

Michał BODZEK,
Jolanta BOHDZIEWICZ

DOBÓR ACETYLOCELULOZOWEJ MEMBRANY DO PROCESU ZATĘŻANIA POPLŹCZYN CHROMOWYCH METODĄ ODWRÓCONEJ OSMOZY

Streszczenie. Celem pracy był dobór octanowo-celulozowej membrany asymetrycznej, charakteryzującej się odpowiednimi własnościami transportowymi limitującymi możliwość jej zastosowanie w procesie zatężania popłuczyn chromowych. Przebadano wpływ podstawowych czynników technologicznych limitujących fizykochemiczne własności błon asymetrycznych, a więc: rodzaj surowca polimerowego, skład roztworu błonotwórczego, warunki odparowywania rozpuszczalnika z powierzchni błony, warunki żelowania, warunki modyfikacji termicznej oraz grubość membrany.

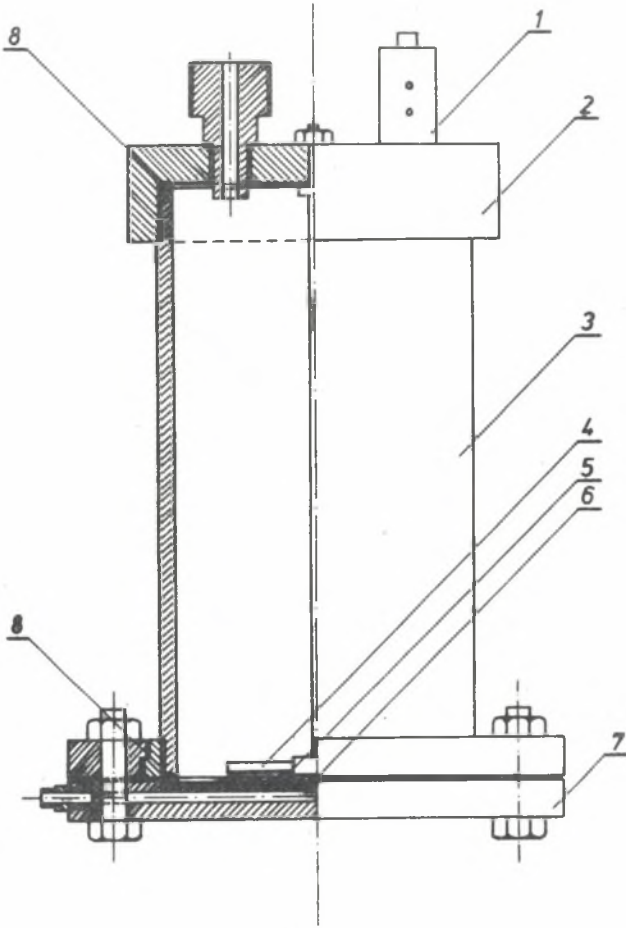
1. Wprowadzenie

Zastosowanie odwróconej osmozy jako metody rozdzielania układów cieplnych uwarunkowane jest przede wszystkim możliwością doboru odpowiednich półprzepuszczalnych membran o z góry założonych własnościach. Dokładne poznanie budowy membran, a zwłaszcza parametrów decydujących o przenoszeniu substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika pozwoli na pełniejsze zrozumienie procesu i tym samym na właściwą ocenę możliwości konkretnego zastosowania.

Celem niniejszej pracy był dobór membrany z octanu celulozy, która byłaby odpowiednia do procesu zatężania popłuczyn zawierających chrom VI. Prawidłowy dobór układu polimer - rozpuszczalnik oraz innych parametrów pozwala na otrzymanie membran asymetrycznych o różnej strukturze, a tym samym różnej selektywności i szybkości filtracji. Optymalizacją objęto dobór surowca polimerowego i metody preparowania membrany, jej grubość, warunki odparowania rozpuszczalnika oraz warunki żelowania wylanego filmu i modyfikację termiczną membrany.

2. Aparatura

Podstawowe badania umożliwiające określenie rozdzielczych własności błon i ustalenie najkorzystniejszych paramenterów dla procesu utylizacji popłuczyn chromowych metodą odwróconej osmozy wykonano w aparacie ciśnieniowym o działaniu okresowym (rys. 1).



Rys.1. Schemat statycznego aparatu ciśnieniowego do procesu odwróconej osmozy

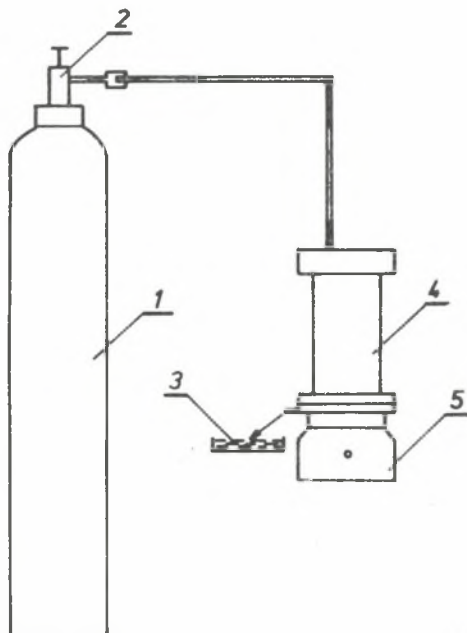
1 - zawór bezpieczeństwa, 2 - pokrywa górna, 3 - cylinder, 4 - mieszadło magnetyczne, 5 - membrana, 6 - płytka perforowana, 7 - pokrywa dolna z rowkami odprowadzającymi permeat, 8 - uszczelka gumowa

Komora ciśnieniowa wykonana była z wysokogatunkowej stali nierdzewnej typu 1H18N9T i składała się z dwóch oddzielnych części, a mianowicie:

- cylindra górnego o pojemności około $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ i średnicy $9 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, do którego wprowadzano filtrowany roztwór,
- części dolnej, którą stanowił kołnierz z perforowaną płytką nośną wykonaną ze stali nierdzewnej, na której umieszczano badane membrany.

W górnej części zestawu zamocowany był zawór, którym doprowadzano sprężone powietrze oraz mieszadło magnetyczne umieszczone na wysokości $5 \cdot 10^{-4}$ m nad powierzchnią membrany.

Intensywne mieszanie medium filtrowanego zapewniało burzliwy przepływ cieczy nad powierzchnią błony, zapobiegając w ten sposób powstawaniu warstwy granicznej, a tym samym eliminowało zjawisko polaryzacji stężeniowej. Schemat zestawu aparaturowego do badania charakterystyki membran płaskich w zakresie odwróconej osmozy przedstawia rys. 2.



