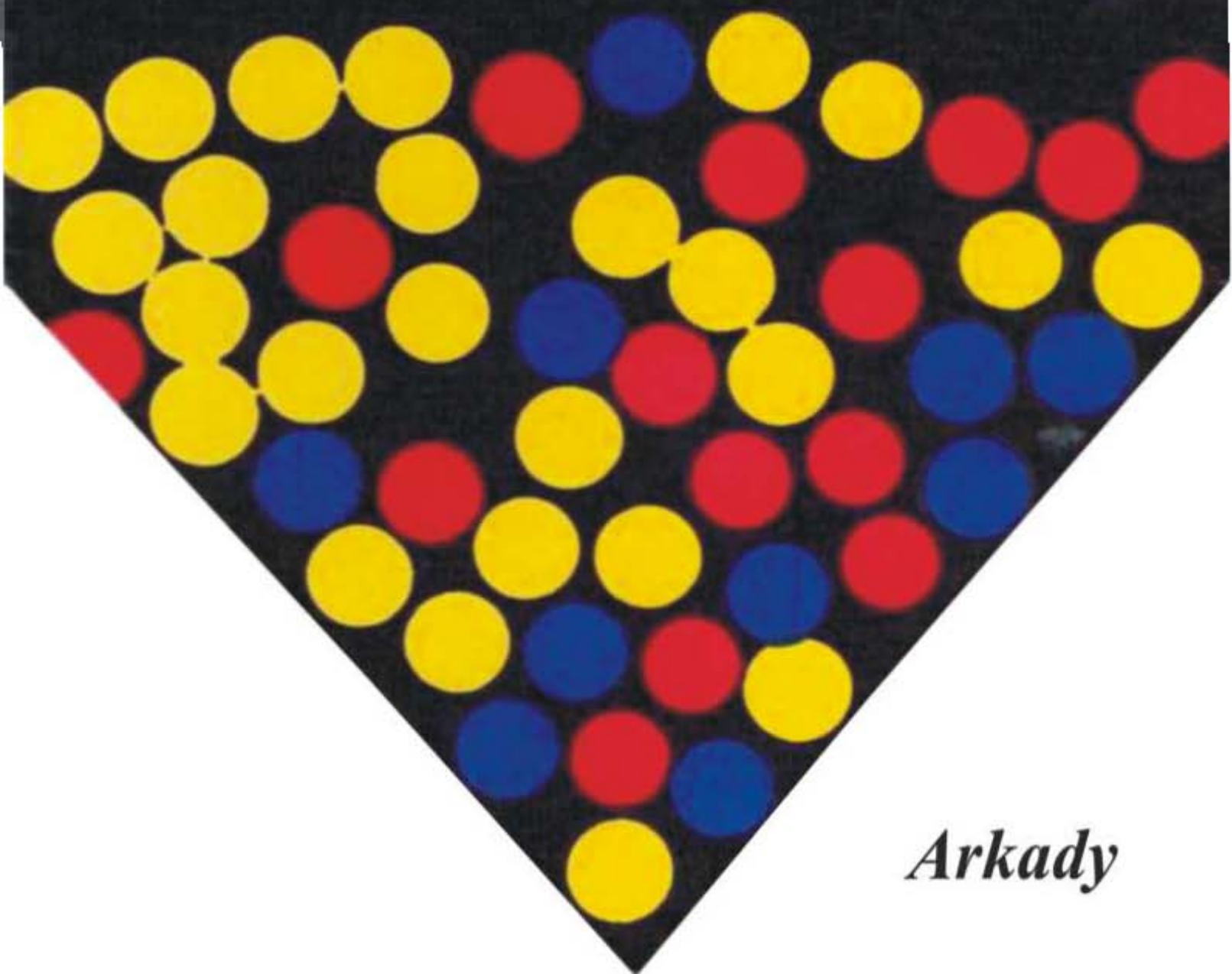


TOMASZ WINNICKI

**POLIMERY CZYNNIE
W INŻYNIERII
OCHRONY
ŚRODOWISKA**



Arkady

*Pamięci
moich nauczycieli i kolegów
profesora Tadeusza Ignacego Rabka
i
docenta Janusza Lindemana*

poświęcam

autor

Tomasz Winnicki

POLIMERY CZYNNIE W INŻYNIERII OCHRONY ŚRODOWISKA

Rysunków 82, tablic 11

Arkady Warszawa 1978

Opiniodawca
dr Lucjan Pawłowski

Redaktor naukowy
mgr inż. Mariusz Chudzicki

W książce omówiono możliwości zastosowania polimerów czynnych w inżynierii ochrony środowiska. Szczególny nacisk położono na procesy wymiany jonowej w nowoczesnych, ciągłych układach technologicznych oraz procesy membranowe, które coraz częściej stosowane są do oczyszczania ścieków, zwłaszcza w układach z odzyskiem substancji wartościowych. Omówiono również procesy konwencjonalne, jak koagulacja i flokulacja, ale z zastosowaniem nowych materiałów polimerycznych. Wiadomości teoretyczne podano w takim zakresie, który umożliwia twórcze podejście do omawianych operacji technologicznych.

Książka przeznaczona jest dla inżynierów zajmujących się projektowaniem nowych technologii przemysłowych oraz eksploatujących instalacje technologiczne, w których stosowane są materiały polimeryczne.

Korzystać z niej mogą również studenci wydziałów inżynierii ochrony środowiska oraz wydziałów chemii.

© Copyright by „Arkady”, 1978

Okładkę projektował
Janusz Byczuk

Redaktor techniczny
Krystyna Łysiakowa

Korektor techniczny
Krystyna Boberowa

Książka dofinansowana przez
Ministerstwo Administracji, Gospodarki Terenowej i Ochrony Środowiska

Arkady. Warszawa 1978. Wydanie 1. Nakład 4 180 egz.

Format B5. Ark. wyd. 18,9. Ark. druk. 14,0 (18,62/A).

Papier ilustracyjny kl. V 70 g 70 × 100

Oddano do składania we wrześniu 1977 r.

Podpisano do druku w maju 1978 r.

Druk ukończono w maju 1978 r.

Symbol 21470/Bs. Cena zł 55.—

Skład: Z.G. „Dom Słowa Polskiego”, Warszawa

Druk i oprawa: Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa

Zam. 1300/77 S-101

SPIS TREŚCI

Przedmowa	7
1. Wstęp	9
2. Wiadomości ogólne o związkach wielkocząsteczkowych (polimerach)	11
2.1. Budowa wielkiej cząsteczki	12
2.1.1. Forma przestrzenna wielkich cząsteczek	13
2.1.2. Podstawowe reakcje syntezy polimerów	16
2.1.3. Budowa polimerów reprezentatywnych dla poszczególnych typów związków wielkocząsteczkowych	19
2.2. Modyfikacja właściwości polimerów	23
2.2.1. Chemiczna modyfikacja polimerów	23
2.2.2. Fizyczna modyfikacja polimerów	25
3. Koagulacja i fiokulacja polimeryczna	27
3.1. Pojęcia i zjawiska podstawowe	27
3.2. Budowa liniowych koagulantów polimerycznych	30
3.2.1. Polskie preparaty handlowe	32
3.3. Zastosowanie polimerów liniowych w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków	33
3.3.1. Uzdatnianie wody	33
3.3.2. Oczyszczanie ścieków z zawiesin koloidalnych	35
3.3.3. Technika operowania koagulantami polimerycznymi	36
3.4. Polielektrolity usieciowane w procesach koagulacyjnych	37
4. Wymiana jonowa	40
4.1. Pojęcia i zjawiska podstawowe	40
4.2. Zarys rozwoju wymiany jonowej	42
4.3. Budowa wymiennicy jonowych	43
4.4. Jakościowy i ilościowy opis zjawisk towarzyszących procesowi wymiany jonowej	52
4.4.1. Wymiana jonowa jako proces równowagowy	53
4.4.2. Kinetyka wymiany jonowej	61
4.4.3. Elektrochemiczne właściwości wymiennicy jonowych	63
4.4.4. Podstawowe parametry procesu wymiany jonowej w złożu	64
4.5. Technologiczna charakterystyka procesów wymiany jonowej	69
4.5.1. Kolumnowa wymiana jonowa w układzie konwencjonalnym	70
4.5.2. Złoże mieszane	73
4.5.3. Niekonwencjonalne techniki wymiany jonowej	74
4.5.4. Ciągła wymiana jonowa	78
4.6. Zastosowanie wymiany jonowej w uzdatnianiu i odnowie wody oraz odzyskiwaniu cennych składników ze ścieków	84
4.6.1. Uzdatnianie wody	85
4.6.2. Odsalanie wody	96
4.6.3. Regulacja składu wody w obiegach otwartych i zamkniętych	99
4.6.4. Odzyskiwanie cennych składników i odnowa wody	101
4.7. Ciągła wymiana jonowa w neutralizacji gazów przemysłowych	108
4.7.1. Sorpcja dwutlenku siarki	111
4.7.2. Sorpcja tlenków azotu	112
4.7.3. Sorpcja związków fluoru	113

5. Procesy membranowe	115
5.1. Podstawowe pojęcia i zjawiska membranowe	115
5.2. Zarys rozwoju technik membranowych	117
5.3. Budowa membran	119
5.4. Jakościowy i ilościowy opis zjawisk membranowych	126
5.4.1. Transport osmotyczny	128
5.4.2. Fenomenologiczny rachunek przepływów	131
5.4.3. Dyfuzyjny i lepkościowy model przepływu	133
5.4.4. Zmiany różnic potencjałów jako kryterium przepływu	136
5.4.5. Istotne parametry ultrafiltracyjnego odsalania wody	137
5.4.6. Wpływ sorpcji wody na jej transport	138
5.4.7. Przepływ przez membrany jonoczynne	139
5.4.8. Transport dyfuzyjny	141
5.4.9. Potencjał elektryczny	145
5.4.10. Polaryzacja stężeniowa	148
5.4.11. Transport selektywny	152
5.4.12. Transport elektroosmotyczny	154
5.5. Technologiczna charakterystyka procesów membranowych	155
5.5.1. Ultrafiltracja w wariacie odwróconej osmozy	157
5.5.2. Membranowe operacje elektrotransportowe	159
5.5.3. Konwencjonalna dializa w nowoczesnych układach technologicznych	163
5.5.4. Ciśnieniowy transport dialityczny w wersji piezodializy	164
5.6. Zastosowanie procesów membranowych	165
5.6.1. Ultrafiltracja i odwrócona osmoza	165
5.6.2. Procesy elektromembranowe	181
5.6.3. Procesy membranowe skojarzone	188
6. Sorpcja i separacja na polimerach usieciowanych	192
6.1. Pojęcia podstawowe	192
6.1.1. Opis matematyczny adsorpcji	193
6.1.2. Kinetyka sorpcji	196
6.2. Budowa syntetycznych sorbentów polimerycznych	197
6.3. Zastosowanie syntetycznych sorbentów organicznych	202
6.3.1. Usuwanie fenolu i jego pochodnych ze ścieków	203
6.3.2. Usuwanie organicznych składników ściekowych o cząstkach różnej wielkości	205
6.3.3. Adsorpcja organicznych zanieczyszczeń wody	206
7. Polimery redoksowe w procesach utleniania i redukcji	207
7.1. Budowa wymienniczy redoksowych	208
7.1.1. Syntezy z monomerów o właściwościach redoksowych	208
7.1.2. Addycja układu redoksowego do istniejącej już matrycy polimerycznej	210
7.1.3. Sorpcja układu redoksowego o właściwościach jonowych na wymienniczach jonowych	211
7.2. Podstawowe właściwości polimerów redoksowych	212
7.2.1. Normalny potencjał redoksowy	212
7.2.2. Pojemność redoksowa wymiennicza	213
7.2.3. Struktura ziarna	213
7.2.4. Cechy technologiczne polimerów redoksowych	214
7.3. Zastosowanie polimerów redoksowych w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków	214
7.3.1. Niektóre zastosowania wymiany redoksowej w metalurgii chemicznej	215
7.3.2. Zastosowanie polimerów redoksowych w oczyszczaniu ścieków	216
7.3.3. Odtlenianie wody przez wymianę redoksową	217
Wykaz piśmiennictwa	220

PRZEDMOWA

W książce zaprezentowano nowoczesne techniczne możliwości inżynierii ochrony środowiska, jakie stwarzają materiały wielkocząsteczkowe — polimery.

Uwagę skoncentrowano głównie na zagadnieniach separacyjnych wychodząc z założenia, że sprawne rozdzielanie składników zawartych w ściekach jest kluczem do ich ponownego wykorzystania oraz oczyszczenia naturalnych elementów środowiska — wody i powietrza. Dlatego szczególną uwagę poświęcono procesom wymiany jonowej, a zwłaszcza procesom membranowym.

Wybrano i omówiono tylko najistotniejsze niezbędne fragmenty teorii, których znajomość pozwoli na twórcze podejście do rozpatrywanych operacji technologicznych, podejmowanie nowych koncepcji wykorzystania polimerów czynnych oraz na krytyczne spojrzenie na te operacje technologiczne, w których już dziś, nie zawsze z najlepszym skutkiem, materiały te są stosowane.

O rozmiarach poszczególnych rozdziałów i proporcjach materiału w ramach rozdziałów zadecydowało obecne i potencjonalne zastosowanie rozpatrywanych operacji w inżynierii ochrony środowiska. W selekcji materiału i wyborze bibliografii wzięto również pod uwagę aktualny zakres informacji na polskim rynku wydawniczym. Z tych względów najbardziej rozbudowana jest część dotycząca procesów membranowych, o których informacja w naszym piśmiennictwie jest niezwykle skromna i nie odpowiada możliwościom i potrzebom aplikacyjnym.

W książce omówiono wyłącznie polimery o bezpośredniej aktywności technologicznej, świadomie pomijając olbrzymi ich zakres zastosowań jako tworzyw konstrukcyjnych.

Książka przeznaczona jest dla inżynierów, zajmujących się zarówno projektowaniem technologii przemysłowych i ich ekologicznych zabezpieczeń, jak również eksploatujących nowoczesne urządzenia ochrony środowiska.

Autor gorąco dziękuje wszystkim osobom i instytucjom tak krajowym, jak też zagranicznym, które pomogły w gromadzeniu danych pozwalających na jak najdalej idącą aktualizację prezentowanego materiału.

