,7	262,2	198,6	133,5	25,1	29,1	34,3	29,1	15,7	10,9
Membrany kra-kowskie	C	43,9	43,9	28,3	21,2	12,6	33,8	23,6	18,8	17,3	18,1	41,6	24,3	24,3	21,98	12,6	48,6	58,9	55,7	25,9	37,7
	A	340,7	303,1	229,2	167,2	121,7	405,8	341,5	250,4	169,6	124,8	503,2	413,7	323,8	256,7	189,2	281,8	248,5	193,9	120,1	81,6
Membrany wrocławskie	Ø	19,6	14,9	9,4	4,7	3,1	28,3	19,6	13,8	7,7	6,3	29,1	29,1	21,9	10,2	9,4	109,9	109,9	107,5	65,9	55,7
	A	766,16	682,2	478,1	342,3	255,9	638,2	537,7	400,4	289,7	205,7	602,9	471,0	422,3	240,2	197,0	48,7	39,3	42,7	23,6	10,9

1) $\times 10^4$.

Tablica 6

Procent odzysku jonów wapnia w dializacji w procesie elektrodializy
w zależności od gęstości prądu

Typ membrany	d=100 [A/m ²] ¹⁾		d=250 [A/m ²] ¹⁾		d=500 [A/m ²] ¹⁾		d=750 [A/m ²] ¹⁾		d=1000 [A/m ²] ¹⁾	
	m Ca ²⁺ [kg/m ³]	%	m Ca ²⁺ [kg/m ³]	%	m Ca ²⁺ [kg/m ³]	%	m Ca ²⁺ [kg/m ³]	%	m Ca ²⁺ [kg/m ³]	%
	C66-5T	12,5	3,04	26,9	6,54	46,4	11,28	65,3	15,87	89,5
UJ1	12,6	3,06	28,1	6,83	48,9	11,88	79,5	19,32	107,5	26,12
MPS1	12,8	3,11	31,3	7,61	51,5	12,52	74,1	18,01	98,2	23,86

$C_{Ca^{2+}}$ w ługu - $4,11 \cdot 10^{-3}$ [kg Ca²⁺/m³]

$t = 45$ [min]

pH = 5

1) 1×10^{-3} .

Pojemność jonową badanych membran wyznaczono metodą statyczną, analogiczną do metody stosowanej dla jonitów [21, 22, 24]. Sprowadza się ona do wyznaczania ilości produktów reakcji przebiegających wg schematu:



Pojemność jonową Q membrany kationowej (lub anionowej), definiowaną jako liczbę milivali przeciwjonów, zawartą w jednym gramie suchej membrany w postaci wodorowej (lub wodorotlenowej), obliczono zgodnie z wyrażeniem:
- dla membrany kationitowej:

$$Q = \frac{g}{m_2(H^+)} \quad (\text{mval/kg}) \quad (2)$$

- dla membrany anionitowej:

$$Q = \frac{g}{m_2(OH^-)} \quad (\text{mcal/kg}) \quad (3)$$

gdzie:

g - liczba milivali przeciwjonów,

$m_2(H^+)$ - masa suchej membrany w postaci wodorowej suszonej w atmosferze azotu (g),

$m_2(\text{OH}^-)$ - masa suchej membrany w postaci wodorotlenowej suszonej w atmosferze azotu (g).

Wyniki pomiarów przedstawia tablica 7.

Tablica 7

Pojemność wymienna membran kationitowych i anionitowych

Rodzaj membrany	Masa membrany suchej w formie Na^+ i Cl^- $m_{\text{Na}^+}; m_{\text{Cl}^-}$ [kg] $\times 10^{-3}$	Masa membrany suchej w formie H^+ i OH^- $m_{\text{H}^+}; m_{\text{OH}^-}$ [kg] $\times 10^{-3}$	Całkowita pojemność jonowa membrany g [mval]	Pojemność jonowa membrany Q [mval/g]
AFS-4T	0,04969	0,04892	0,042	0,857
UJ2	0,09715	0,09567	0,061	0,638
MPS2	0,14138	0,13821	0,172	1,245
C66-5T	0,0610	0,05793	0,139	2,408
UJ1	0,09722	0,09549	0,101	1,050
MPS1	0,10262	0,09818	0,202	2,057

Miarą dyfuzji cukrów przez membrany kationoselektywne jest współczynnik dyfuzji D (m^2/s) [25, 27-30]. Układ pomiarowy tej wartości był następujący:

roztwór I o stężeniu $c_1(t)$ (membrana) roztwór II o stężeniu $c_2(t)$

gdzie:

$$c_1(t) < c_2(t)$$

Procesowi dyfuzji poddawano roztwory glukozy, w której stężenie cukrów odpowiadało zakresowi hemiceluloz w ługach posiarczynowych, a więc: $30 \text{ kg}/\text{m}^3$, $15 \text{ kg}/\text{m}^3$, $6 \text{ kg}/\text{m}^3$, $3 \text{ kg}/\text{m}^3$. Z przeprowadzonych badań wynika, że wartości współczynników dyfuzji są bardzo małe i kształtują się w granicach $1,27 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ - $6,06 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, a więc można przyjąć, że w procesie elektrodializy cukry nie dyfundują przez membrany kationitowe.