Rys. 2. Schemat zestawu aparaturowego do badania charakterystyki membran płaskich w procesie odwróconej osmozy

1 - butla ze sprężonym powietrzem, 2 - zawór redukcyjny, 3 - zbiornik permeatu, 4 - komora ciśnieniowa z membraną, 5 - mieszadło magnetyczne

3. Metodyka preparowania płaskich membran octanowo-celulozowych

W procesie wytwarzania błon asymetrycznych oparto się na metodzie Loeba-Sourirajana. Sporządzono jednorodny roztwór błonotwórczy o określonym składzie i pozostawiano na 24 godziny w celu całkowitego wymieszania składników i odpowietrzenia, a następnie doprowadzano go do temperatury 25°C . Membrany o różnej grubości ($1,5 \cdot 10^{-4}$ m, $2,0 \cdot 10^{-4}$ m, $2,5 \cdot 10^{-4}$ m) odlewano aplikatorem na płycie szklanej i po określonym czasie odperowywania (30s-180s)

Warunki preparowania acetylocelulozowych błon typu Loeba-Souritajana

Skład roztworu do odlewania % wag.	B-301	B-400	B-47	B-H ₂ PO ₄
Warunki preparowania membran				
Octan celulozy ^{x)}	17,0	17,0	25,0	25,0
Aceton	67,7	56,0	45,0	65,0
Nadehloran magnezu	1,8	-	-	-
Woda	213,5	-	-	-
Formamid	-	27,0	30,0	-
Kwas fosforowy	-	-	-	10
Temperatura roztworu do odlewania °C	0	23-25	23-25	21
Temperatura atmosfery do odlewania °C	23-25	23-25	23-25	23-25
Rodzaj atmosfery do odlewania	powietrze w równowadze z 30% wodnym roztworem acetonu	powietrze	powietrze	powietrze
Czas odparowania rozpuszczalnika, s	120	30	30-60	40
Czas żelowania w kąpielii lodowo-wodnej, h	1	1	1	1

^{x)} Membrany preparowano z następujących octanów celulozy:

- 1) "Fluka AG" (Szwajcaria) - 1,6224 oST;
- 2) "Serva" (RFN) - 1,6486 oST;
- 3) "Kodak CA-E-398-3" (USA) - 0,9182 oST;
- 4) "Kodak CA-394-30" (USA) - 1,4026 oST;

w temperaturze pokojowej roztwór polimeru żelowano w kąpeli wodno-łodowej o temperaturze $0-2^{\circ}\text{C}$ przez okres 1 godziny. Podczas procesu żelowania, który stanowił właściwy etap formowania struktury błony, następowała przemiana fazowa octanu celulozy w fazę spęczniałego żelu. Czas żelowania membran zmieniano w granicach od 0,5 godziny do 1,5 godziny.

Otrzymaną błonę w celu nadania jej odpowiednich własności rozdzielczych poddawano procesowi modyfikacji termicznej, wygrzewając w wodzie destylowanej w ultratermostacie w zakresie temperatur od 60°C do 90°C w ciągu 15 minut.

Tak przygotowane membrany przechowywano w wodzie destylowanej, ponieważ ich wysuszenie powoduje nieodwracalne zmiany w strukturze błon, przyczyniając się do obniżenia ich efektywności i wytrzymałości mechanicznej.

W tablicy 1 przedstawiono skład i warunki preparowania badanych membran asymetrycznych z octanu celulozy [2, 4, 6]. Przebadano cztery rodzaje membran różniące się typem octanu celulozy, składem roztworów błonotwórczych, rodzajem modyfikatora, grubością wylewania błony oraz czasem odparowywania rozpuszczalnika z powierzchni membrany. Do preparowania błon użyto octanów celulozy: szwajcarskiej firmy "Fluka", niemieckiej "Serva" i amerykańskiej "Kodak - CA-E-398-3" oraz "Kodak - CA-394-30".

4. Testowanie membran płaskich w procesie odwróconej osmozy

Anizotropowe membrany asymetryczne testowano w ciągu 2 godzin wodą destylowaną przy kolejno zmienianych ciśnieniach roboczych: 1,0 MPa, 2,0 MPa, po czym następowały próby jednogodzinnego testowania roztworami NaCl i MgSO_4 o stężeniach 5 kg/m^3 oraz roztworem CrO_3 o stężeniu $0,5 \text{ kg/m}^3$, przy ciśnieniu roboczym równym 4,0 MPa.

Roztwór bezwodnika chromowego ze względu na stosunkowo wysoką kwasowość korygowano wodorotlenkiem sodowym do $\text{pH} = 5$. Dla każdej próby przeprowadzano pomiary objętości permeatu w czasie oraz analizy filtratu i roztworu testującego na zawartość czynnika testującego. Dla każdej z membran obliczano stopień zatrzymania substancji testującej w zależności:

$$R = \frac{C'_{2s} - C''_{2s}}{C'_{2s}},$$

gdzie:

C'_{2s} - stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze wyjściowym,

C''_{2s} - stężenie substancji rozpuszczonej w permeacie,

a także wartość stałej przepuszczalności (A) dla czystej wody oraz szybkość filtraacji (F):

$$A = \frac{V}{M_B \cdot S \cdot P}, \quad F = \frac{V}{S},$$

gdzie:

- V - objętość permeatu uzyskanego w jednostce czasu;
 M_B - masa cząsteczkowa wody;
 S - powierzchnia czynna membrany;
 P - ciśnienie robocze.

Dla oznaczania chromu (VI) do roztworu dodawano jony żelazawe (sól Mohra) i odmiareczkowywano nieutleniony przez jony Cr^{6+} nadmiar żelaza (II) roztworem nadmanganianu potasu wobec siarczanu ferroiny jako wskaźnika.

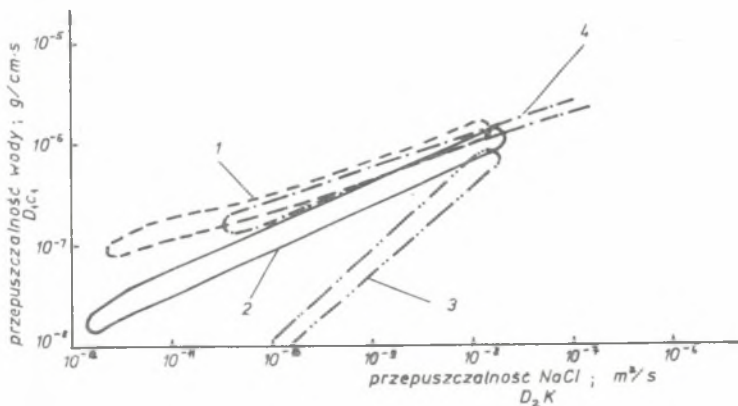
Magnez oznaczano bezpośrednio metodą kompleksometryczną w środowisku amoniakalnym ($pH = 10$) wobec czerni eriochromowej T. Badany roztwór miareczkowano wersenianem dwusodowym do wystąpienia niebieskiego zabarwienia charakterystycznego dla kompleksowego związku magnezu.