Autor

1. WSTĘP

Chemiczny charakter dużej grupy zanieczyszczeń podstawowych elementów środowiska naturalnego — powietrza, wody i powierzchni spowodował, że już w dość odległej przeszłości powstał trwały mariaż inżynierów sanitarnych i chemików zajmujących się unieszkodliwianiem tych zanieczyszczeń.

Takie procesy, jak chemiczne oczyszczanie wody czy ścieków, koagulacja mineralnych i organicznych zanieczyszczeń wody, demineralizacja czy dejonizacja wody oraz neutralizacja toksycznych i agresywnych składników przemysłowych gazów odlotowych są dotąd z powodzeniem realizowane przez takie właśnie interdyscyplinarne zespoły. Aby również skutecznie rozwiązywać problemy o podłożu zjawisk fizyczno-mechanicznych, do współpracy włącza się mechaników, elektryków czy elektroników, przy których udziale realizowane są na przykład procesy filtracji, aeracji, sedymentacji, odpylania i wiele innych.

Nauka i technika zna jednak dobrze zjawisko naturalnych granic intensyfikacji i optymalizacji określonych procesów i operacji, granic wynikających ze stale zmniejszających się możliwości wprowadzania zmian i nowych elementów do konkretnego układu, w miarę jego coraz dokładniejszego poznawania. W takiej sytuacji istotny, zasadniczy postęp może nastąpić jedynie przez zmianę warsztatu twórczego, w skład którego wchodzi nowe narzędzia i metodologia ich obsługi.

Do takiego właśnie zwrotnego punktu wydaje się dochodzić większość stosowanych współcześnie technik ochrony środowiska. Sytuacja komplikuje się tym bardziej, że przy prawie maksymalnym wykorzystaniu obiektywnych technicznych możliwości stosowanych konwencjonalnych metod, podmiot działania coraz bardziej się komplikuje, gdyż zanieczyszczone środowisko staje się z dnia na dzień układem o większej ilości komponentów i mniejszej ilości stopni swobody.

Nowe możliwości to oczywiście odkrycie nowych zjawisk i oparcie na ich ujawnieniu nowych procesów i operacji lub nowych konstrukcji. Jest jeszcze jednak druga droga osiągnięcia istotnego postępu, niejednokrotnie nakładem niewspółmiernie mniejszego wysiłku i środków w znacznie krótszym czasie. Droga ta to odnowienie kontaktów interdyscyplinarnych, sięgnięcie do arsenału zjawisk i metod znanych, gdzie indziej z powodzeniem stosowanych, i przeszczepienie ich na grunt własnych zastosowań. Zabieg ten, w istocie prosty, jest prawie zupełnie niewykorzystany w inżynierii ochrony środowiska.

Wykorzystanie znanych materiałów i zbadanych zjawisk podstawowych, dotyczących tych materiałów, nie oznacza absolutnie czysto reproduktywnego charakteru takich badań. Istnieje z całą pewnością poważny zakres badań podstawowych i stosowanych, które muszą poprzedzać zastosowanie nowych materiałów w nowych warunkach wysokich wymagań stawianych przez inżynierię ochrony środowiska.

Jednym z potencjalnych narzędzi, które wchodzi w grę przy tak rozumianym spożyciu na techniki ochrony środowiska, są niewątpliwie materiały polimeryczne, które w niektórych technologiach zdobyły już trwałe miejsce w gronie czynników o wysokiej skuteczności działania i nieprzeciętnych walorach użytkowych [92].

Związki wielkocząsteczkowe tak pochodzenia naturalnego, jak też syntetycznego, stanowią niesłychanie obszerną grupę połączeń chemicznych, o specyficznych, a równocześnie zróżnicowanych właściwościach fizycznych, chemicznych i biologicznych, znacznie odbiegających od własności substancji monomerycznych, stanowiących budulec tych polimerów.

Własności struktur uporządkowanych, wynikających z określonej reaktywności miejsc funkcyjnych decydujących o powstaniu wielkich cząsteczek, walczą o lepsze z własnościami struktur chaotycznych, tworzących się w efekcie statystycznie prawdopodobnych liniowych i przestrzennych połączeń elementów budowy polimeru.

Do tych zjawisk naturalnych wynikających z budowy polimerów dochodzi wiele zjawisk wtórnych związanych z:

- wbudowaniem do polimeru grup funkcyjnych, nadających masie polimeru lub jego powierzchni określone właściwości fizykochemiczne lub biochemiczne,
- kształtowaniem mikrostruktury wewnętrznej polimeru w celu wytworzenia określonych własności,
- kształtowaniem makrostruktury polimeru w celu nadania mu określonej formy i związanych z nią właściwości.

Odrębne zagadnienie stanowi odporność materiałów polimerycznych w określonych warunkach wpływu chemikaliów, w tym różnorodnych rozpuszczalników, czynników kwaśnych i alkalicznych, a także trwałej ekspozycji na różnego typu promieniowanie, temperaturę podwyższoną lub obniżoną w stosunku do warunków otoczenia oraz trwale lub okresowo działające siły typu stosowanych ciśnień roboczych czy naprężeń odkształcających.

Jeżeli rozważy się warunki pracy polimerów w technologiach i konstrukcjach służących ochronie środowiska, to okaże się, że wiele lub nawet większość z wymienionych cech tych materiałów odgrywać będzie decydującą rolę, a także, że wiele z wymienionych czynników zewnętrznych oddziaływać będzie na materiał polimeryczny.

Z drugiej strony, wymienione tylko skrótowo, najistotniejsze cechy polimerów stwarzają ilościowo i jakościowo nowe możliwości zastosowania w inżynierii ochrony środowiska. Staje się dzięki nim możliwa znaczna intensyfikacja szeregu procesów prowadzonych konwencjonalnie z niedostatecznymi efektami, a także możliwe jest podjęcie nowych zadań dotychczas zupełnie niewykonalnych z powodu stosowanych technik.

Jednocześnie polimery, dzięki swym różnorodnym właściwościom, mogą spełniać równocześnie kilka funkcji, które poprzednio rozdzielone były między różne materiały konstrukcyjne — chemicznie czy fizycznie czynne.

2. WIADOMOŚCI OGÓLNE O ZWIĄZKACH WIELKOCZĄSTECZKOWYCH (POLIMERACH)

Związki wielkocząsteczkowe stanowią dziś odrębny, bardzo obszerny i dynamicznie rozwijający się dział chemii, a w rzeczywistości — ściślej chemii organicznej.

Obok niezwykle frapującej możliwości praktycznie nieograniczonego budowania wielkiej cząsteczki, za pomocą dużego arsenału środków preparatyki organicznej, równie istotną cechą tej grupy związków jest daleko idąca zmiana właściwości fizycznych, chemicznych, a nieraz biologicznych i biochemicznych wielkiej cząsteczki, w stosunku do właściwości podstawowych elementów (monomerów), z których polimer jest zbudowany. Co więcej: właściwości te zmieniają się dla tego samego polimeru w zależności od stopnia polimeryzacji, a więc wielkości jego cząstek.

Celowe będzie wprowadzenie pewnych wstępnych definicji [88], które ułatwią śledzenie dalszego toku przedstawienia przedmiotu.

Związki chemiczne, które mają przynajmniej dwa miejsca zdolne do dalszej reakcji według dowolnego mechanizmu, substytucji czy addycji, są potencjalnymi substratami reakcji tworzenia związków wielkocząsteczkowych. Związek taki nosi nazwę monomeru.

W wyniku reakcji tworzenia związku wielkocząsteczkowego, w jego budowie może się znaleźć powtarzający się fragment, który nosi nazwę mer. Jest to jednostka zawierająca powtarzające się te same atomy lub grupy atomów w polimerze, pochodzące z cząstki monomeru. Polimer, w którym występuje tylko jeden rodzaj merów, nosi nazwę homopolimeru. Jeżeli natomiast w skład budowy polimeru wchodzi co najmniej dwa rodzaje merów, to taki związek wielkocząsteczkowy nosi nazwę kopolimeru.

Jeżeli w wyniku reakcji tworzenia wielkiej cząsteczki nie następuje wydzielanie prostych związków chemicznych jako produktów ubocznych, to ma się do czynienia z polimeryzacją addycyjną. Jeżeli natomiast reakcji wielkocząsteczkowej towarzyszy wydzielanie takich produktów, to następuje polimeryzacja kondensacyjna zwana również polikondensacją.

Sposobem otrzymywania nowych jakościowo związków wielkocząsteczkowych jest modyfikacja polimerów, polegająca na wprowadzeniu do istniejącego już polimeru syntetycznego czy naturalnego nowego układu monomerycznego lub polimerycznego przez addycję lub substytucję.

Szczególnym przypadkiem modyfikacji jest polimeryzacja szczepiona, w której jeden lub więcej monomerów i polimer lub więcej polimerów tworzą polimer szczepiony.

Procesy odwrotne do tworzenia wielkich cząsteczek, a więc ich rozkład, noszą nazwę degradacji polimeru, przy zmianie budowy chemicznej polimeru z jednoczesnym zmniejszeniem stopnia polimeryzacji (liczby jednostek monomerycznych w cząsteczce polimeru) lub depolimeryzacji, przy częściowym zmniejszeniu stopnia polimeryzacji

i wydzieleniu cząstek monomeru, względnie całkowitym rozkładzie polimeru do monomeru.

Kształt makrocząsteczki — jej budowa przestrzenna — zależna jest od ilości miejsc zdolnych do reakcji u monomerów stanowiących budulec polimeru.

Jeżeli w reakcji uczestniczy monomer lub monomery o dwóch miejscach reaktywnych (zwane też dwufunkcyjnymi), to powstanie polimer liniowy, w którym mery tworzą łańcuchy bez rozgałęzień. Jeżeli natomiast przynajmniej jeden z uczestniczących w reakcji monomerów jest więcej niż dwufunkcyjny, to powstanie polimer rozgałęziony.

Usieciowaniem polimeru nazywa się wytworzenie poprzecznych wiązań między liniowymi fragmentami wielkiej cząsteczki przez wprowadzenie do syntezy odpowiednich wielofunkcyjnych monomerów lub przez zabiegi następcze. Stopień usieciowania mówi o udziale monomeru wielofunkcyjnego w budowie kopolimeru (oznaczony jest przez x).

Polimery w budowie przestrzennej charakteryzują się odpowiednim ułożeniem atomów — kątami wartościowości między tymi atomami. Stan ten nosi nazwę konfiguracji i jest cechą trwałą wielkiej cząsteczki.

Natomiast cechą zmienną jest tzw. konformacja cząstki wynikająca z aktualnego ułożenia segmentów łańcucha, mających swobodę obrotu wokół pojedynczych wartościowości. Obrót ten może być czasem hamowany lub uniemożliwiony przez tzw. przeszkody steryczne w postaci dużych podstawników.

Grupa specjalnie syntezowanych polimerów w tzw. reakcjach stereospecyficznych daje w efekcie wysokie uporządkowanie budowy przestrzennej polimerów nazywanych stereoregularnymi. Wyróżnia się w ich budowie trzy sposoby ułożenia podstawników głównego łańcucha polimeru: izotaktyczne — jednostronne, syndiotaktyczne — dwustronne, naprzemienne regularne, i ataktyczne (heterotaktyczne) — dwustronne, naprzemienne nieregularne.

Aby określić wielkość cząsteczki, używa się dwóch pojęć: masy cząsteczkowej polimeru i stopnia polimeryzacji, mówiącego, z jaką krotnością monomeru ma się do czynienia w finalnej makrocząsteczce.

Dla przetwórczych właściwości polimerów istotne jest ich zachowanie się pod wpływem temperatury. Rozróżnia się pod tym względem polimery termoplastyczne, które mogą być wielokrotnie podgrzewane i ochładzane bez zmiany chemicznej budowy cząstki, oraz polimery termoreaktywne, które w wyniku podgrzewania zmieniają właściwości na skutek powstawania dodatkowych wiązań wewnętrznych, usieciowujących polimer i przeprowadzających go w stan nierozpuszczalny i nietopliwy. Powstanie identycznych wiązań na drodze chemicznej nosi nazwę chemoutwardzania lub chemoreaktywności.

2.1. Budowa wielkiej cząsteczki

Przytoczone powyżej podstawowe definicje dają już pewien ogólny pogląd, z jaką grupą związków ma się do czynienia. Należy te wstępne informacje uzupełnić przede wszystkim wyjaśnieniem fizycznej istoty budowy polimerów.

Podstawową wskazówką jest przede wszystkim wielkość masy cząsteczkowej. O ile

masa monomerów stosowanych w reakcjach polimerycznych dochodzi do 500, to najniższa masa cząsteczkowa, przy której zaczyna się mówić o polimerze, wynosi 10 tys. W zakresie pośrednim związki łączą częściowo cechy monomerów i polimerów i nazywane są oligomerami.

Masa cząsteczkowa przypisywana konkretnym polimerom uzyskiwanym w wyniku określonej reakcji ma charakter statyczny, jest średnią z pewnego zakresu wielkości cząstek. Rozrzut masy cząsteczkowej kształtuje się według bardziej stromego lub bardziej spłaszczonego rozkładu gausowskiego, który może się ponadto różnić kształtem części wstępującej i zstępującej. Jeżeli krzywa ta jest bardzo płaska, to mogą występować istotne różnice we właściwościach tego samego polimeru i zachodzi konieczność frakcjonowanego rozdziału.

Tak więc sens ma wyłącznie mówienie o średniej masie cząsteczkowej, rozróżniając ponadto liczbowo średnią masę cząsteczkową, będącą ilorazem masy próbki przez ilość cząstek polimeru, oraz wagowo średnią masę cząsteczkową.

Dalsze anomalie budowy fizycznej i związane z nimi właściwości wynikają z fizycznej niejednorodności w obrębie budowy tej samej cząstki. Spotyka się obszary bardziej i mniej uporządkowane, co daje w efekcie fragmenty budowy bezpostaciowej, najbardziej charakterystycznej dla stanu polimerycznego, przeplatane jednak obszarami tzw. krystalitów, o dużym stanie uporządkowania i właściwościach zbliżonych do właściwości stanu krystalicznego.

Podstawową właściwością związaną ze stałym stanem skupienia jest temperatura topnienia. Ale nawet u polimerów o wysoko zorganizowanej budowie nie można uchwycić punktu przemiany fazowej.