Zawartość wody w membranach określano przez wyznaczenie stopnia uwodnienia membrany oraz jej nasiąkliwości. Wartości te są zasadniczo funkcją dwóch wielkości, a mianowicie: stężenia grup jonogennych w błonie, a także rodzaju przeciwjonów [24, 31]. Wielkości te można wyrazić wzorami: 1 - stopień uwodnienia membrany:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_1(x) - m_2(x)}{0,018 \text{ g}} \quad (4)$$

gdzie:

- $m_1(x)$ - masa membrany suszonej bibułą (g),
 $m_2(x)$ - masa membrany suszonej w obojętnej atmosferze azotu (g),
 ε - całkowita pojemność jonowa membrany (mval).

2 - nasiąkliwość membrany:

$$\varepsilon_{H_2O} = \frac{m_1(x) - m_2(x)}{m_2(x)} \cdot 100 = \frac{1,8 \cdot Q \cdot n_{H_2O}}{1 + Q \cdot 10^{-3} \left(\frac{M_X - M_{H^+}}{M_X - M_{OH^-}} \right)} \quad (5)$$

gdzie:

- Q - pojemność jonowa membrany (mval/kg),
 M_{H^+} - równoważnik gramowy jonów wodorowych (g),
 M_{OH^-} - równoważnik gramowy jonów wodorotlenowych (g),
 M_X - równoważnik gramowy jonów X(g).

Wyniki pomiarów przedstawia tablica 8.

Tablica 8

Zawartość wody w membranach

Rodzaj membrany	Masa membrany suszonej bibułą $m_1(x)$ [g]	Masa membrany suszonej w atmosferze azotu $m_2(x)$ [g]	Stopień uwodnienia membrany n_{H_2O} [moli H_2O / val]	Nasiąkliwość membrany ε_{H_2O} [%]	Procentowa zawartość wody $P_{H_2O}(x)$ [%]	Molarność grup jonogenicznych $m(x)$
AFS-4T	0,05378	0,04969	5,42	8,12	7,51	10,25
UJ2	0,11065	0,09715	12,30	13,82	12,14	4,52
MPS2	0,17732	0,14138	11,61	24,95	19,97	4,79
C66-5T	0,07628	0,0610	6,11	25,15	21,00	9,09
UJ1	0,11760	0,09722	11,21	20,71	17,16	4,96
MPS1	0,14087	0,10262	10,52	37,27	27,15	5,28

Omówienie wyników

Badania prowadzone były na ługach powarzelnych posiarczynowych opartych na wodorosiarczynie wapniowym z Zakładów Celulozowo-Papierniczych w Kluczach. Stosowano membrany produkcji krajowej i importowane.

W ramach przeprowadzonych eksperymentów przebadano zależności oporu powierzchniowego membran od temperatury i stężenia ługu posiarczynowego. Stwierdzono, że opór powierzchniowy membran maleje znacznie ze wzrostem temperatury i jest wyraźnie niższy dla membran kationitowych. Z membran

kationowymiennych najniższy opór posiadają membrany japońskie (t 20°C - $6,8 \Omega \times m^2$; t 60°C - $0,11 \Omega \times m^2$), następnie membrany kationitowe wrocławskie (t 20°C - $19,6 \Omega \times m^2$; t 60°C - $3,1 \times m^2$) i membrany krakowskie (20°C - $43,9 \Omega \times m^2$, 60°C - $12,6 \Omega \times m^2$).

W przypadku membran anionitowych najniższy opór powierzchniowy posiadają membrany anionitowe krakowskie (20°C - $340,7 \Omega \times m^2$; 60°C - $121,7 \Omega \times m^2$), wyższe wartości wykazują membrany wrocławskie (20°C - $766,19 \Omega \times m^2$, 60°C - $255,9 \Omega \times m^2$) i membrany japońskie (20°C - $1118,6 \Omega \times m^2$; 60°C - $256,4 \Omega \times m^2$).

Wraz ze wzrostem rozcieńczenia elektrolitu opór powierzchniowy wszystkich membran wyraźnie maleje.

Przebadano również zmianę procentowego odzysku jonów wapnia w zależności od gęstości prądu. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem tego parametru wzrasta procent odzysku jonów wapniowych i dla wszystkich typów membran jest bardzo zbliżony.

Ustalono także, że największą pojemność jonową posiadają membrany kationitowe wrocławskie: 1245 mval/kg, a z membran anionitowych japońskie: 2408 mval/kg. Największą nasiąkliwością charakteryzują się membrany kationitowe wrocławskie: 24,9%, a najmniejszą membrany kationitowe japońskie: 8,1%. Z membran anionitowych najmniejszą nasiąkliwość posiadają membrany krakowskie: 20,71%, a największą membrany wrocławskie: 37,27%.