Oznaczenie chlorków prowadzono znaną metodą Mohra (bezpośrednie miareczkowanie obojętnego roztworu zawierającego chlorki mianowanym roztworem azotanu srebrowego w obecności jonów chromianowych).

5. Omówienie i podsumowanie wyników badań w zakresie doboru optymalnej membrany octanowo-celulozowej do zateżnienia popłuczyn chromowych metodą odwróconej osmozy

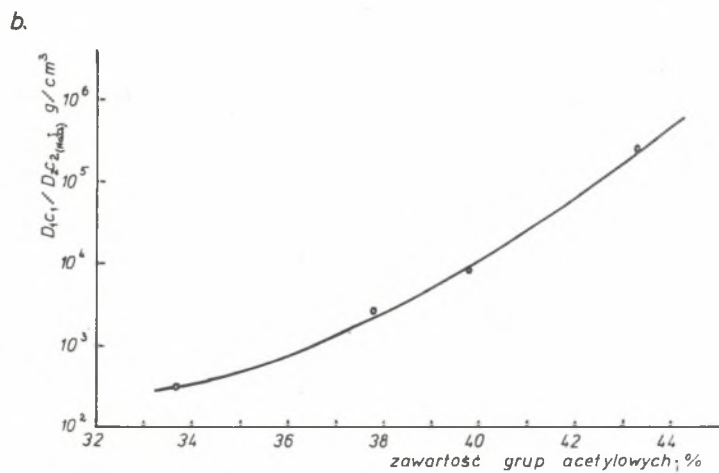
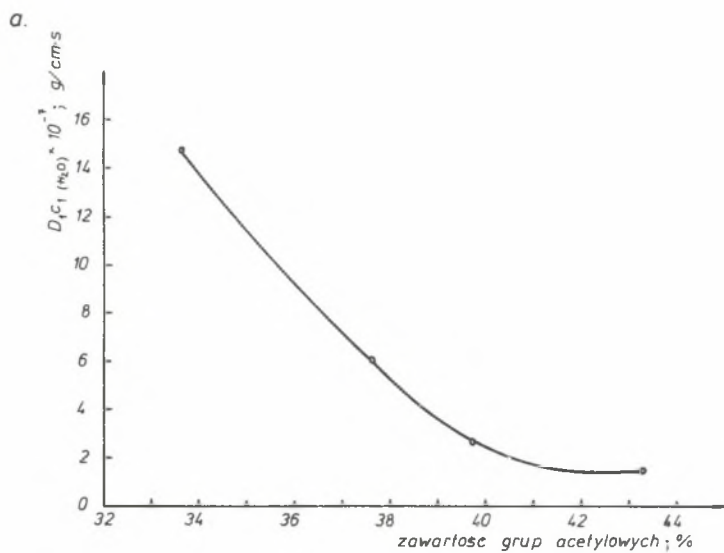
Do podstawowych czynników technologicznych limitujących fizykochemiczne własności błon do odwróconej osmozy należą:

- dobór rodzaju surowca polimerowego,
- skład roztworu błonotwórczego,



Rys. 3. Przepuszczalność wody i chlorku sodowego dla niektórych materiałów polimerowych

1 - octan celulozy, 2 - kopolimer kwasu poliakrylowego i etylocelulozy, 3 - nylon



Rys. 4. Wpływ zawartości grup acetylowych na przepuszczalność membran octanu celulozy w temperaturze 25°C

a - woda, b - chlorek sodowy

- warunki odparowywania rozpuszczalnika z powierzchni błony,
- warunki żelowania,
- warunki modyfikacji termicznej,
- grubość membrany.

W oparciu o dane literaturowe ostatnich lat jak i badania własne nad syntetycznymi membranami polimerowymi stwierdzono, że ze zwiększeniem hydrofilowych własności materiału membrany wzrasta przepuszczalność wody i substancji rozpuszczonych. Charakterystyki pracy dla różnego typu materiałów polimerowych, wykonane z uwzględnieniem ich przepuszczalności dla wody i chlorku sodowego, przedstawia rys. 3 [4]. Zmianę tych własności dla danego typu polimeru można wywołać, jak podaje szereg autorów, przez zmianę jego składu chemicznego.

W przypadku np. octanu celulozy podwyższenie stopnia acetylacji celulozy wywołuje znaczne obniżenie przepuszczalności wody (rys. 4) [3, 5].

Niektóre z substancji błonotwórczych chociaż wykazywały zadowalające parametry charakteryzujące ich pracę, to jednak niemożliwe było otrzymywanie z nich membran cienkich, co jest bardzo istotne w procesie odwróconej osmozy.

Najkorzystniejszymi własnościami charakteryzował się octan celulozy, który w pełni odpowiada podstawowym wymaganiom stawianym efektywnym membranom osmotycznym, a więc:

- z roztworu błonotwórczego można otrzymywać bardzo cienkie błony,
- membrany z octanu celulozy posiadają bardzo dużą przepuszczalność dla wody i charakteryzują się wysokim stopniem zatrzymania dla większości związków rozpuszczalnych w wodzie.

W prowadzonych badaniach własnych do preparowania osmotycznych membran acetylocelulozowych użyto kilka rodzajów octanu celulozy o odmiennym stopniu acetylacji a w związku z tym o różnych lepkościach. Przebadano cztery typy membran (B-301, B-400, B-47, B-H₃PO₄) różniące się składem roztworu błonotwórczego oraz warunkami ich preparowania.

Różnice w składzie roztworu błonotwórczego wynikały ze zmiennej zawartości octanu celulozy (dla B-300 i B-400 - 17%, dla B-47 i B-H₃PO₄ - 25%) oraz były wynikiem stosowania różnego typu modyfikatorów (dla B-301 - nadchlora magnezu, dla B-400 i B-47 - formamid, dla B-H₃PO₄ - kwas fosforowy) (tablica 1).