W odniesieniu do bezpostaciowych polimerów używa się zatem pojęcia temperatury mięknięcia, która jest wykładnią rozrzutu masy cząsteczkowej i stanu wewnętrznego uporządkowania cząstek polimeru.

Temperatura mięknięcia nie jest wielkością standardową w sensie pomiaru i zastępuje ją coraz częściej określenie tzw. temperatury płynięcia, charakterystycznej dla przejścia polimeru ze stanu elastycznego w stan plastyczny.

Nie wchodząc w szczegóły pomiaru masy cząsteczkowej trzeba wspomnieć, że wykorzystuje się tu najczęściej związek wzrastającej lepkości roztworów polimerów z rosnącą masą cząsteczkową.

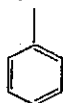
2.1.1. Forma przestrzenna wielkich cząstek

Najprostszym typem związku polimerycznego, nie pod względem otrzymywania, lecz budowy, jest polietylen o prostym łańcuchu z sekwencją meru



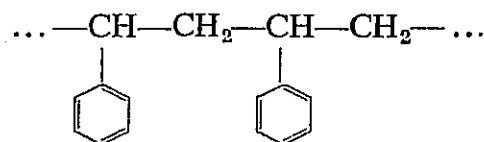
Monomer jest w tym wypadku dwufunkcyjny i symetryczny ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).

Jeżeli do reakcji użyje się fenyłowej pochodnej etylenu, za jaką można uważać winylobenzen, czyli styren ($\text{CH}=\text{CH}_2$), to ze względu na jego asymetrię możliwe będą

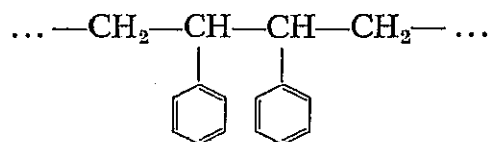


dwa typy połączeń w cząstkę liniową:

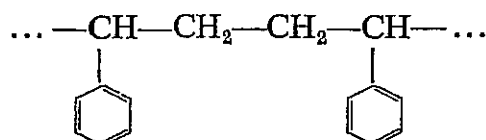
— symetryczne tzw. połączenie „głowa do ogona”



— asymetryczne „głowa do głowy”

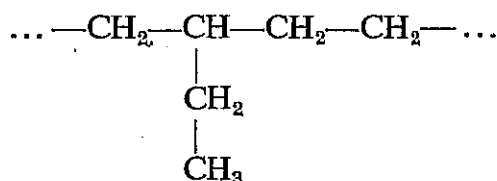


— lub „ogon do ogona”



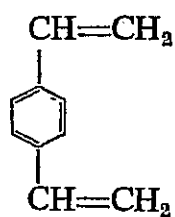
przy czym określenie „głowy” cząsteczki lub „ogona” jest zupełnie umowne i obojętne.

Dalej polimeryzacyjnie nieaktywne rozgałęzienie może mieć miejsce przy polimeryzacji etylenu, np:

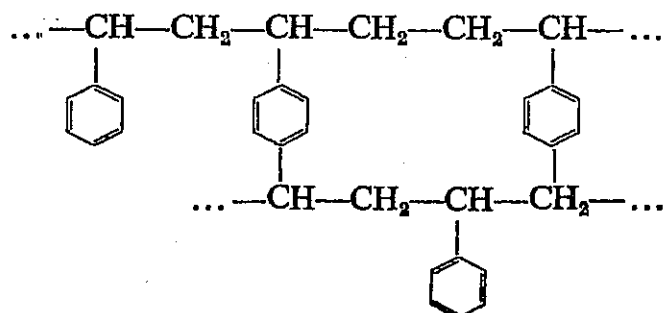


Nawiasem mówiąc rozgałęzienie to może dalej polimeryzować na zasadzie tzw. przeniesienia aktywności łańcucha, ale wtedy reakcja polimeryzacji ustanie w innym końcu rozgałęzionej cząstki.

Wracając do przykładu budowy polistyrenu można omówić sposób tworzenia struktur usieciowanych, w których istnieją wiązania kowalencyjne między łańcuchami polimeru. Jeżeli obok styrenu (dalej oznaczonego S) do reakcji kopolimeryzacji użyje się dwuwinylobenzenu (dalej oznaczany DWB)



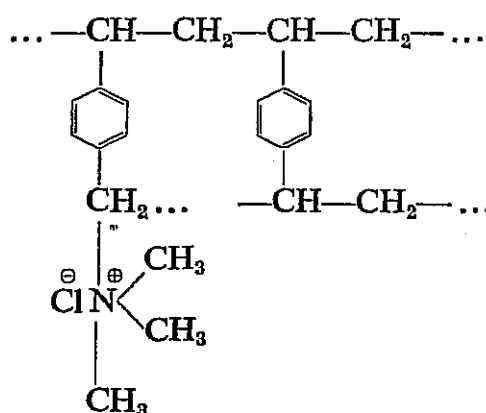
to otrzyma się kopolimer usieciowany o budowie:



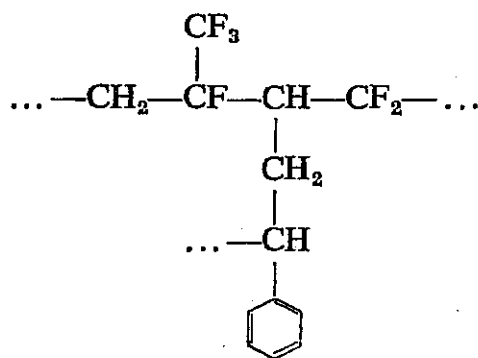
Kopolimer S-DWB wybrano nie przypadkowo jako przykład budowy kopolimeru usieciowanego, ale dlatego, że jest on konkretną bazą polimeryczną dla olbrzymiej grupy produktów, które służą jako podstawowe materiały w technologiach inżynierii środowiska, będących przedmiotem niniejszej monografii.

Podatne na podstawienie położenia orto- i parapięścienia fenyłowego kopolimerów S-DWB są podstawą nadawania temu kopolimerowi wielu cennych właściwości oraz dalszego wiązania różnorodnych grup czynnych. Przykładem, który ilustruje modyfikację takiego kopolimeru, może być budowa silnie zasadowego wymiennicza anionów.

W pierwszym stadium zastosowanie eteru chlorometylowego wprowadza podstawnik $-\text{CH}_2\text{Cl}$, do którego w drugim etapie można dodawać najrozmaitsze związki, w tym aminy, a wśród nich trójmetyloaminę:

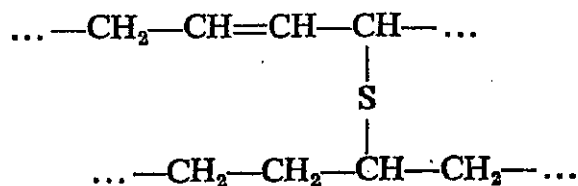


Przykładem budowy związku wielkocząsteczkowego o olbrzymim znaczeniu w syntezie membran jonoczynnych jest szczepienie polistyrenu na folii polietylenowej lub kopolimerów czterofluoroetyleny z innymi fluorowanymi monomerami etylenowymi

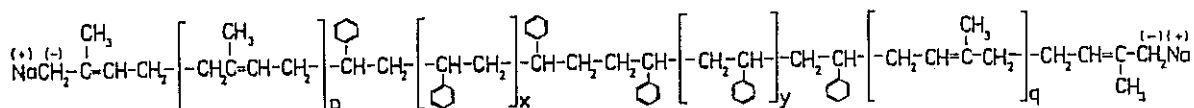


Można wymienić jeszcze dwa sposoby zwiększania cząstek polimerów. Pierwszy z nich to tzw. wulkanizacja polegająca na tworzeniu wiązań poprzecznych między łańcuchami tego samego polimeru za pośrednictwem czynnika wulkanizującego.

Przykładem może być wulkanizacja kauczuków polibutadienowych:



Drugi sposób to kopolimeryzacja blokowa, która polega na łączeniu fragmentów jednego polimeru z fragmentami drugiego polimeru w pewnej powtarzającej się sekwencji, na przykład kopolimeryzacja odcinków łańcucha polistyrenu z odcinkami łańcucha izoprenu daje nowy łańcuch kopolimeru blokowego:



2.1.2. Podstawowe reakcje syntezy polimerów

Nie tylko wchodzenie w szczegóły syntezy polimerów, ale nawet wymienianie wszystkich, bardzo dziś licznych metod preparatyki związków wielkocząsteczkowych miałyby się z celem niniejszej książki. Z metod syntezy polimerów wynikają jednak istotne właściwości fizykochemiczne i pochodne od nich możliwości zastosowań, dlatego omówienie podstawowych różnic w sposobach dochodzenia do struktury wielkich cząstek wydaje się celowe.

2.1.2.1. Polimeryzacja i kopolimeryzacja. Podstawową, zdefiniowaną już cechą reakcji polimeryzacji jest jej przebieg bez wydzielania produktów ubocznych.

Bez względu na mechanizm reakcji powstawania polimeru, w reakcjach polimeryzacji wyróżnia się trzy zasadnicze stadia, z których każde odznacza się własną kinetyką, a o szybkości procesu decyduje oczywiście szybkość stadium najwolniejszego. Stadia te to inicjowanie, czyli aktywowanie reakcji, wzrost łańcucha i jego zakończenie, czyli dezaktywacja.

Ponieważ zdolność do polimeryzacji jest cechą stałą monomerów o wiązaniach nienasyconych, konieczne jest zapobieganie niekontrolowanej polimeryzacji samorzutnej przez dodatek inhibitorów, przejściowo dezaktywujących monomery, ale podatnych na odseparowanie od monomeru, które pozwala na zainicjowanie reakcji polimeryzacji.

Aby reakcji polimeryzacji nadać właściwą szybkość i kierunek wzrostu cząsteczki, stosuje się proces aktywowania przy użyciu inicjatorów rodnikowych, katalizatorów jonowych lub inicjuje się reakcję radiacyjnie.

Zasada inicjowania rodnikowego polega na rozkładzie inicjatora (najczęściej nad-tlenków, wodorotlenków i nadsiaroczanów) na wolne rodniki, których energia przenosi się na monomer lub rosnący łańcuch.

Polimeryzacja inicjowana jonowo może przebiegać według mechanizmu anionowego, kiedy to na końcu łańcucha węglowego występuje ładunek ujemny i inicjatorami w tym przypadku są metale alkaliczne, alkilowe pochodne tych metali i bardziej złożone związki metaloorganiczne. Jeżeli polimeryzacja jonowa biegnie według mechanizmu kationowego, to przy ostatnim węglu łańcucha występuje ładunek dodatni i inicjatorami tego procesu są takie kwasy, jak: siarkowy, fosforowy, trójchlorooctowy

czy nadchlorowy lub tzw. kwasy *Lewisa*, które są chlorkami, bromkami lub fluorkami glinu, boru, cyny czy tytanu.

Inicjatorami radiacyjnymi jest promieniowanie jonizujące typu gamma lub szybkich elektronów, obniżające energię aktywacji. Energia aktywacji może być również dostarczona w postaci cieplnej lub kwantowej.

Wzrost łańcucha może przebiegać w warunkach niekontrolowanych lub kontrolowanych przez rozmaite zabiegi chemiczne i techniczne.

Istotnym stadium całego procesu jest zakańczanie polimeryzacji, którego podłożem są liczne czynniki, poczynając od wyczerpywania się substratów, przez najrozmaitsze procesy przenoszenia aktywności, cyklizacji, do dezaktywacji w wyniku zanieczyszczeń czy dezaktywujących właściwości powierzchni reaktorów. Zjawiska niekontrolowanego zakańczania łańcuchów są oczywiście szkodliwe i wpływają na duży rozrzut masy cząsteczkowej polimeru.

Ze względu na formę fizyczną gotowego polimeru i to tak wewnętrzną jak też zewnętrzną, decydującą o możliwościach przetwórstwa i zastosowań, niezwykle istotnym czynnikiem jest technika prowadzenia polimeryzacji. Rozróżnia się sporo metod dających zasadniczo różne produkty nie tylko co do formy, ale również wielkości i charakteru cząstek.

Polimeryzację rodnikową prowadzi się:

— blokowo, w całej masie monomeru, bez dodatku rozpuszczalników lub rozcieńczalników, otrzymując w ostatecznej fazie lite bloki typu szkła organicznego,

— w roztworze rozpuszczalnika, stosując rozpuszczalnik, w którym rozpuszcza się tak monomer, jak też powstający polimer, który musi być następnie wydzielony z mieszaniny reagującej,

— w roztworze nierozpuszczalnika, ściślej rozpuszczalnika monomeru i nierozpuszczalnika polimeru, powodującego sukcesywne wydzielanie powstającego polimeru,

— perełkowo lub zawieszinowo, przez intensywne mieszanie dwóch faz: nierozpuszczalnego w wodzie, inicjowanego monomeru i wodnego roztworu koloidu ochronnego, który tworzy otoczki kropelek roztworu monomeru, przekształcającego się w perełki polimeru (technika powszechnie stosowana w produkcji kopolimerów stanowiących polimeryczną bazę wymiennicy jonowych),

— emulsyjnie, przez wytworzenie przy użyciu specjalnych emulgatorów wodnej emulsji monomeru i zastosowanie inicjatorów rozpuszczalnych w wodzie, ale nie rozpuszczalnych w monomerze.

Kopolimeryzacja może być realizowana za pomocą identycznych technik co homopolimeryzacja, a ewentualne różnice we wzroście cząsteczki wynikają z różnic indywidualnych własności monomerów.

Z bardzo istotnych cech procesu polimeryzacji trzeba jeszcze wymienić szybkość powstawania cząstek przeważnie znacznie przewyższającą szybkości polikondensacji oraz średnią masę cząsteczkową dochodzącą do $10^4 \div 10^6$.

2.1.2.2. Polikondensacja. Dla reakcji polikondensacji, analogicznie do reakcji kondensacji związków jednofunkcyjnych, charakterystyczne jest wydzielanie produktów ubocznych reakcji. W zależności od grup czynnych reagujących monomerów, pro-

duktami polikondensacji mogą być: woda, formaldehyd, amoniak, chlorowódor, alkohol i inne.