Z analizy otrzymanych wyników widać, że własności badanych membran są do siebie bardzo zbliżone, a różnice występujące w niektórych przypadkach są nieznaczne. Dlatego też dalsze badania nad procesem frakcjonowania ługów powarzelnych siarczynowych metodą elektrodializy prowadzone będą w oparciu o błony produkcji krajowej.

LITERATURA

- [1] Whitmore D.M., Wiley A.J.: Chemical Engineering Progress, 54, 12, 80 a-d (1958).
- [2] Wiley A.J., Whitmore L.M., Boggs L.A.: Tappi, 42; 5, 14-26 A (1959).
- [3] Mazitow L.A., Mnacakanian T.M.: Technologiczeskije processy z primienieniem membran. Mir, Moskwa 1976.
- [4] Pat. USSR 506675 (D21C11)00; C 25, B 1(20).
- [5] Dubey G.A., Wiley A.J.: Paper Trade Journal 8, 40 (1968).
- [6] Cyt. Mintz M.S., Lacey R.E., Lang E.W.: Tappi, 50, 3, 137 (1967).
- [7] Santiago E.D.: Tappi 54, 10, 1641 (1971).
- [8] Dubey G.A., Mc Elhinney T.R.: Tappi 48, 2, 95 (1965).
- [9] Wiejnow K.A., Mazitow L.A.: Bumażnaja Promyszlennost 5, 7 (1972).
- [10] Niepienin J.N., Filatow B.N.: Przegląd Papierniczy 11, 400 (1973).
- [11] Filatow B.N., Niepienin J.N., Żurawliewa G.N.: Bumażnaja Promyszlennost 2, 4 (1971).
- [12] Niepienin J.N., Filatow B.N.: Zellstoff und Papier 11, 330 (1973).
- [13] Pat. USSR 498378 (D 21 C 11/00).
- [14] Gnusin N.P., Grebieniuk W.D.: Elektrochimija jonitow. Izd.Nauka (1960).

- [15] Narębska A., Basiński A., Dąbek R.: *Roczniki Chemii* 41, 1329 (1967).
- [16] Rabek T.J.: *Teoretyczne podstawy syntezy polielektrolitów i wymienniaczy jonowych*. PWN, Warszawa 1960.
- [17] Clarke J.T., Marinsky J.A., Juda W.: *The Journal of Physical Chemistry*, 56, 100 (1952).
- [18] Grubb W.T.: *The Journal of Physical Chemistry*, 63, 55 (1959).
- [19] Hale D.K., Mc Canley D.J.: *Transaction of the Faraday Society* 57, 1 (1961).
- [20] Hills G.J., Kitchener J.A., Overden P.J.: *Transaction of the Faraday Society*, 51, 1, 719 (1955).
- [21] Toyoshima Y., Kabatake Y., Fujita H.: *Transaction of the Faraday Society*, 63, 639, cz. 11, 2803 (1967).
- [22] Mackay D., Meares P.: *Transaction of the Faraday Society* 55, 7, 1220 (1959).
- [23] Juda W., Rosenberg N.W., Marinsky J.A., Kasper A.A.: *The Journal of the American Chemical Society* 74, 3736 (1952).
- [24] Buczyło E.: *Selektywne membrany jonitowe w procesach elektrochemicznych*. WNT, Warszawa 1967.
- [25] Czmutow K.W.: *Wymiana jonowa i jej zastosowanie*. PWN, Warszawa 1962.
- [26] Kunin R., Wiley J.: *Ion Exchange Resins*. London 1963.
- [27] Helfferich F.: *Ion Exchange*. New York 1962.
- [28] Spiegler K.S.: *Transaction of the Faraday Society*, 54, 1, 1408 (1958).
- [29] Spiegler K.S., Coryell C.D.: *The Journal of Physical Chemistry* 51, 687 (1953).
- [30] Kalita A., Leszko M., Zaborska W.: *Prace naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej*, 13, 221 (1973).
- [31] Leszko M., Russer A.: *Polimery, tworzywa wielocząsteczkowe*, 7, 327 (1971).

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЩЕЛОКОВ ПОСЛЕ ВАРКИ

- ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИГОДНОСТИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ИМПОРТНЫХ МЕМБРАН

Резюме

В работе представлены исследования, связанные с возможностью применения электродиализа для переработки отработанных сульфитных щелоков после варки. Исходя из определения физикохимических свойств, установлена пригодность для этого процесса моногенноактивных мембран отечественного производства, а также японских мембран "Neosepta". На основании полученных данных подтверждено в предварительных исследованиях, что свойства мембран очень близки друг другу и процесс фракционирования разбавленных щелоков может осуществляться с применением отечественных мембран.

APPLICATION OF ELECTRODIALYSIS TO FRACTIONATE SALTERN SULFITE LYES.
TESTING POLISH AND IMPORTED MEMBRANES.

S u m m a r y

Applicability of ion-active Polish and Japanese membranes of the "Neosepta" type has been determined upon evaluation of their physical and chemical properties.

Close similarities of both types of membranes have been stated in preliminary investigations and fractionating of diluted lyes when using Polish membranes found possible.