Dane eksperymentalne potwierdziły, że wraz ze wzrostem stopnia acetylacji octanu celulozy zmienia się w bardzo dużym stopniu charakterystyka pracy membrany. I tak, membrana typu B-301, wykonana z octanu celulozy o najniższej lepkości "Kodak CA-E-398-3" (0,9182 cST), posiadała w określonych warunkach pracy ($P_A = 4,0$ MPa, $T = 25^\circ\text{C}$) największą szybkość filtracji, natomiast stopień zatrzymania substancji rozpuszczonej był stosunkowo niski. W miarę wzrostu lepkości roztworu błonotwórczego parametry pracy błony poprawiły się i dla tej samej membrany w tych samych warunkach pracy błony

Wpływ rodzaju ootanu celulozy na charakterystykę pracy membrany B-301

($d = 0,2 \text{ mm}$; $T_{\text{modyf.term.}} = 80^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{odp}} = 120\text{s}$, $t_{\text{zcl}} = 60 \text{ min}$)

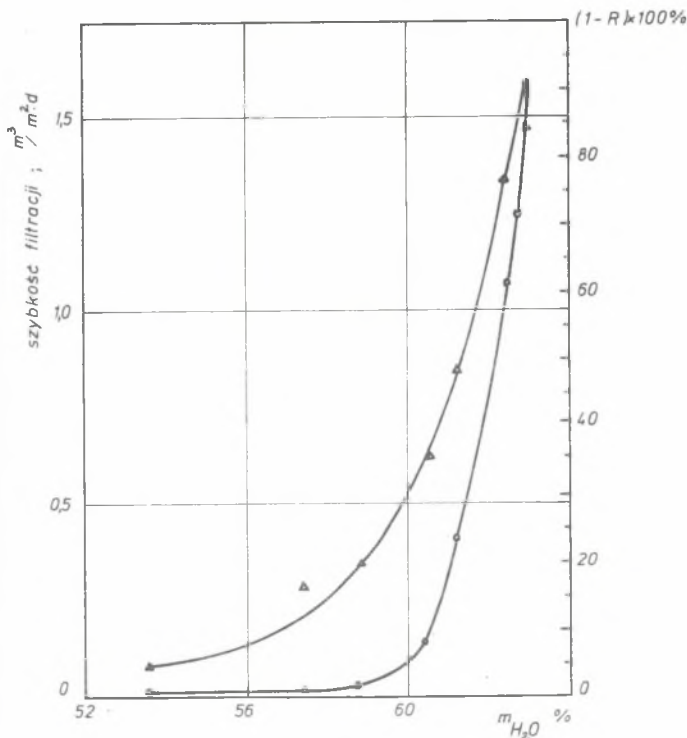
Rodzaj ootanu celulozy	H_2O			NaCl 5 kg/m ³			$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5 kg/m ³			CrO_3 0,5 kg Cr ⁶⁺ /m ³ pH = 5		
	$P^x)$	$F^x)$	$A^x)$	P	R	F	P	R	F	P	R	F
	MPa	m ³ /m ² ·d	g/cm ² ·s·atm	MPa	%	m ³ /m ² ·d	MPa	%	m ³ /m ² ·d	MPa	%	m ³ /m ² ·d
"Serva"	1,0	0,023	0,01·10 ⁻⁹	4,0	88,7	0,056	4,0	96,8	0,045	4,0	91,7	0,038
	2,0	0,038	0,017·10 ⁻⁹									
	4,0	0,063	0,028·10 ⁻⁹									
"Fluka"	1,0	0,083	0,037·10 ⁻⁹	4,0	78,2	0,271	4,0	92,7	0,145	4,0	90,2	0,127
	2,0	0,161	0,072·10 ⁻⁹									
	4,0	0,283	0,126·10 ⁻⁹									
"Kodak-CA-394-30"	1,0	0,118	0,053·10 ⁻⁹	4,0	62,4	0,374	4,0	89,7	0,315	4,0	84,2	0,306
	2,0	0,215	0,096·10 ⁻⁹									
	4,0	0,398	0,176·10 ⁻⁹									
"Kodak-CA-E-398-3"	1,0	0,207	0,092·10 ⁻⁹	4,0	33,7	0,711	4,0	57,6	0,697	4,0	48,5	0,642
	2,0	0,385	0,172·10 ⁻⁹									
	4,0	0,724	0,323·10 ⁻⁹									

x)

- P - ciśnienie robocze
- F - szybkość filtracji
- A - stała membrany

z octanu celulozy o najwyższej lepkości (B-301 "Serva" - 1,6486 cST) posiadały szybkość filtracji w przybliżeniu 10-krotnie niższą i najwyższy stopień zatrzymania substancji testujących. Uzyskane wyniki, ilustrujące wpływ rodzaju octanu celulozy na charakterystykę pracy błony na przykładzie membrany typu B-301, zestawiono w tabelicy 2.

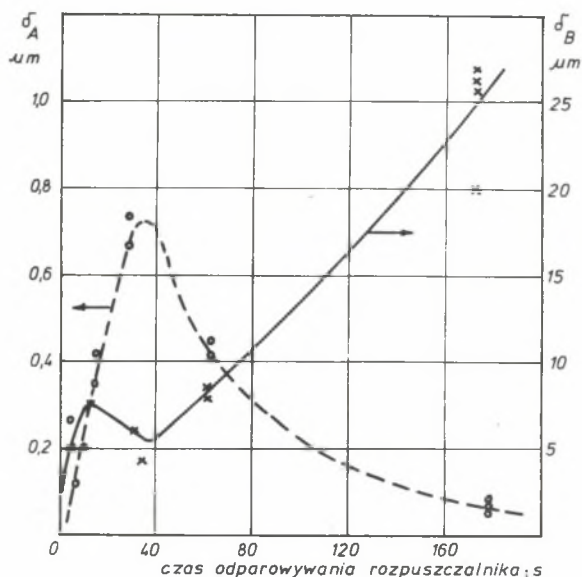
Błony z octanu celulozy do odwróconej osmozy można otrzymywać różnymi sposobami, z których najczęściej stosowany polega na bezpośrednim formowaniu membrany przez odlewanie błon z jedno- lub wielorozpuszczalnikowych roztworów błonotwórczych zawierających dodatki aktywujące ($ZnCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$, $MgCl_2$, $NaCl$, SiO_2). Zarówno stężenie polimeru w roztworze błonotwórczym, jak i modyfikator wpływają na porowatość struktury błony, a więc w zasadniczy sposób limitują jej własności fizykochemiczne. Wysokie stężenie polimeru w roztworze błonotwórczym wywołuje obniżenie szybkości odparowywania rozpuszczalnika, a tym samym przyczynia się do powstawania zwartej warstwy aktywnej na powierzchni błony. Dodawanie natomiast substancji jonowych (w badaniach zastosowano: nadchloran magnezu, formamid, kwas fosforowy) przyczynia się do zwiększenia własności porowania membran wskutek działania kationów z roztworów soli do łączenia się z wolnymi grupami hydro-



Rys. 5. Zależność stopnia zatrzymania i szybkości filtracji dla membran acetylocelulozowych od zawartości wody w membranie

kyslowymi polimeru. Z podwyższeniem stężenia soli w roztworze błonotwórczym wraść porowatość membrany (oznaczona jako zawartość wody) a to wywołuje zwiększenie szybkości filtracji oraz przepuszczalności substancji rozpuszczonej (rys. 5).