O ile w przypadku polimeryzacji warunkiem reakcji były wiązania nienasycone, o tyle warunkiem polikondensacji jest obecność miejsc w cząsteczce podatnych na reakcję podstawienia.

Przy oczywistym warunku co najmniej dwóch takich miejsc aktywnych w cząsteczce monomeru dla wytworzenia struktury liniowej, a co najmniej trzech dla rozgałęzienia struktury, mogą wystąpić jeszcze dwa warianty. Dwie grupy substytucyjnie czynne w monomerze mogą być identyczne lub różne co do charakteru.

Jeżeli monomer ma dwie grupy różne zdolne do reagowania między sobą, może dojść do tzw. homopolikondensacji z udziałem tylko jednego monomeru. Przykładem tego typu polikondensacji jest reakcja homopolikondensacji aminokwasów (identyczna do powstawania łańcuchów białek w warunkach naturalnych, z tym że tam w reakcji uczestniczą różne aminokwasy)



Jeżeli monomer ma natomiast dwie grupy reaktywne identyczne, to aby utworzyć wielką cząsteczkę, musi wejść w reakcję z innym monomerem o co najmniej dwóch miejscach reaktywnych i ten typ reakcji nosi nazwę heteropolikondensacji.

Reakcja polikondensacji ma charakter wybitnie równowagowy i jest reakcją odwracalną, co w zasadniczy sposób różni ją od nieodwracalnej reakcji poliaddycji. Natomiast wspólną cechą obu tych typów reakcji jest stopniowe narastanie cząsteczki.

Z odwracalnego charakteru reakcji polikondensacji wynika również mały na ogół stopień polikondensacji i niższe masy cząsteczkowe polikondensatów w stosunku do produktów polimeryzacji.

Technika preparatywna operuje następującymi metodami polikondensacji:

— w stopie, prowadzoną w stosunkowo wysokich temperaturach ponad 200°C, w strumieniu gazu obojętnego i w warunkach podciśnieniowych,

— w roztworze, pozwalającym na obniżenie temperatury reakcji i oddestylowanie produktów ubocznych, korzystnie przesuujące równowagę reakcji,

— na granicy faz, nie mieszających się ze sobą rozpuszczalników organicznego i wody, w których rozpuszcza się reagujące monomery; reakcja zachodzi w fazie rozpuszczalnika organicznego, a produkty uboczne przechodzą do fazy wodnej, gdzie mogą być dodatkowo neutralizowane, co jeszcze bardziej przesuwa równowagę reakcji w stronę polikondensacji. Reakcja biegnie w tym procesie nieporównywalnie szybciej niż dla pozostałych typów polikondensacji, gdyż powstający na granicy faz polimer może być w sposób ciągły odbierany. Uzyskuje się wysokie średnie masy cząsteczkowe, dorównujące średnią masą cząsteczkową produktom polimeryzacji, a nawet przewyższające je w niektórych przypadkach.

Godną podkreślenia różnicą między właściwościami wielkich cząstek otrzymanych przez polimeryzację i polikondensację jest jeszcze przenoszenie do polimeru, w wyniku addycyjnej reakcji polimeryzacji, grup funkcyjnych znajdujących się w monomerze, gdy natomiast w substytucyjnym procesie polikondensacji powstają nowe jakościowo ugrupowania zmieniające właściwości grup funkcyjnych (np. zmiana rzędowości amin).

2.1.3. Budowa polimerów reprezentatywnych dla poszczególnych typów związków wielkocząsteczkowych

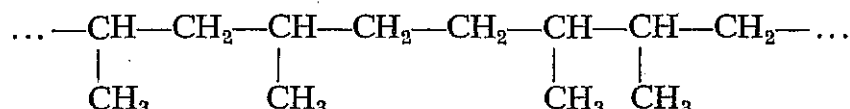
Aby dokończyć ogólny obraz budowy związków wielkocząsteczkowych, przedstawione zostaną wybrane polimery z poszczególnych typów, które łączy identyczna reakcja, leżąca u podstaw powstania wielkiej cząsteczki.

Dla dalszego uproszczenia będą to przeważnie polimery podstawowe, zbudowane z monomerów rozpoczynających dany szereg homologiczny. Tylko w niektórych przypadkach, uzasadnionych szerokim zastosowaniem określonego polimeru w technikach inżynierii ochrony środowiska, odstąpiono od tej zasady.

2.1.3.1. Polimery winylowe. Pod tą nazwą kryją się wszystkie polimery i kopolimery, których monomery są pochodnymi etylenu, a więc zawierają jedno wiązanie podwójne podatne do reakcji (grupa winylowa: $-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Budowę etylenu już przedstawiono, z tym że w warunkach rzeczywistych syntez powstają obok polimerów liniowych również polimery rozgałęzione o krótkich łańcuchach bocznych.

Polimerami o bardzo interesujących właściwościach podatnymi ponadto na szereg modyfikacji są polipropyleny (propylen: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$)

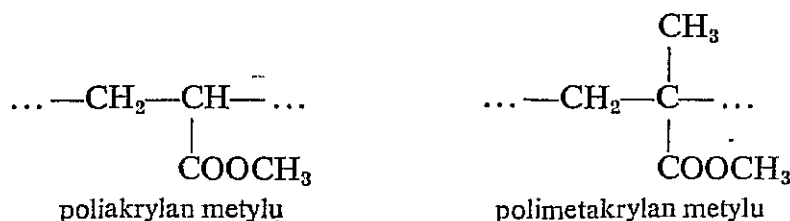


a także kopolimery etylenu z propylenem.

Pochodną etylenu zawierającą heteroatom jest chlorek winylu ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), dający zarówno homopolimery, jak też szereg kopolimerów o bardzo cennych właściwościach. Polimery te w zależności od sposobu przetwarzania mogą służyć do produkcji całej gamy materiałów od folii (nazwa potoczna igelit) do wyrobów twardych (nazwa potoczna winidur).

Sz szczególnie wysokimi walorami trwałości kształtu w dużym przedziale temperatur od ok. -70 do ok. 280°C i wyjątkową odpornością chemiczną odznaczają się polimery czterofluoroetylenu (potoczna nazwa polimeru: teflon lub tarflen), którego budowę prezentowano omawiając przykład szczepienia polistyrenu na folii policzterofluoroetylenowej.

Kwasową pochodną etylenu jest kwas akrylowy ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$), który sam, a także jego pochodne łatwo polimeryzują dając szereg bardzo wartościowych produktów, w tym różnorodnych szkieł organicznych (potoczna nazwa polimetakrylanu metylu: pleksiglas lub metapleks)



Kwas akrylowy i jego estry również dają liczne kopolimery z innymi monomerami winylowymi.

Podstawnikami łańcucha etylenowego mogą być ponadto grupy —CN, —OCOCH₃, —OH, —O—CH—O— i ma się wtedy do czynienia odpowiednio z poliakrylonitry-



lem, polioctanem winylu, alkoholem poliwinylowym czy acetalem poliwinylowym (podstawnik dwufunkcyjny, przyłączony do co drugiego węgla trzeciorzędowego w łańcuchu polietylenu).

2.1.3.2. Polimery dienowe. Wywodzą się z monomerów o dwóch wiązaniach podwójnych znajdujących się w układzie sprzężonym (przy co drugim węglu), których pierwszą jednostką szeregu homologicznego jest butadien (CH₂=CH—CH=CH₂) zarazem związek o największym znaczeniu technicznym, stosowany w syntezie sztucznego kauczuku (potoczna nazwa: buna) i wielu innych produktów. Wulkanizację siarką łańcuchów tego polimeru w celu otrzymania gumy już prezentowano.

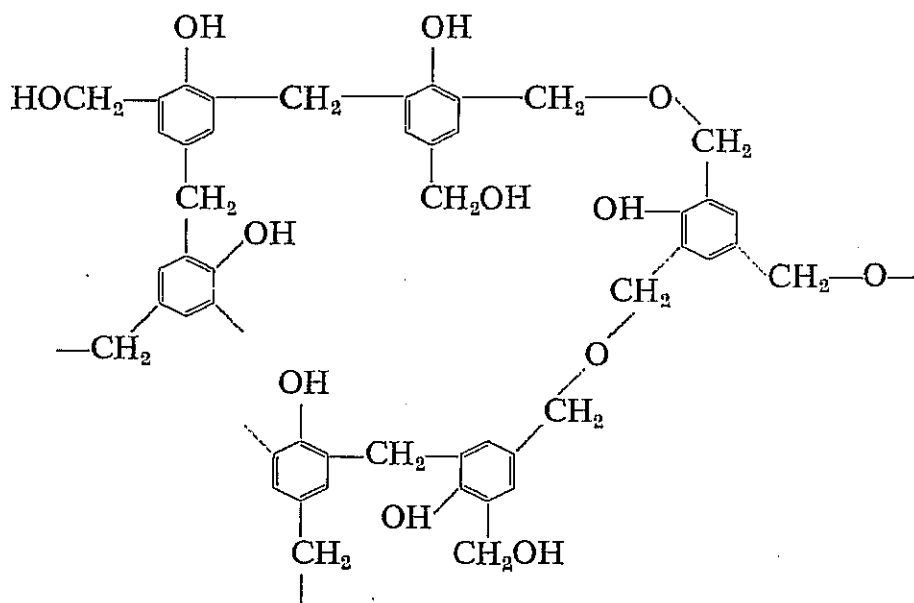
Nie mniejsze znaczenie mają kopolimery butadienu z monomerami winylowymi zwłaszcza ze styrenem (potoczna nazwa tego kauczuku Buna-S) i akrylonitrylem (potoczna nazwa kauczuk nitylowy).

Również boczne podstawienie butadienu grupami metylowymi czy chlorowcami dają wartościowe kauczuki: poliizopren i polichloropren.


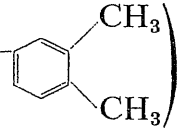
2.1.3.3. Żywicze utwardzalne. Jednymi z najwcześniej znanych tworzyw sztucznych były fenoplasty opierające się na reakcji fenoli z aldehydami. Przez wiele lat jedyny powszechnie stosowany materiał elektroizolacyjny dziś jeszcze w szerokim użyciu, bakelit, jest właśnie tworzywem tego typu.

Jeżeli w reakcji z aldehydem mrówkowym biorą udział pochodne fenoli zmniejszające jego funkcyjność do dwóch, to otrzymuje się produkty liniowe topliwe i rozpuszczalne (tzw. nowolaki i rezole) stanowiące produkty albo półprodukty dla dalszego utwardzania. W określonych warunkach reakcji trójfunkcyjny fenol może sam również dawać półprodukty typu nowolaków.

Jeżeli w niekontrolowanej reakcji uczestniczy fenol, otrzymuje się strukturę prze-

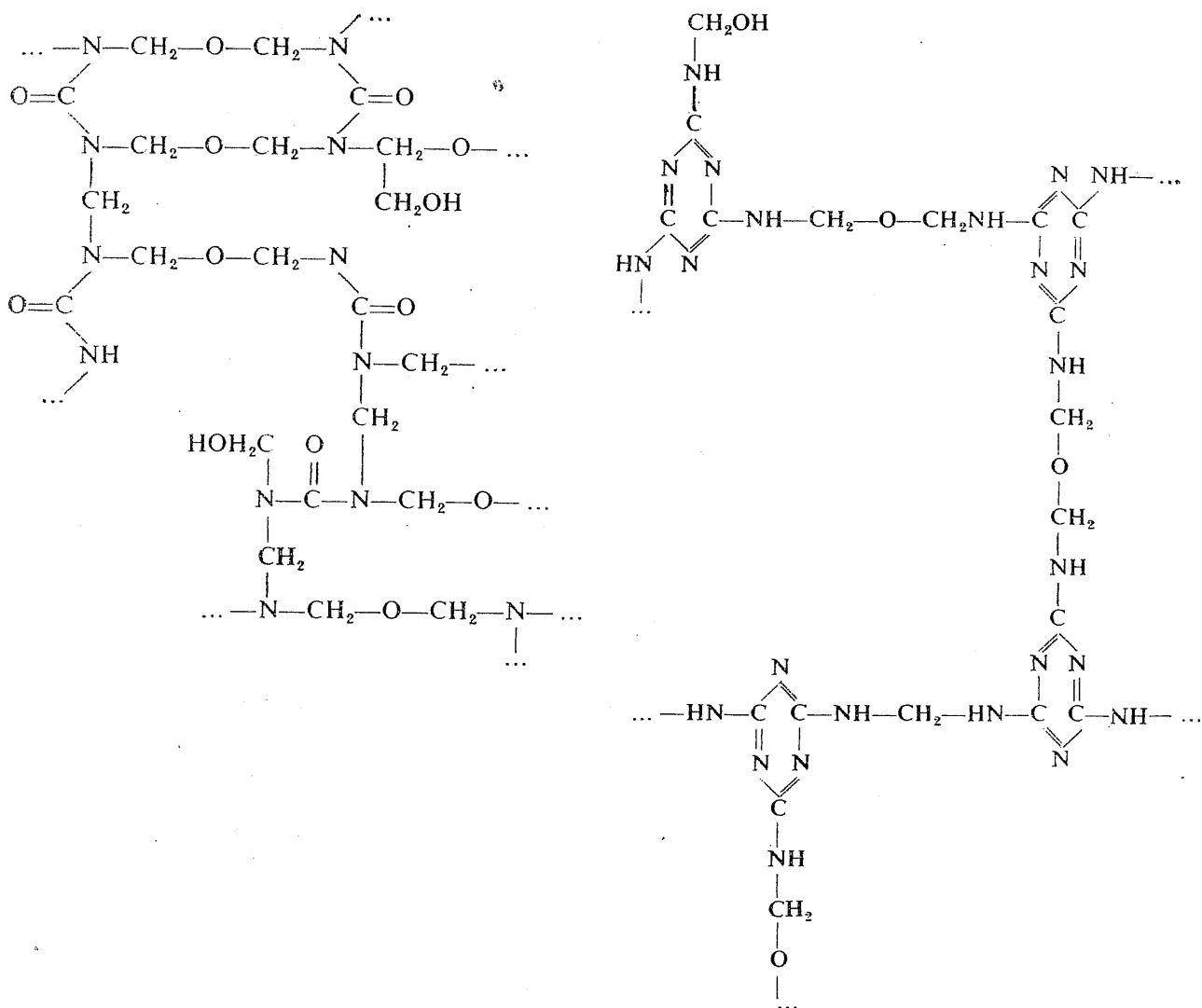


strzezną z pewną ilością mostków metylenoeterowych, a w większości powiązaną mostkami metylenowymi. Ubocznymi produktami utwardzania są woda i formaldehyd.