W trakcie żelowania modyfikatory występujące w postaci związków rozpuszczalnych w wodzie zostają przez nią wymywane, pozostawiają mikropory o rozmiarach odpowiednich do prowadzenia procesu odwróconej osmozy.



Rys. 6. Zależność grubości warstwy aktywnej (δ_A) i podwarstwy (δ_B) od czasu odparowywania rozpuszczalnika z powierzchni membrany

Bardzo istotną sprawą w technologii wytwarzania anizotropowych membran są warunki ich odparowywania i żelowania. Jak wiadomo, struktura asymetrycznej błony octanowo-celulozowej składa się z trzech warstw: A' - warstwy aktywnej, B' - podwarstwy, C' - porowatego podłoża, różniących się wielkością porów. Stosunek grubości warstwy A' (δ_A) do warstwy B' (δ_B) zależy od technologii syntetyzowania membran i w głównej mierze jest funkcją czasu ich odparowywania (rys. 6) [1]. Ze wzrostem czasu odparowywania rozpuszczalnika z powierzchni błony początkowo następuje zwiększenie grubości warstwy aktywnej błony, a to prowadzi do zwiększenia stopnia zatrzymania i obniżenia wartości szybkości filtracji.

Po około 40 godzinach w trakcie dalszego odparowywania grubość tej warstwy gwałtownie maleje, przez co znacznemu pogorszeniu ulegają podstawowe parametry charakteryzujące pracę błony. W początkowej fazie formowania membra-

ny rozpuszczalnik bardzo szybko odparowuje z jej powierzchni, a powstająca galaretowata warstwa zapobiega w pewnym stopniu odparowywaniu rozpuszczalnika z głębszych warstw roztworu polimeru.

W trakcie prowadzonych badań czas odparowywania rozpuszczalnika zmieniano w granicach od 30s do 180s, w zależności od typu membrany.

W przypadku membran bardziej zwartych o większej zawartości octanu celulozy lub gdy stosowany polimer posiadał większą lepkość, czas odparowywania był krótszy (błony B-47, B-H₃PO₄ - 30s, 40s), natomiast w przypadku membran otwartych został on wydłużony nawet do 180s (błona B-301).

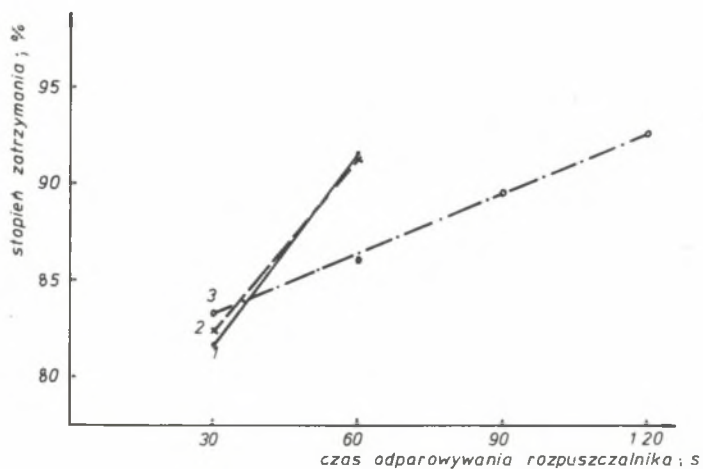
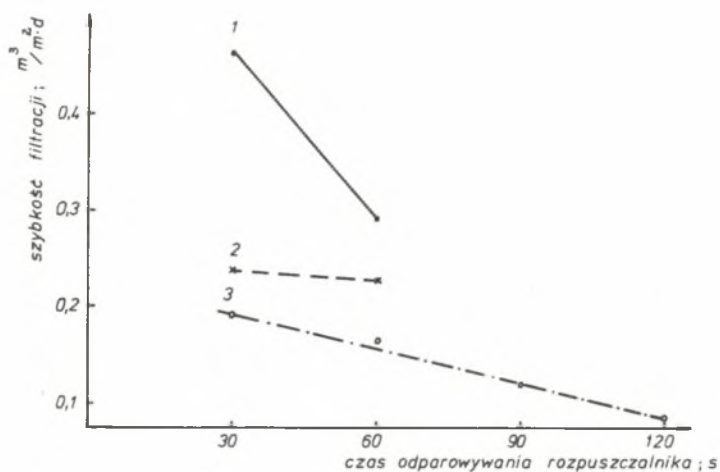
W miarę wydłużania czasu odparowywania przepuszczalność wszystkich błon malała, natomiast stopień zatrzymania substancji rozpuszczonej wzrastał (rys. 7).

Po odparowaniu rozpuszczalnika a przed procesem żelowania membrana występuje w formie częściowo żelowanej warstwy, wewnątrz której znajduje się roztwór. W momencie zetknięcia się z wodą (kąpiel żelująca wodno-lodowa 0-2°C) żel twardnieje, obroniacz cienką strukturę porów w warstwie aktywnej. Roztwór polimeru znajdujący się wewnątrz błony koaguluje znacznie wolniej, ponieważ dyfuzja wody w głąb membrany jest utrudniona. Oprócz tego w trakcie żelowania wymywana jest reszta rozpuszczalnika i ewentualnie modyfikatora. W ciągu 1 godziny żelowania zachodzi praktycznie całkowite uformowanie się struktury błony.

W badaniach nad własnościami anizotropowych membran z octanu celulozy wykorzystano także możliwość poprawy ich własności rozdzielczych w wyniku termicznej modyfikacji w środowisku wodnym. Błony bezpośrednio po odlaniu są nieefektywne w zakresie odwróconej osmozy, a stopień zatrzymania dla chlorku sodowego nie przekracza 50% (rys. 8).

Jak wiadomo, warstwa aktywna półprzepuszczalnej membrany zawiera w głównej mierze wodę związaną, jednak istnieje w tej warstwie również pewien procent wody kapilarnej, którą można usunąć częściowo w trakcie modyfikacji termicznej błony. W przypadku wygrzewania błony w wyższej temperaturze stopień zatrzymania dla soli rośnie, stała membrany obniża swoją wartość a szybkość filtracji maleje (rys. 8).

W trakcie obróbki termicznej następuje zjawisko kurczenia się błon i tak w temperaturze 85°C membrana w płaszczyźnie kurczy się o 4%, a warstwa powierzchniowa o własnościach rozdzielających usztywnia się, zwiększając swoją grubość. W zakresie temperatur 90-95°C stopień zatrzymania już nie wzrasta, niezależnie jednak od tego stała membrany w dalszym ciągu maleje. Jak podaje Dytnierski [35], zwiększenie selektywności błony zachodzi z równoczesnym obniżeniem przepuszczalności wody. Stopień zatrzymania określony przy stałej różnicy ciśnień $\Delta P - \Delta \pi$ i wyrażony stosunkiem stałej membrany do stałej przepuszczalności subst. rozpuszczonej (A/B) zmienia się w trakcie modyfikacji termicznej w interwale temperatur 70°C - 90°C w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalnie do zmiany stałej membrany tak, że wielkość A^2/B przy zmiennym ciśnieniu roboczym ma wartość stałą.

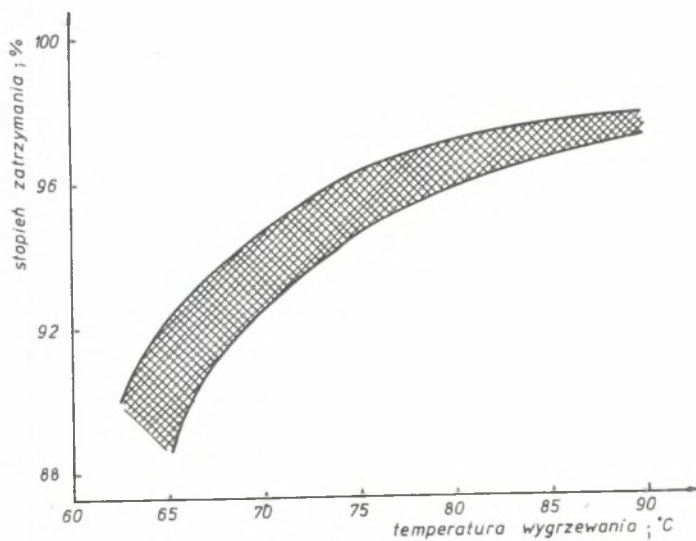
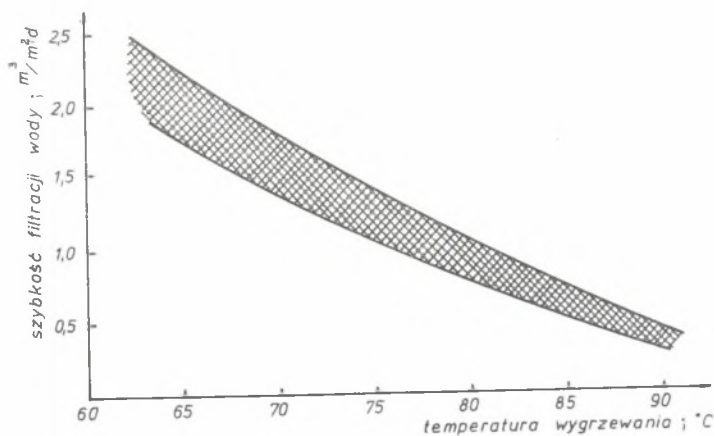


Rys. 7. Zależność szybkości filtracji i stopnia zatrzymania jonów Cr^{6+} od czasu odparowywania rozpuszczalnika z powierzchni membrany płaskiej ty pu

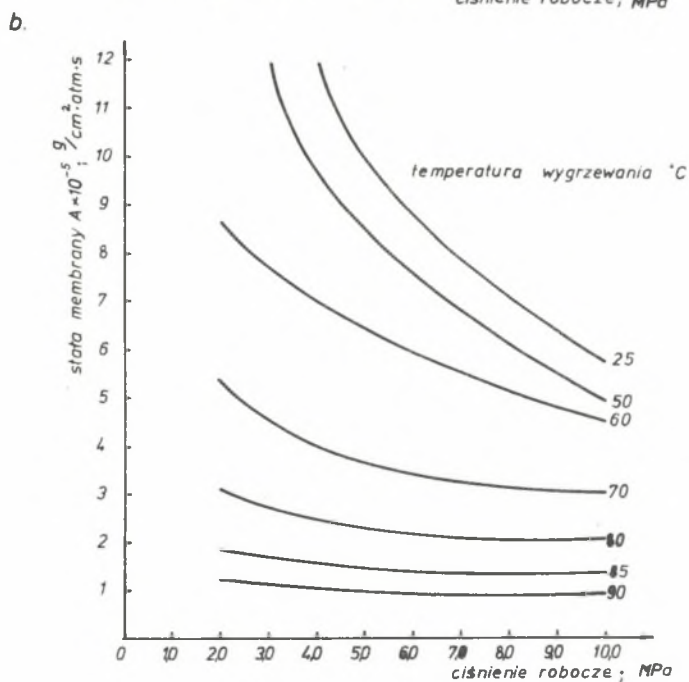
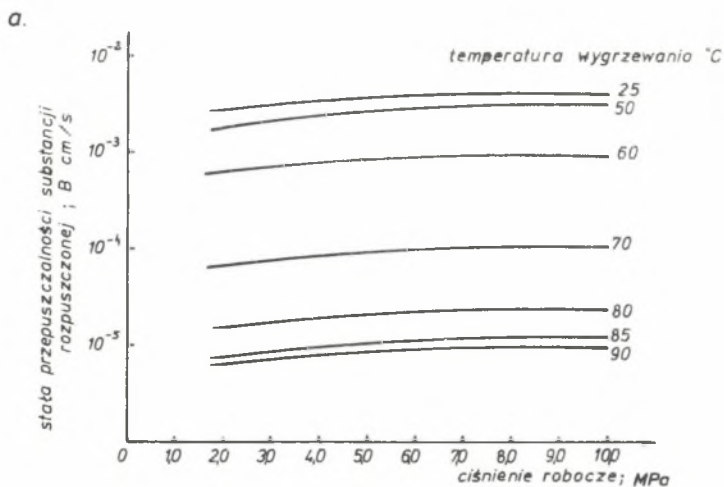
1 - B-400 "Serva" ($T = 90^{\circ}\text{C}$, $d = 0,2 \text{ mm}$, $t_{\text{žel.}} = 60 \text{ min}$)

2 - B-47 "Kodak - CA-E-398-3" ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $d = 0,2 \text{ mm}$, $t_{\text{žel.}} = 60 \text{ min}$)