W reakcji mogą uczestniczyć, w różnych stosunkach, takie pochodne fenolu, jak o-, m- i p-krezole, z których m-krezol (CH_3 --OH) jest trójfunkcyjny, pozostałe zaś dwufunkcyjne, dalej ksynole () i szereg fenoli wielowodorotlenowych.

Drugą grupę polikondensacyjnych związków termoreaktywnych stanowią aminoplasty, z których wyróżnia się żywice mocznikowe i żywice melaminowe, stanowiące odpowiednio produkty polikondensacji mocznika albo melaminy z aldehydem mrówkowym.

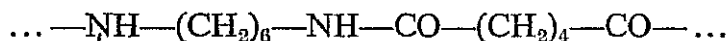
Przestrzenna budowa tych żywic przedstawia się następująco:



2.1.3.4. Poliamidy. Poliamidy, również zaliczające się do związków polikondensacyjnych, odznaczają się regularną budową łańcuchową.

Są przede wszystkim bazą materiałową wielu rodzajów włókien syntetycznych znanych pod nazwami nylon, stylon, kapron itp.

Mogą powstawać w reakcji homopolikondensacji aminokwasów według przedstawionego już schematu, lub w reakcjach heteropolikondensacji dwuamin, a ściślej ich soli z kwasami dwukarboksylowymi. Przykładem może być produkt polikondensacji sześciometylenodwuaminy ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$) z kwasem adypinowym ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) noszący nazwę poliamid 6,6 (potoczna nazwa nylon 66):



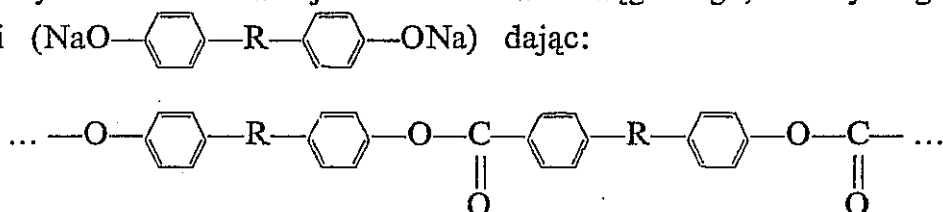
2.1.3.5. Poliestry. Są związkami polikondensacyjnymi stosunkowo „młodymi” o stale rosnącym znaczeniu przesuującym się proporcjonalnie od zastosowań w charakterze spoiw w konstrukcyjnych materiałach zbrojonych włóknem szklanym do coraz szerszego zastosowania we włókiennictwie.

Mogą powstawać w reakcji homopolikondensacji hydroksykwasów ($\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$), analogicznie do polikondensacji aminokwasów, lub w reakcji heteropolikondensacji glikoli ($\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$) z kwasami dwukarboksylowymi:



Obok poliestrów liniowych otrzymuje się poliestry usieciowane w wyniku użycia do reakcji alkoholi trójwodorotlenowych (gliceryna: $\text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$) lub czterowodorotlenowych (pentaerytryt: $\text{HOCH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{CH}_2\text{OH}$), względnie nienasyconych kwasów dwukarboksylowych lub ich bezwodników (kwas maleinowy: $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$).

Związkami, które hipotetycznie można traktować jako poliestry kwasu węglowego ($\text{HO}-\text{CO}-\text{OH}$) z alkoholami dwuwodorotlenowymi, są poliwęglany, przeważnie wyodrębniane z grupy poliestrów. Najczęstszym substratem jest tu fozgen ($\text{Cl}-\text{CO}-\text{Cl}$), który można traktować jako chlorek kwasu węglowego, a który reaguje z dwufenolami ($\text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ONa}$) dając:



2.1.3.6. Poliuretany. Stanowią przykład budowy wielkiej cząsteczki poprzez wspomniany już mechanizm poliaddycji.

Poliuretany mogą być traktowane jako estry kwasów N-alkilokarbaminowych ($\text{R}-\text{NH}-\text{COOH}$), powstające w reakcji addycji alkoholi dwuwodorotlenowych (np. butandiolu — 1,4: $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$) z izocyjanianami dwu- i trójfunkcyjnymi (np. 1,6-dwuizocyjanian sześciometylenowy: $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$). W tym konkretnym przypadku otrzymuje się polimer:



Reakcja addycji polega tu na przeskoku ruchliwego atomu wodoru z hydroksylowej grupy alkoholowej do atomu azotu grupy izocyjanianowej; tak więc cząsteczka zakończona grupami izocyjanianowymi jest w dalszym ciągu reaktywna.

Pomijając różne typy polimerów o drugorzędym znaczeniu i mniejszym rozpowszechnieniu należy jeszcze omówić procesy chemicznej modyfikacji polimerów syntetycznych i naturalnych, głównie celulozy, w celu nadania im własności nieodzownych w technologicznych procesach inżynierii ochrony środowiska, które zostaną omówione w kolejnych rozdziałach.

2.2. Modyfikacja właściwości polimerów

Polimer lub kopolimer odznacza się, jak już wiadomo, zespołem cech pierwotnych wynikających z chemicznego charakteru cząsteczki, jej budowy i wielkości. Do tych cech dochodzą wtórne, wynikające częściowo ze sposobu syntezy polimerycznego materiału, a częściowo z jego przetwórstwa, z procesu nadawania kształtu, utrwalania tego kształtu, poprawy właściwości mechanicznych, termicznych, optycznych, czy „dynamicznych” w sensie optymalnego działania w konkretnych warunkach pracy polimeru lub wykonanego z niego produktu.

Jeżeli polimer syntezowany jest celowo do spełnienia określonych zadań, to jego zespoły cech pierwotnych oraz wtórnych powinny odpowiadać przeznaczeniu polimeru. Jednak w praktyce dość często, zwłaszcza w zespole cech pierwotnych, istnieje naturalny antagonizm między niektórymi właściwościami.

Antagonizm ten może przybierać szerszy zakres i bardziej ostre formy, jeżeli do konkretnych celów nie syntetyzuje się specjalnych materiałów polimerycznych, ale korzysta z już istniejących.

Tak w jednej, jak też w drugiej sytuacji konieczne są zabiegi modyfikujące zespół cech pierwotnych oraz kształtujące we właściwy sposób zespół cech wtórnych.

Działanie modyfikacyjne można najogólniej podzielić na modyfikację chemiczną oraz modyfikację fizyczną, choć i ten podział, jak wiele innych dotyczących właściwości polimerów, nie jest ostry. Klasyfikacja ta rozróżnia metody działania, a nie skutki, gdyż w wyniku modyfikacji chemicznej często obok zmian chemicznej natury związku i daleko idących zmian pierwotnych obserwuje się równocześnie zmianę cech wtórnych. I odwrotnie, czasem kształtowanie cech wtórnych zwrótnie odbija się na cechach pierwotnych.

2.2.1. Chemiczna modyfikacja polimerów

Wobec mnogości stosowanych reakcji chemicznej modyfikacji polimerów znów najlepiej operować przykładami o praktycznym znaczeniu dla omawianej tematyki.

Wiadomo, że z organicznym charakterem dużych cząstek polimerów wiążą się silnie hydrofobowe właściwości wielu polimerów dyskwalifikujące ich zastosowania w środowisku wodnym, w najlepszym przypadku znacznie ograniczające sprawność ich działania. Wprowadzenie do wielkiej niepolarniej cząsteczki układów silnie po-

larnych może zmieniać charakter całego polimeru. Proces może być ściśle kontrolowany, pozwalając w przypadku polimeru liniowego na przejście aż do postaci całkowicie hydrofilnej i rozpuszczalnej, a w przypadku polimerów przestrzennych osiągnięcie różnego stopnia spęcznienia i hydrofilności. Na tej zasadzie możliwe było syntetyzowanie polielektrolitów liniowych (por. rozdz. 3) oraz wymięniaczy jonowych, czyli polielektrolitów usieciowanych (por. rozdz. 4).

Bardziej zaawansowanym stadium modyfikacji chemicznej jest wprowadzenie do wielkiej cząsteczki grup nie tylko oddziałujących fizycznie, ale układów o czynności chemicznej, która diametralnie zmienia właściwości polimeru. Tak się składa, że oba przedstawione przykłady modyfikacji dla poprawy hydrofilności polimerów są zarazem ilustracją wprowadzenia do polimeru hydrofilnych grup jonoczynnych.

Ale można posłużyć się jeszcze innym przykładem modyfikacji chemicznej, która polega na wprowadzeniu do polimeru centrów aktywnych typu układów utleniająco-redukujących i otrzymanie na tej drodze polimerów redoksowych (por. rozdz. 6).

Modyfikacją chemiczną będzie oczywiście również proces wulkanizowania kauczuków, który prowadzi do zwiększenia cząsteczki i zmiany polimeru termoplastycznego w termoreaktywny.

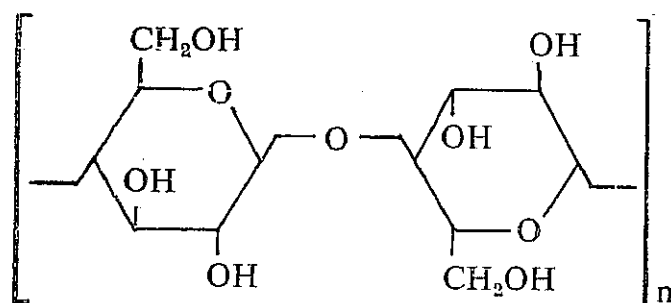
Jak już podkreślano, dla wielu produktów polimerycznych możliwość utwardzenia chemicznego nie wynika z budowy łańcuchów polimerów liniowych, ale jest efektem wtórnym.

W przypadku fenoplastów będzie to usieciowanie przez dodatek sześciometyleno-czteroaminy $[(CH_2)_6N_4]$, która rozkłada się pod wpływem temperatury i tworzy poprzeczne wiązania między łańcuchami nowolaku.

Można jeszcze przytoczyć dalsze przykłady utwardzeń w wyniku modyfikacji chemicznej, ale nie jest to „najczystsza” forma modyfikacji polimeru.

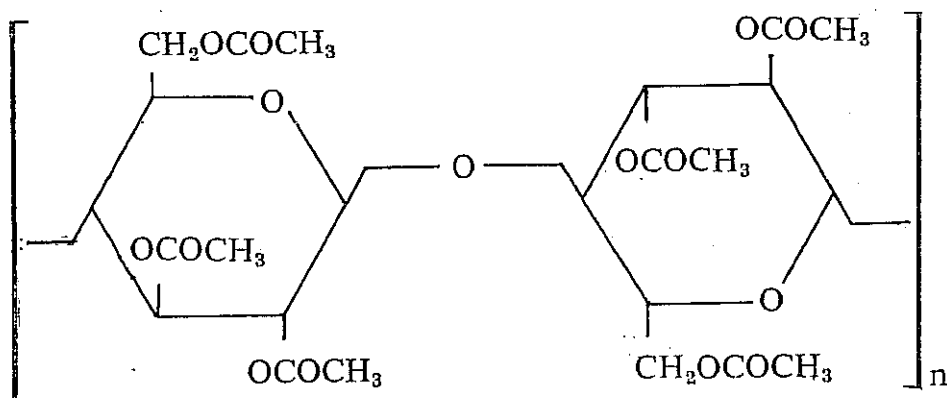
Proces modyfikacji chemicznej ma szczególnie istotne znaczenie dla polimerów naturalnych i tak się składa, że najpowszechniej stosowany w technice polimer naturalny, celuloza, jest po zabiegach modyfikacyjnych jednocześnie ważnym materiałem foliotwórczym w preparatyce membran osmotycznych (por. rozdz. 5).

Celuloza jest polimerem łańcuchowym składającym się z pierścieniowych elementów glikozowych:



Widać więc, że celuloza zawierająca trzy grupy hydroksylowe w każdym pierścieniu może być uważana za polialkohol i ulegać reakcjom charakterystycznym dla alkoholi, a więc przede wszystkim estryfikacji i eteryfikacji.

Przykładem modyfikacji niech będzie acetylowanie celulozy, które można doprowadzić aż do trójoctanu celulozy:



Trójactan celulozy może być następnie hydrolizowany do dowolnego stopnia acetylacji pośredniej, z którą wiążą się określone własności membran uformowanych z takiego polimeru.

2.2.2. Fizyczna modyfikacja polimerów

Przykład folii acetylocelulozowych ilustruje zarazem bardzo dobrze jeden z przypadków modyfikacji fizycznej. Odpowiednie spreparowanie roztworu foliotwórczego materiału acetylocelulozowego z kompozycją rozpuszczalników i zastosowanie specjalnej techniki odlewania pozwala na otrzymywanie membran asymetrycznych o wysokiej selektywności ultrafiltracyjnego rozdzielania, jaki się za pomocą tych membran prowadzi. Odlanie folii z identycznej kompozycji w innych warunkach daje już tylko tzw. membrany symetryczne o dużo gorszych parametrach ultrafiltracyjnych.

Zatrzymując się dalej na tym obiekcie można wskazać drugą technikę, tym razem termomechanicznego kształtowania właściwości polimerów, polegającą na odpowiednim wygrzewaniu folii acetylocelulozowej i przez takie kondycjonowanie doprowadzenie do wyższego stopnia uporządkowania struktury wewnętrznej polimeru i odpowiedniej poprawy selektywności filtracji na poziomie molekularnym.

Pozostając jeszcze przy foliach można wskazać na zastosowanie chemicznych plastifikatorów folii z polichlorku winylu, które w sposób fizyczny zmiękcniają polimer, decydując o rozległych jego zastosowaniach.

Zabiegi z pogranicza syntezy polimerów, mające również charakter modyfikacji fizycznej, to tworzenie odpowiedniej struktury wewnętrznej — nadawanie polimerowi odpowiedniej porowatości za pomocą najróżniejszych technik. Również opisywane już metody polimeryzacji blokowej czy perelkowej są niczym innym niż nadaniem odpowiedniej formy i właściwości polimerowi przez operacje fizyczne lub fizykochemiczne.

Najbardziej przejrzyste są zabiegi fizyczne zmierzające do modyfikacji takich właściwości, jak wytrzymałość mechaniczna, barwa czy kształt.

Dodawanie najrozmaitszych wypełniaczy mineralnych (azbest, kwarc i in.) czy organicznych (sadza, bawełna, celuloza), barwników i pigmentów, czy zbrojenie polimerów osnowami papierowymi, tkaninowymi lub innymi wypełnieniami włóknistymi, to tylko część zabiegów mających na celu poprawę mechanicznych właściwości i wyglądu polimerów.

Zmiana kształtu w najdoskonalszej formie wiąże się z bezodpadowymi technikami przetwórczymi, takimi jak: prasowanie kształtek i laminatów termoreaktywnych (równoczesna zmiana właściwości chemicznych), wtryskiwanie i wytłaczanie tworzyw termoplastycznych (również częściowa zmiana struktury wewnętrznej) czy przędzenie włókien syntetycznych (przy tym orientacja wewnętrzna polimerów).

Ale również takie techniki, jak obróbka skrawaniem, klejenie, spawanie, formowanie próżniowe, płomieniowy natrysk powłok czy rozdrabnianie i frakcjonowanie żywic polikondensacyjnych, są zabiegami w różnym stopniu modyfikującymi pierwotne cechy polimeru [57], [62].

3. KOAGULACJA I FLOKULACJA POLIMERYCZNA

W wodzie komunalnie względnie przemysłowo użytecznej oprócz zanieczyszczeń mineralnych i częściowo organicznych tworzących z wodą roztwory rzeczywiste, a więc rozpuszczonych w wodzie, istnieje również pokaźna grupa zanieczyszczeń obu tych typów, które tworzą bardzo subtelne zawiesiny, nieusuwalne z wody ani przez sedimentację, ani przez filtrację.

Zawiesiny te, jak wiadomo, noszą nazwę koloidalnych, a proces ich usuwania sprowadza się najczęściej do koagulacji, gdyż ultraszybkie wirowanie, które również pozwala na wyeliminowanie cząstek koloidalnych z wody, jest zabiegiem zbyt kosztownym i za mało wydajnym na szerszą przemysłową skalę, choć jest gdzieś stosowane.

Operacja koagulacji jest jedną z najczulszych spośród technik uzdatniania wody i ścieków bez względu na to, jakimi środkami jest prowadzona; dlatego wydaje się konieczne, bardzo skrótowe omówienie fizykochemicznej istoty zawiesiny koloidalnej i zjawisk, które leżą u podstaw jej usuwania.

3.1. Pojęcia i zjawiska podstawowe

Układ koloidalny jest to układ dyspersyjny o dużym stopniu rozproszenia i rozwiniętej powierzchni rozdziału faz, w którym fazą rozproszoną są cząsteczki koloidalne lub układ fizycznie jednorodny zawierający makrocząsteczki jako jeden ze składników.

W konkretnym rozpatrywanym tu przypadku ośrodkiem dyspersyjnym jest woda, a substancją rozproszoną cząstki o wymiarach koloidalnych od 10^{-7} do 10^{-9} m. Tak duże rozproszenie sprawia, że układ nabiera cech pozornej jednorodności.

Jeżeli cząstki fazy rozproszonej są solwatowane przez fazę rozpraszającą, mówi się o koloidzie liofilowym, a w odniesieniu do wody hydrofilowym. Ten proces łączenia się cząstek fazy rozproszonej z wodą nosi też nazwę hydratacji, która jest powodem stabilności układu. Przy przeciwnym stosunku faz rozproszonej i rozpraszającej ma się do czynienia z układem liofobowym, kiedy to nie następuje proces solwatacji.

Koloidy hydrofilowe charakteryzuje duża trwałość, podwyższona lepkość, zdolność do hydratacji, mały ładunek elektryczny, ulegają koagulacji odwracalnej i właściwościami zbliżone są do roztworów rzeczywistych.

Koloidy hydrofobowe w zasadzie nie ulegają hydratacji, mają znaczny ładunek elektryczny, a zmniejszenie tego ładunku powoduje zmniejszenie trwałości takiego układu koloidalnego i koagulację nieodwracalną.

Tak więc stabilizacja, czyli trwałość koloidu, zależy od ładunku cząstek koloidalnych, którego przyczyną jest obecność zaadsorbowanych z roztworu jonów.

Koagulacja jest to proces łączenia cząstek koloidu w zespoły cząstek, agregaty, podatne zarówno na osadzanie (sedymentację), jak też filtrację. Następuje zatem zmniejszenie liczby cząstek fazy rozproszonej w jednostce objętości koloidu.

W konwencjonalnej koagulacji biorą udział dwa rodzaje koloidów:

— znajdujące się pierwotnie w wodzie koloidy mineralne lub organiczne nadające jej barwę i mętność, naładowane ujemnie,

— koloidy powstające wtórnie w wyniku procesu koagulacji, naładowane dodatnio.

Koagulacja oparta jest na wprowadzeniu zaburzenia w równowadze elektrycznej układu koloidalnego. Ujemnie naładowane koloidy pierwotne przez zobojętnienie dodatnio naładowanymi koloidowymi wodorotlenkami koagulantów ulegają destabilizacji, co powoduje łączenie się pojedynczych mikrocząstek w duże aglomeraty i wypadanie ich w postaci kłaczków (flokuli).

Proces tworzenia zawiesiny kłaczków o dużej masie, a w związku z tym łatwo opadających, nosi nazwę flokulacji.

Najczęściej konwencjonalnie stosowanymi koagulantami są siarczany: glinowy, żelazowy, żelazawy, oraz glinian sodowy i chlorek żelazowy. Nieodzownym warunkiem koagulacji jest naturalna lub wywołana alkaliczność wody.

Nie wchodząc w szczegóły zachodzących tu reakcji, gdyż nie koagulanty konwencjonalne i ich mechanizm działania są w centrum zainteresowania, trzeba stwierdzić, że proces konwencjonalny składa się jak gdyby z dwóch procesów: chemicznego, w którym zachodzi hydroliza oraz reakcja koagulantu z zasadowymi substancjami zawartymi w wodzie, i fizycznego polegającego na neutralizacji ładunków i aglomeracji cząstek rozproszonych w kłaczkach, które, co bardzo ważne, równocześnie adsorbują i absorbują drobne zawiesiny i dalsze cząstki koloidalne.

W procesie konwencjonalnym stosuje się dawkowanie koagulantu na sucho lub na mokro, co wymaga dłuższego lub krótszego czasu na jego rozpuszczenie i dysocjację oraz stosunkowo dużego oprzyrządowania do wstępnego przygotowania roztworu koagulantu.

W koagulacji najistotniejszą rzeczą jest właściwe dawkowanie. Operuje się pojęciem dawki optymalnej, czyli tej minimalnej ilości koagulantu, która niezbędna jest do prawidłowej koagulacji. Przy użyciu koagulantów konwencjonalnych dawka ta wpływa co prawda na wydłużenie czasu koagulacji, lecz pozwala uniknąć wtórnej nadmiernej mineralizacji wody.

Podwojenie dawki optymalnej skraca czas koagulacji prawie o połowę, ale potrojenie skraca go już nieznacznie, a dalsze przedawkowanie może efekt koagulacji pogorszyć, nie mówiąc o wprowadzeniu wtórnego koloidu do wody.

Koagulacji konwencjonalnej poświęcono tyle uwagi, aby móc wykazać zasadnicze różnice między tym procesem a wypierającym go procesem polimerycznym.

Powiedziano już, że dyspersję koloidalną stabilizuje hydratacja i siły odpychania elektrostatycznego, natomiast aglomeracji sprzyjają mikroruchy *Browna*, oczywiście również każda forma zaburzenia, a więc mieszanie mechaniczne, oraz siły przyciągania *van der Waalsa*.

Siły odpychania między warstewką wody otaczającą cząstki koloidalne a wodą dyspergującą układ wyrażane są tzw. „potencjałem zeta”. W tradycyjnym rozumie-

niu neutralizacja tego potencjału jest właśnie procesem koagulacji, a dalsze procesy adsorpcyjne to flokulacja.

Nowsze podejście interpretacyjne zjawisk rozładowania i aglomeracji cząstek koloidalnych rozróżnia dwa mechanizmy: właściwą neutralizację „potencjału zeta”, charakterystyczną dla koagulacji konwencjonalnej oraz flokulację przy użyciu czynnika polimerycznego. Flokulacja rozpoczyna się co prawda od neutralizacyjnego działania destabilizującego koloid pierwotny, ale istotę stanowi adsorpcyjne wiązanie się cząstek rozproszonych z polimerem liniowym, spełniającym rolę czynnika spinającego (mostkującego) poszczególne mikrocząstki zawiesiny koloidalnej.

Przez adsorpcję liniowego polimeru na cząstkach koloidalnych powstają przejściowe formy „nienasycone”, w których nie wszystkie możliwości adsorpcyjne polimeru zostały wykorzystane i polimer taki ma w dalszym ciągu możliwość łączenia się zarówno z wolnymi cząstkami koloidalnymi, jak też, co dużo istotniejsze, z innymi aglomeratami, prowadząc do szybkiego ich wzrostu.

Powstaje tzw. makroflokula, której promień (r_{mf}) zdefiniowano równaniem:

$$r_{mf} = \frac{k_1}{k_2} V_{ok}^2 \beta_p (1 - \beta_p)^2 \quad [3-1]$$

gdzie: k_2 i k_1 — stałe,

V_{ok} — początkowa objętość cząstek fazy rozproszonej,

β_p — ułamek powierzchni fazy rozproszonej pokryty cząstkami polimeru liniowego.

Widać stąd, że dla warunków brzegowych, gdy $\beta_p = 0$ lub $\beta_p = 1$, $r = 0$, a więc brak aglomeracji cząstek koloidalnych. Ponieważ równocześnie:

$$\frac{\beta_p}{1 - \beta_p} = A_a c_f \quad [3-2]$$

gdzie: c_f — stężenie polimeru w roztworze w warunkach równowagi adsorpcji,

A_a — stała adsorpcji,

to maksymalnej wartości r_{mf} musi odpowiadać optymalna dawka flokulantu c_{fmax} .

Ponieważ bezpośredni pomiar promienia makroflokuly jest skomplikowany, w praktyce korzysta się z zależności wiążących promień z szybkością sedymentacji (v_{sed}):

$$r_{mf} = \sqrt{\frac{9\eta_{sed}}{2g(\rho_s - \rho_{os})}} \sqrt{v_{sed}} \quad [3-3]$$

gdzie: η_{sed} — lepkość cieczy sedymentacyjnej,

ρ_s i ρ_{os} — gęstości, odpowiednio ciała stałego i cieczy sedymentacyjnej,

g — przyspieszenie ziemskie.

Tak więc flokulacja opierająca się na początkowo niepełnej adsorpcji polimeru liniowego, na cząstkach fazy rozproszonej i dalszej adsorpcyjnej aktywności polimeru uwzględnia równocześnie możliwość wtórnej dyspersji układu aż do jego stabilizacji przy ewentualnym przekroczeniu stężenia polimerycznego flokulantu powyżej wartości c_{fmax} . Przyjmuje się zatem analogię do konwencjonalnej koagulacji odwracalnej.

W rozważaniach dotyczących mechanizmu flokulacji polimerycznej podkreśla się również, jako ważne dla przebiegu tej operacji, takie prowadzenie stadyjnego procesu sorpcji, aby uzyskać optymalne długości końców polimeru zdolnych do dalszego mostkowania i aglomerowania pośrednich makrofloków. Zbyt krótkie fragmenty końcowe, na których nie nastąpiła jeszcze adsorpcja, nie dadzą efektywnego mostkowania, zbyt długie mogą utrudniać mostkowanie nie nadążając za ruchami termicznymi cząstek.

Podobnie jak w procesie konwencjonalnym, w którym, jak wiadomo, stosuje się szybkie mieszanie wstępne w celu homogenizacji układu i długotrwałe mieszanie powolne w celu ułatwienia kontaktu reagujących cząstek, dla zachowania powstających aglomeratów w stanie nienaruszonym, tak też w procesie flokulacji polimerycznej problem właściwej szybkości mieszania należy z tych samych względów do pierwszoplanowych.

Wreszcie trzeba wyjaśnić, dlaczego użyto terminu koagulanty czy flokulanty polimeryczne, zamiast powszechnie dziś stosowanego terminu koagulanty polielektrolityczne.

Polielektrolity liniowe zapoczątkowały zastosowanie polimerycznych koagulantów w omawianych operacjach uzdatniania wody oraz ścieków i są ciągle dominującym typem stosowanych do tych celów związków wielkocząsteczkowych. Najnowsze badania ujawniły jednak, że nie tylko obecność grup jonogennych charakterystycznych dla polielektrolitów jest powodem koagulacji czy flokulacji, ale mogą ją również wywoływać polimery innego rodzaju, dzięki swym własnościom strukturalnym [17÷20], [61].

3.2. Budowa liniowych koagulantów polimerycznych

W syntezie odpowiednich preparatów kierowano się takimi najistotniejszymi warunkami wstępnymi, jak:

- rozpuszczalność polimeru w wodzie,
- odpowiedni ładunek jonowy lub aktywność neutralizacyjna w stosunku do ładunku koloidu pierwotnego,
- niski koszt wytwarzania,
- całkowity brak toksyczności, przy stosowaniu do uzdatniania wody pitnej.

Warunki te w różnym stopniu spełniają zarówno niektóre niejonowe związki wielkocząsteczkowe, jak też jonowe.

Wśród najczęściej stosowanych polimerów niejonowych można wymienić:

- polialkohole,
- polietera,
- poliamidy,
- heterocykliczne polimery N-winyłowe.

Do najbardziej przydatnych koagulantów anionowych należą:

- polimery karboksylowe,
- polimery sulfonowe.