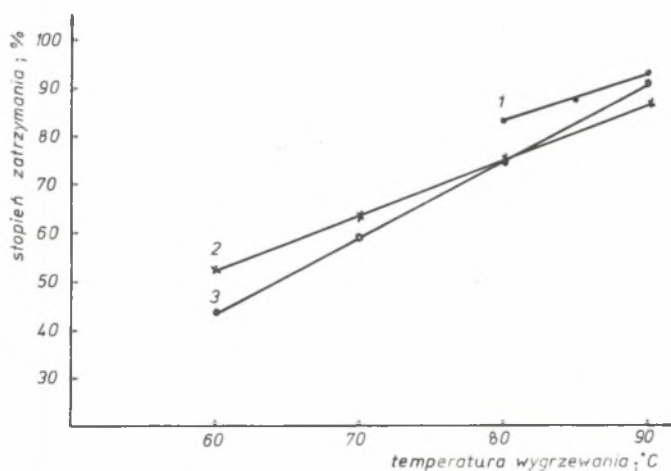
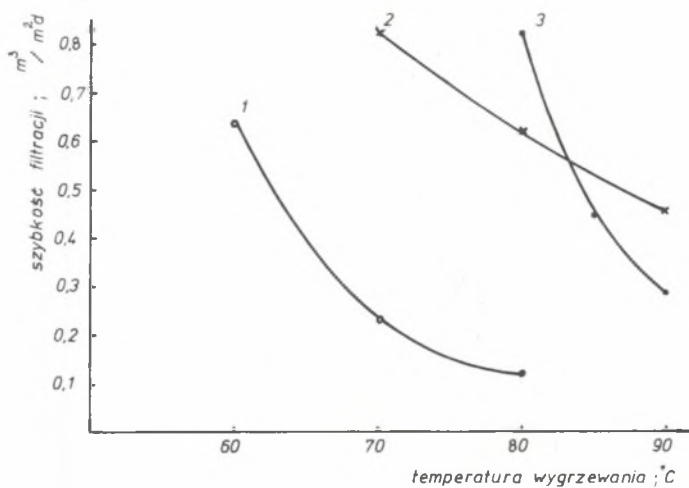
3 - B-301 "Serva" ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $d = 0,2 \text{ mm}$, $t_{\text{žel.}} = 60 \text{ min}$)



Rys. 8. Wpływ temperatury modyfikacji termicznej na szybkość filtracji wody i stopień zatrzymania 1% roztworu NaCl



Rys. 9. Zależność stałej przepuszczalności dla roztworu NaCl (a) oraz stałej membrany (b) od ciśnienia roboczego i temperatury modyfikacji termicznej błony

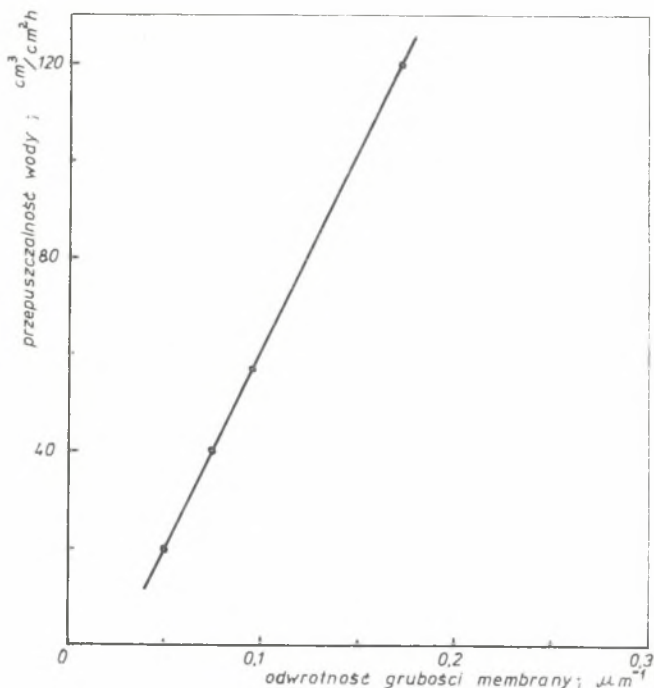


Rys. 10. Zależność szybkości filtracji i stopnia zatrzymania jonów Cr^{6+} od temperatury modyfikacji membran płaskich typu:

- 1 - B-400 "Serva" ($d = 0,2 \text{ mm}$, $t_{\text{odp.}} = 60\text{s}$, $t_{\text{žel.}} = 60 \text{ min}$)
- 2 - B-400 "Fluka" ($d = 0,2 \text{ mm}$, $t_{\text{odp.}} = 30\text{s}$, $t_{\text{žel.}} = 60 \text{ min}$)
- 3 - B-301 "Fluka" ($d = 0,2 \text{ mm}$, $t_{\text{odp.}} = 120\text{s}$, $t_{\text{žel.}} = 60 \text{ min}$)

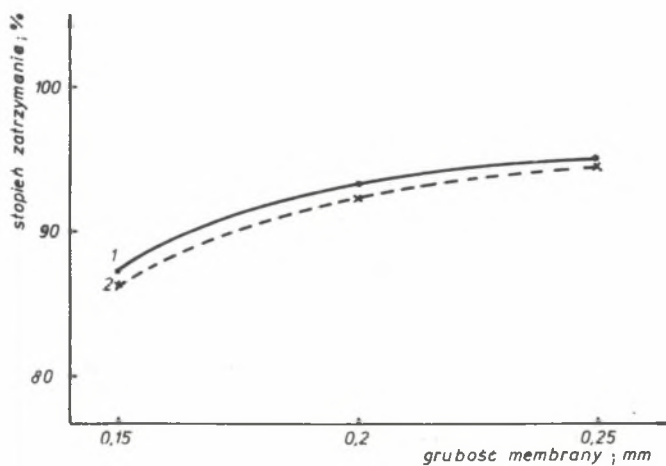
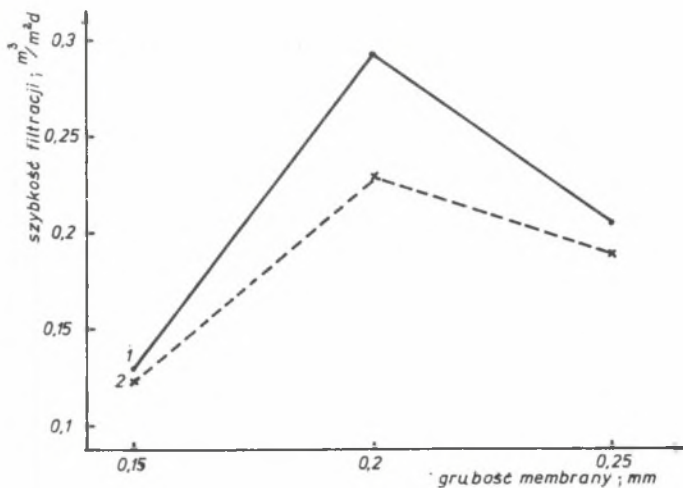
Wpływ ciśnienia na stałe A i B membrany, która poddawana była wygrzewaniu w różnych temperaturach przedstawia rys. 9. Jak wynika z przebiegu krzywych na rys. 9b, stała membrany do momentu wygrzewania zależy w bardzo dużym stopniu od ciśnienia, jednak w miarę wzrostu temperatury modyfikacji termicznej zależność ta maleje. Jeszcze w większym stopniu od temperatury wygrzewania zależy stała przepuszczalności dla soli (rys. 9a). Nasuwa się zatem wniosek, że z praktycznego punktu widzenia proces modyfikacji termicznej może być wykorzystany w celu dostosowania własności membran do wymagań danego procesu.