Wreszcie wśród koagulantów kationowych należy wyróżnić:

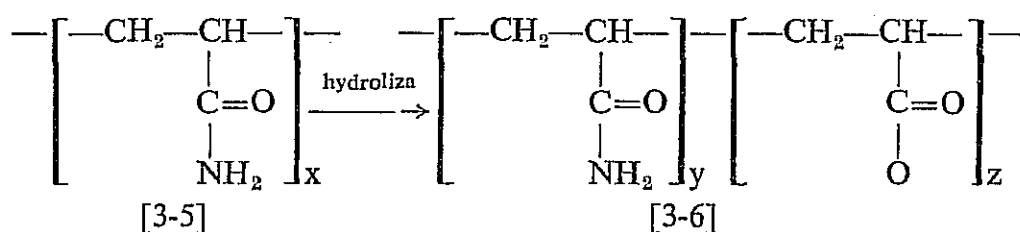
- czwartorzędowe polimeryczne związki amoniowe,
- polimery sulfoniowe,
- polimery fosfoniowe.

Najprostszym polialkoholem pełniącym funkcje koagulantu niejonowego może być alkohol poliwinylowy [3-4]:

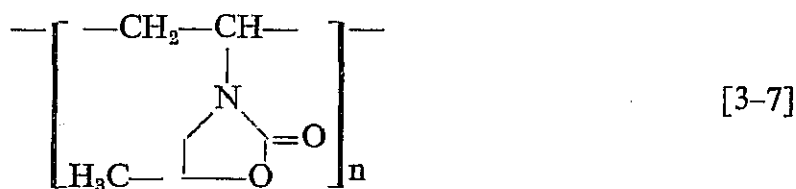


Również znane są naturalne polimery, jakimi są pochodne celulozy, takie jak wielocukry czy skrobia łączące w sobie cechy niejonowego koagulantu typu alkoholowo-eterowego.

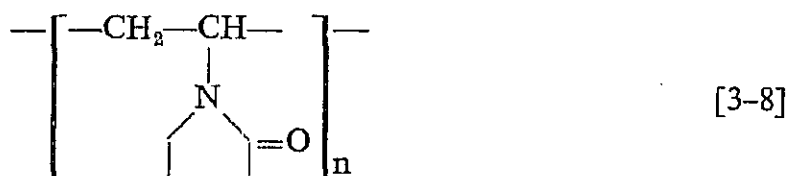
Najpowszechniej dotąd stosowany koagulant polimeryczny, jakim jest poliamid kwasu akrylowego [3-5], jest w swej pierwotnej postaci związkiem niejonowym, ale może zostać zhydrolizowany, dając koagulant niejonowo-anionowy częściowo zawierający grupy karboksylowe [3-6]



Pełny zakres polimerów o dowolnym stosunku grup amonowych do karboksylowych można oczywiście uzyskać kopolimeryzując amid kwasu akrylowego z kwasem akrylowym. Bardzo dobrymi własnościami koagulacyjnymi odznaczają się heterocykliczne polimery N-winylowe, które niestety cechuje dość znaczna toksyczność. Ich budowa może być reprezentowana przez poli N-winylo-4-metylo-2-oksazolidynon [3-7]:



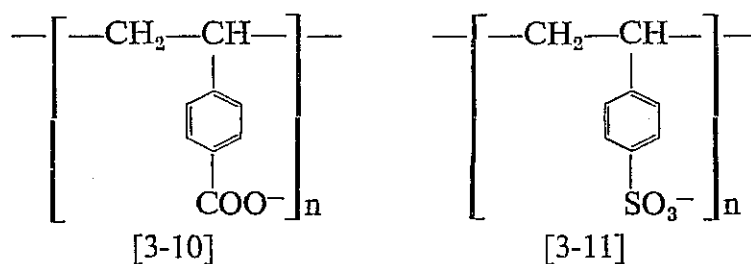
lub poliwinylpiperolidynon-2 [3-8]



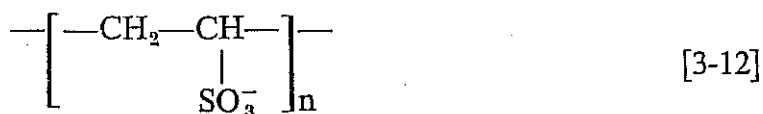
Przykładem koagulacyjnie aktywnych syntetycznych polieterów mogą być również politlenki, takie jak politlenek etylenu [3-9]:



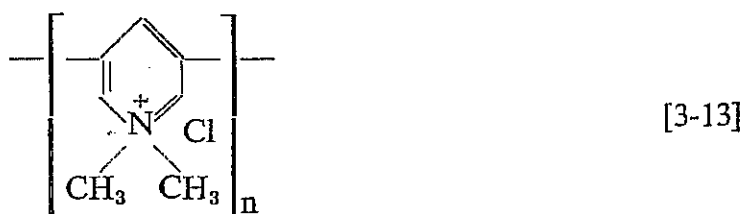
Wśród koagulantów anionowych stosunkowo proste w syntezie są karboksylowe [3-10] i sulfonowe [3-11] pochodne polistyrenu stanowiące polikwasy o sile jonowej odpowiadającej sile przyłączonego anionu:



Podobne właściwości wykazuje sulfonian poliwinylowy [3-12]



Z koagulantów kationowych należy wyróżnić homopolimer [3-13] syntezowany z chlorku dwumetylodwuallyloamoniowego



reprezentowany przez handlowy produkt firmy Calgon o nazwie Cat-Floc.

3.2.1. Polskie preparaty handlowe

Na rynku krajowym znajdują się produkty wytwarzane przez rodzimy przemysł oparte na bazie polimerów akryloamidowych.

Zakłady „Rokita” w Brzegu Dolnym produkują kilka typów flokulantów o nazwie Rokrysol, z których:

Rokrysol WF-1 jest niejonowym flokulantem poliakryloamidowym o masie cząsteczkowej ok. 3 mln.

Rokrysol WF-2 jest związkiem anionowym o zawartości ok. 20% grup karboksylowych.

Natomiast Rokrysol WF-3 jest związkiem kationowym zawierającym ok. 50% trzeciorzędowych grup amonowych.

Równoległe produkowane są przez Zakłady Azotowe „Tarnów” w Tarnowie flokulanty o nazwie Gigtar.

Gigtar 3 jest to niskocząsteczkowy (masa cząsteczkowa ok. 1 mln) poliakrylamid produkowany w postaci ok. 7% roztworu wodnego.

Gigtar S jest to również 7% roztwór wodny poliakrylamidu częściowo zhydrolizowanego.

W przygotowaniu znajduje się produkcja Gigtarów w postaci stałej.

3.3. Zastosowanie polimerów liniowych w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków

Niewątpliwą zaletą koagulacji konwencjonalnej jest stosowanie bardzo tanich, powszechnie dostępnych środków chemicznych, w porównaniu z którymi polimeryczne koagulanty czy flokulanty, specjalnie syntetyzowane do tego celu, są stosunkowo drogie. Rachunek ten jest jednak przynajmniej częściowo zawyżony, jeżeli uwzględni się wszystkie pozytywy stosowania środków polimerycznych, w porównaniu z wadami koagulantów konwencjonalnych.

Dawki koagulantów konwencjonalnych, w zależności od charakteru i stężenia zawiesiny koloidalnej, wynoszą od kilkudziesięciu do kilkuset mg na dm^3 ; całkowite zastąpienie koagulantów mineralnych przez polimeryczne wymagałoby odpowiednio dawek zaledwie dziesiątych części mg do kilku mg na dm^3 .

Przy praktykowanym obecnie, głównie ze względów ekonomicznych, nie samodzielny koagulowaniu zawiesin koloidalnych przez czynniki polimeryczne, ale wspomaganie procesu koagulacji konwencjonalnej przez polimeryczne flokuanty, ich dawki w wysokości dziesiątych części mg na dm^3 dają z reguły kilkakrotne obniżenie zużycia podstawowego koagulantu mineralnego.

Z często koniecznymi wysokimi dawkami konwencjonalnych koagulantów wiąże się łatwość przedawkowania i podwyższona mineralizacja wody, ale dużo poważniejszy problem stanowi powstawanie koloidów wtórnych, które mogą koagulować i sedymentować w obiegach wodnych, wprowadzając wiele zaburzeń w pracy urządzeń transportujących wodę i procesach technologicznych zasilanych przez tak uzdatnioną wodę. Koagulanty polimeryczne nie dają oczywiście takich negatywnych efektów, nie tylko ze względu na niskie dawki stosowane w tym procesie, ale również ze względu na organiczny charakter tych cząstek.

Użycie koagulantów polimerycznych pozwala na precyzyjne dozowanie, ze względu na dobrą rozpuszczalność liniowych polimerów oraz stosowanie roztworów koagulantu poddawanych tylko rozcieńczaniu przed operacją dozowania.

W związku z techniką dozowania znacznie upraszcza się oprzyrządowanie operacji przygotowawczych. Niejednokrotnie możliwe jest wyeliminowanie szybkiego mieszania i znaczne skrócenie mieszania powolnego.

Chemiczna budowa większości preparatów handlowych nie jest w szczegółach ujawniana, stąd w omawianiu efektów działania trudno wiązać obserwowane zjawiska z konkretnymi przyczynami wynikającymi z właściwości stosowanych wielkich cząsteczek.

Zuboża to znacznie materiał dyskusyjny i pozwala wyłącznie na relację z szeregu obserwacji, które jednak z reguły potwierdzają wysokie walory związków polimerycznych w procesach usuwania zawiesin koloidalnych.

3.3.1. Uzdatnianie wody

Ujemny ładunek koloidów pierwotnych, znajdujących się w większości wód naturalnych, w zasadniczy sposób decyduje o typie polimerycznego koagulantu.

Polielektrolity liniowe stosowane w procesie koagulacji i flokulacji koloidalnych zanieczyszczeń wody mają najczęściej jonogenne grupy anionowe lub mają charakter amfoteryczny, anionowo-kationowy.

W procesie uzdatniania wód z zasobów naturalnych bardzo rzadko stosuje się samodzielną koagulację polielektrolityczną, a w Polsce według dostępnych informacji proces ten w ogóle nie jest stosowany.

Samodzielną koagulację polielektrolityczną stosowana jest częściej dla wód przemysłowych, znajdujących się w obiegach zamkniętych lub częściowo zamkniętych.

Natomiast wiele publikacji donosi o stosowaniu krajowych i zagranicznych polielektrolitów jako czynników wspomagających flokulację po zastosowaniu koagulacji glinowej lub żelazowej.

Szczególnie szeroki zakres badań prezentują modelowe prace *Grossmana* i wsp. [37] nad zastosowaniem krajowych flokulantów polielektrolitowych Gigtaru oraz Rokrysoi WF-1 i WF-2 jako czynników wspomagających koagulację siarczanem glinowym, chlorkiem żelazowym, siarczanem żelazowym i siarczanem żelazawym, oraz porównanie działania wspomagającego tych polielektrolitów z wspomagającym działaniem krzemionki aktywowanej.

Obiektem badań były niesedymetujące zawiesiny koloidalne, które preparowano przy użyciu wyciągu kwasów humusowych z torfu oraz gliny polnej.

Osiągnięto znaczne zmniejszenie dawki koagulantu podstawowego, skrócenie czasu flokulacji i znaczną poprawę sedymentacyjnych właściwości osadów pokoagulacyjnych.

W porównaniu z dawkami krzemionki aktywnej dawki polielektrolitów, dające identyczne efekty wspomaganie flokulacji, są dużo niższe, a właściwości sedymentacyjne osadu również lepsze.

Wyniki powyższych badań zostały w całej rozciągłości potwierdzone dla wód rzeczywistych ujmowanych ze zbiornika w Goczałkowicach [86]. W stacji uzdatniania wody na tym ujęciu istnieją niekorzystne warunki przetrzymywania wody w operacji flokulacji (zbyt krótki czas przy niskich temperaturach).

Zastosowanie polielektrolitów wspomagających proces flokulacji pozwoliło na efektywną pracę w niskich temperaturach, uzyskanie wystarczającego poziomu klarowania wody bez potrzeby rozbudowywania instalacji i dobrą tolerancję wahań składu wody w warunkach spływów typu powodziowego.

Z licznych już doniesień o badaniach i zastosowaniach polimerycznych koagulantów i flokulantów w uzdatnianiu wody wybrano przykłady badań krajowych, ale niestety nie jest to odbicie stanu zastosowań tych materiałów w technice preparacji wody w Polsce. Wpływa na to niewątpliwie uboga baza materiałowa ograniczona praktycznie do polimerów akryloamidowych, co prawda powszechnie stosowanych do tego celu, ale nie reprezentujących najwyższej klasy, a przy tym stanowiących zbyt wąski wycinek różnorodności stosowanych już na świecie typów polimerów koagulacyjnych i flokulacyjnych.

3.3.2. Oczyszczanie ścieków z zawiesin koloidalnych

W koagulacji zawiesin ścieków stosuje się zarówno polielektrolity anionowe, jak też kationowe, przy czym znów bazą polimeryczną, która dotychczas dominuje, jest poliakrymid.

Z licznych już prób zastosowań niektóre doczekały się realizacji przemysłowych na różną skalę.

Na pierwszym miejscu znajduje się pewnie górnictwo minerałów niemetalicznych oraz rud żelaza i metali nieżelaznych.

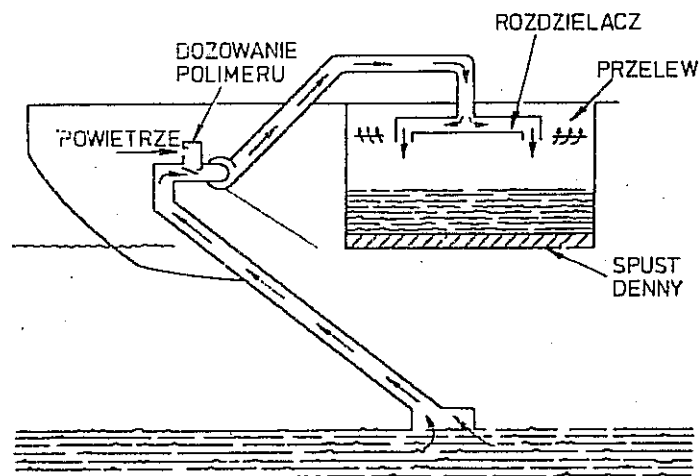
Przy koagulacji ścieków trudne zadanie usunięcia zawiesiny koloidalnej komplikuje się w porównaniu z uzdatnianiem wody surowej tym bardziej, im bardziej komplikuje się skład zawiesiny ścieku w stosunku do przeciętnego stanu suspensji w wodzie surowej.