Temperaturę wygrzewania w prowadzonych badaniach zmieniano w zakresie od 60°C do 90°C . W przypadku wszystkich membran wzrost temperatury wygrzewania wywoływał obniżenie szybkości filtracji błony, natomiast w sposób wprost proporcjonalny wzrastał stopień zatrzymania substancji rozpuszczonej (rys. 10).



Rys. 11. Zależność przepuszczalności wody przez membranę od jej grubości

Istotną wielkością decydującą o jakości błony jest jej grubość a za optymalną jej wartość dla anizotropowych membran z octanu celulozy przyjęto grubość odlewania wynoszącą około 0,2 - 0,25 mm. Zarówno membrany o gru-



Rys. 12. Zależność szybkości filtracji i stopnia zatrzymania jonów Cr^{6+} od grubości membrany płaskiej:

1 - B-400 "Sarva" ($T = 90^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{odp.}} = 60\text{s}$, $t_{\text{zł.}} = 60\text{ min}$),

2 - B-47 "Kodak-CA-E-398-3" ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{odp.}} = 60\text{s}$, $t_{\text{zł.}} = 60\text{ min}$)

bości większej, jak i mniejszej posiadają gorszą charakterystykę pracy. Zależność szybkości filtraacji wody od grubości błony przedstawia rys.11.

Efektywna grubość membrany zależy od metody jej odlewania i obróbki termicznej. Można ją określić na podstawie przepuszczalności wody i stopnia zatrzymania soli, jednak nie zawsze zależności te są słuszne. Porównanie podłoża anizotropowej błony zwierza 60% wagowych wody. W przypadku jej wysuszenia w odpowiednich warunkach struktura membrany ubija się i odkształca, a przepuszczalność wody przez membranę maleje. Należy zauważyć, że przepuszczalność wody i substancji rozpuszczonej jest odwrotnie proporcjonalna do grubości membrany, natomiast stopień zatrzymania rozpuszczonej substancji wyrażony stosunkiem obu przepuszczalności nie zależy od jej grubości.

W celu określenia wpływu grubości membrany na szybkość filtraacji oraz stopień zatrzymania jonów Cr^{6+} i wytypowanie jej wartości optymalnej posłużono się błonami o trzech grubościach wylewania: 0,00015 m; 0,00020 m; 0,00025 m. Najkorzystniejszą grubością okazała się wartość 0,00020 m (rys. 12). Fakt ten można wytłumaczyć w następujący sposób. W przypadku grubości błony 0,00015 m zarówno szybkość filtraacji, jak i stopień zatrzymania miały wartości najniższe, co było podyktowane niecałkowitym wytworzeniem się warstwy aktywnej oraz mniejszą odpornością na ciśnieniową kompresję porów. W przypadku grubości 0,00025 m osiągnęto wprawdzie najwyższy stopień zatrzymania, jednak szybkość filtraacji była niższa niż w przypadku, gdy grubość błony wynosiła 0,00020 m.

Zjawisko to wywołane było powstawaniem zbyt grubej warstwy nośnej stawiającej stosunkowo duży opór w trakcie filtraacji roztworu przez membranę.

6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych, mających na celu wytypowanie najkorzystniejszej membrany do zatrzymania popłuczyn chromowych metodą odwróconej osmozy, stwierdzono, że najefektywniejszą błoną jest membrana typu B-400 ($d = 0,00020$ m, $T_{\text{modyf. term.}} = 90^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{odp.}} = 60\text{s}$, $t_{\text{žel.}} = 60$ min) z octanu celulozy firmy "Serva". Charakteryzuje się ona stosunkowo wysokim stopniem zatrzymania bezwodnika chromowego ($R = 93,2\%$ dla $P_A = 4,0$ MPa, $C_{\text{Cr}^{6+}} = 0,5$ kg/m³, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5$) i największą w porównaniu z innymi membranami szybkością filtraacji dla tego związku ($F = 0,291\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ dla $P_A = 4,0$ MPa, $C_{\text{Cr}^{6+}} = 0,5$ kg/m³, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5$).

LITERATURA

- [1] Dytnierski J.I.: Obratnyj osmos i ultrafiltracja. Moskwa, Chimia (1978).
- [2] Kunst B., Sourirajan S.: Desalination, 8, 139 (1970).
- [3] Lacey R.E., Loeb S.: Industrial Processing with Membranes, Wiley Interscience. New York (1972).
- [4] Sourirajan S.: Reverse Osmosis and Synthetic Membranes, Theory-Technology-Engineering, National Research Council Canada, Ottawa (1977).
- [5] Winnioki T.: Zjawiska towarzyszące transportowi wody przez membrany osmotyczne i jonowymienne w procesach ultrafiltracji i elektrodializy. Monografie 6, nr 13, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej (1972).
- [6] Praca zbiorowa: Membrane Processes in Industry and Biomedicine, Plenum Press, New York-London (1971).

ПОДБОР АЦЕТИЛЦЕЛЛОЗНОЙ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ЗАГУЩЕНИЯ
ХРОМОВЫХ ПРОМЫВНЫХ ВОД МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ОСМОСА

Р е з ю м е

Целью работы был подбор ацетицеллюзной асимметрической мембраны с соответствующими параметрами, дающие возможность её применение для загущения хромовых промывных вод. Дан анализ влияния основных технологических факторов на физикохимические свойства асимметрических плёнок, таких, как: вид полимерного сырья, состав плёнообразующей смеси, испарения растворителя, условия гелеобразования, условия термической модификации а также толщина мембраны.

THE CHOICE OF ACETYL-CELULOSE MEMBRANE FOR CHROMIUM WASHINGS CONCENTRATION
USING INVERSE OSMOSIS METHOD

S u m m a r y

The choice of asymmetric acetyl-celulose with given transportation properties is discussed. It enables the membrane application in chromium washings concentration. Basic technological components are investigated taking into account their effect on physical-chemical properties of asymmetric membranes.