Jeszcze większego znaczenia nabiera rozpoznanie charakteru ładunku dyspersji koloidalnej i dobór optymalnie działającego koagulantu polimerycznego, bez względu na to, czy działa on samodzielnie, czy jest tylko środkiem wspomagającym proces flokulacji.

Dla wielu przemysłów proces oczyszczania z zawiesin ścieków jest jedyną dostępną drogą pozyskania niezbędnych ilości wody przemysłowej. Jeżeli zważy się, że w wielu gałęziach współczesnego przemysłu wymagania stawiane wodzie przemysłowej dorównują, a nawet przekraczają wymagania stawiane wodzie pitnej, to trudność zadania stanie się oczywista.

We wspomnianym już kopalnictwie minerałów, a zwłaszcza w procesach wydobywania substancji stałej z dna lub brzegów cieków lub zbiorników, istnieje konieczność szybkiego oddzielenia zawieszonych w wodzie części stałych. Dodatek polimerycznego koagulantu znacznie przyspiesza ten proces, dając w efekcie duże oszczędności czasowe i kosztów eksploatacyjnych.

Schemat bagrowania materiału dennego z równoczesnym dozowaniem polimerycznego koagulantu pokazano na rys. 3-1.



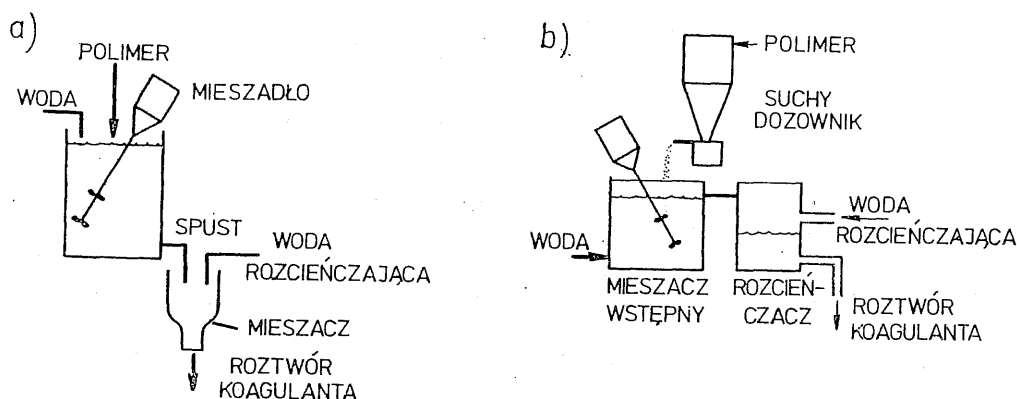
Rys. 3-1. Schemat instalacji do bagrowania materiału dennego z równoczesnym dozowaniem polimerycznego koagulantu

Dla przemysłu metalurgicznego, celulozowo-papierniczego i wielu innych dostarczenie klarownej wody, której znaczna część może pochodzić z recykulacji, ma również bardzo istotne znaczenie.

3.3.3. Technika operowania koagulantami polimerycznymi

Operacja dozowania, jak zwykle istotna dla prawidłowego przebiegu koagulacji, nabiera jeszcze większego znaczenia przy koagulantach polimerycznych ze względu na ich wysoką cenę i efektywność działania w małych dawkach w stosunku do koagulantów konwencjonalnych.

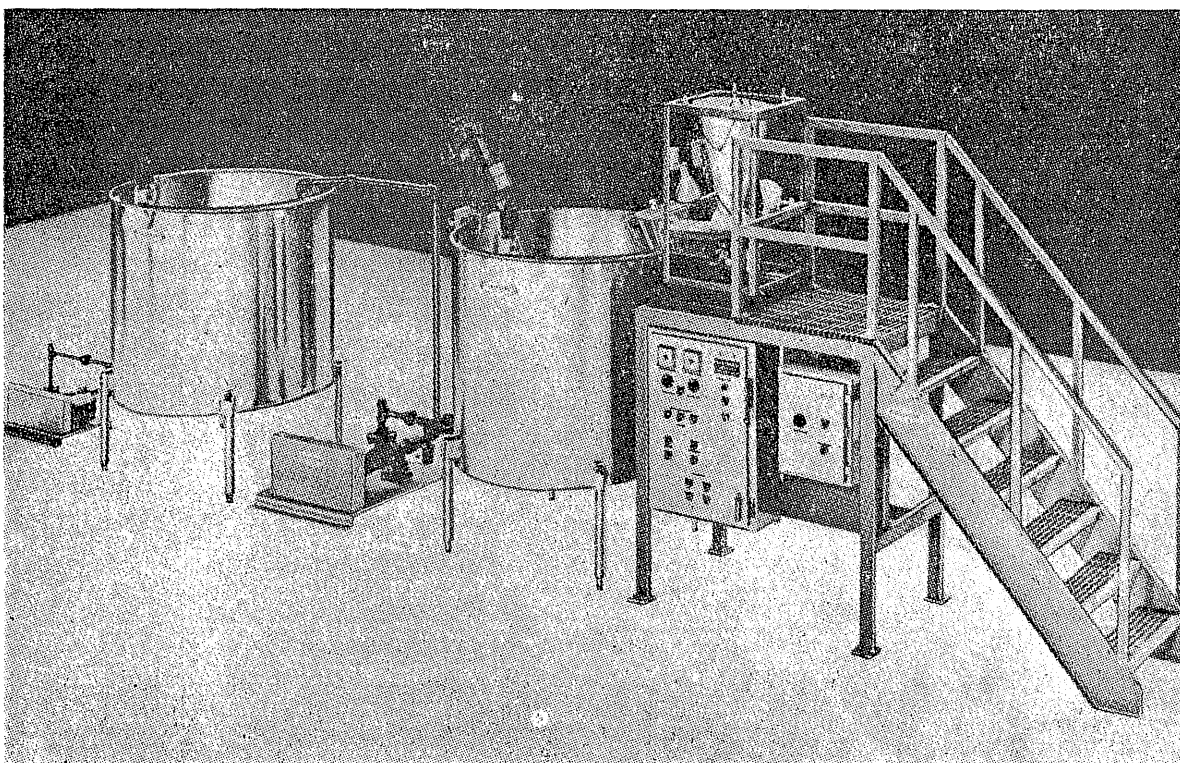
Możliwe są dwa sposoby dozowania: szarżowy (rys. 3-2a) lub ciągły (rys. 3-2b). Przewagą pierwszego jest możliwość użycia wolniej rozpuszczających się polimerów.



Rys. 3-2. Dozowanie szarżowe (a) i ciągłe (b) polimerycznego koagulantu

System drugi ma wszelkie znane zalety układów ciągłych, ale wymaga bardzo dokładnej, praktycznie całkowicie zautomatyzowanej kontroli.

Połączeniem dodatknych cech obu systemów jest roztwarzająco-dożująca instalacja szarżowo-ciągła oferowana przez firmę Calgon przedstawiona na rys. 3-3.



Rys. 3-3. Instalacja szarżowo-ciągła roztwarzająca i dozująca koagulanty polimeryczne (model)

Składa się ona z dozownika suchego polimeru, połączonego z urządzeniem zwilżania wstępnego (eductor), zbiornika roztworowego z mieszadłem mechanicznym oraz zbiornika gotowego roztworu polimeru zaopatrzonego w precyzyjną pompę dozującą. Całość sterowana jest automatycznie.

W pierwszym zbiorniku odbywa się szarżowe rozpuszczanie polimeru i po przepompowaniu go do zbiornika magazynowego następuje automatyczne ciągle dozowanie [5], [8], [60].

3.4. Polielektrolity usieciowane w procesach koagulacyjnych

Praktycznie głównym powodem wysokich kosztów stosowania polielektrolitów liniowych, decydujących o ograniczonym zastosowaniu w ogóle, a do samodzielnej koagulacji w szczególności, jest zużywanie tych syntetycznych preparatów w trakcie procesu.

Należy więc rozważyć, czy zawsze w celu usunięcia zawiesiny koloidalnej konieczne jest połączenie dezaktywacji potencjału dyspersji z funkcjami aglomeracyjnymi i czy adsorpcji polimeru liniowego na cząstkach koloidalnych nie może zastąpić sorpcja tych cząstek na polielektrolitach usieciowanych typu wymiennicy jonowych. Chodzi zatem o stwierdzenie, czy neutralizacja ładunku koloidu pierwotnego zawartego w uzdatnianej wodzie musi odbywać się w wyniku oddziaływania nań czynnika równie zdyspergowanego lub rozpuszczonego.

Znane już zjawiska i próby ich interpretacji wskazują, że podobny efekt jest do osiągnięcia w wyniku kontaktowego zetknięcia hydrozolu z makrocząsteczkowym żelem o odpowiednich właściwościach, pozwalających na dezaktywację koloidu pierwotnego i jego sorpcję, tak jak znany i praktykowany jest proces koagulacji kontaktowej na aktywowanych i nieaktywowanych złożach mineralnych.

Szczególnie cenne w działaniu koagulacyjnym i sorpcyjnym są specjalne typy polielektrolitów usieciowanych o kontrolowanej porowatości, która może przewyższać porowatość i rozwinięcie powierzchni takich znanych adsorbentów, jak związki glinu, krzemu czy węgla.

Zagadnienie porowatości polielektrolitów usieciowanych zostały szczegółowo omówione w rozdziale 4 i charakterystyka ta ma w pełni zastosowanie do omawianej problematyki.

Przy zastosowaniu żelowych wymiennicy jonowych dotarcie nawet doskonale zdyspergowanych cząstek koloidalnych do grup jonoczynnych wymiennicza jest bardzo powolne lub wręcz niemożliwe. Tak więc konieczne jest maksymalne rozwinięcie powierzchni zewnętrznej, które można osiągnąć jedynie przez zmniejszenie wielkości ziarna usieciowanego polielektrolitu.

Stosowanie wymiennicy jonowych na bazie polimerów makroporowatych umożliwia rozwinięcie czynnej powierzchni wewnętrznej, a zatem dobrej i szybkiej dostępności grup jonowymiennych, w których zachodzą procesy dezaktywacji ładunków koloidów pierwotnych. Tak więc makroporowatość i obecność grup jonoczynnych umożliwiają wykorzystanie tego typu materiału jako stałego czynnika koagulacyjnego.

Zastosowanie takich polimerów w procesach koagulacyjnych wymaga jednak szeregu szczegółowych badań, gdyż znane i łatwe do przewidzenia są trudności związane z usunięciem aglomeratów z wnętrza ziaren polielektrolitu usieciowanego.

W każdym razie problem jest godny uwagi, gdyż użycie omawianego materiału polimerycznego w formie stacjonarnego złoża kolumnowego powinno przynieść cenne efekty, trudno osiągalne lub wręcz nieosiągalne dotychczasowymi technikami:

- wyeliminowanie dozowania koagulantu — newralgicznej operacji, zwłaszcza przy zastosowaniu koagulantów mineralnych,
- brak wycieku z kolumny zanieczyszczeń wtórnych,
- przejście od operacji typowo okresowej do procesu o walorach technologicznej ciągłości, gdyż istnieje możliwość równoległej pracy kilku identycznych jednostek, przy krótkoterminowym wyłączeniu jednej z nich do okresowej regeneracji złoża,
- możliwość filtracji zaglomeryzowanych cząstek koloidu na tym samym złożu,
- wyeliminowanie całego zespołu urządzeń stosowanych w klasycznej koagulacji, jak zbiorniki zarobowe i roztworowe, dozowniki, mieszalniki i flokulatory czy szeregi urządzeń sedymentacyjnych lub filtracyjnych,
- zajmowanie znacznie mniejszej przestrzeni pod instalację,
- dużo większa przepustowość,
- przypuszczalnie dużo większa tolerancja na wahania temperaturowe, zwłaszcza na obniżenie temperatury.

Przy złożu stacjonarnym pewien problem stanowi wzrost oporów hydraulicznych złoża w wyniku blokowania warstwy frontalnej przez powstające w dużej ilości aglomeraty. Zjawisko to może powodować niepełne wykorzystanie złoża w cyklu międzyregeneracyjnym.

Z powyższych względów trwają badania nad kontaktowaniem fazy ciekłej (zawiesinowej) z fazą stałą polielektrolitu nie w złożu stacjonarnym, lecz w złożu częściowo fluidalnym, które mogłoby spełniać rolę analogiczną do zagęszczonych osadów w koagulacji konwencjonalnej, z tym że konieczne jest separowanie drogiego czynnika aktywnego, jakim jest usieciowany polielektrolit.

Badania nad pracą polielektrolitów w złożach stacjonarnych i częściowo fluidalnych w procesach usuwania zawiesin koloidalnych z wody i ścieków prowadzone są w pracowni autora, gdzie podjęto z powodzeniem próby usuwania siarki koloidalnej ze ścieków przemysłu włókienniczego. Pracowano na polimeryzacyjnym kationicie S-DWB (X-8) produkcji krajowej — Xenonit SD, o granulacji ok. 0,6 mm w złożu o średnicy 0,22 m i o wysokości 0,3 m z szybkością liniową 6÷10 m/h [56].

Dalsze ograniczenia zastosowania polielektrolitów usieciowanych w postaci złoża kolumnowego będą związane ze wzrostem stężenia cząstek zawieszonych w ośrodku wodnym, przy czym zakres zastosowania złoża fluidalnego będzie w tym przypadku szerszy niż złoża stacjonarnego.

Na podstawie dotychczasowych badań własnych i doniesień można stwierdzić, że istnieją podstawy fizykochemiczne, materiałowe i technologiczne uzasadniające badania na szerszą skalę nad możliwościami koagulacyjnymi przy użyciu polielektrolitów usieciowanych. Badania te powinny objąć wpływ rodzaju grup jonoczynnych i struktury makroszkieletu na koagulacyjne oraz sorpcyjne i desorpcyjne właściwości

złoża, umożliwiające aglomerację koloidu oraz jego filtrację w warunkach zapewniających całkowite regenerowanie złoża. Powinny również uwzględnić ważny element hydrauliki złoża w warunkach różnego stopnia zagęszczenia usieciowanego polielektrolitu.

Jak już stwierdzono, w związku z koagulacją i flokulacją przy użyciu polimerów liniowych, wariant działania polielektrolitu, a więc polimeru o jonoczynnych centrach aktywnych, jest tylko jednym z możliwych. Podobnie problem przedstawia się w przypadku polielektrolitów usieciowanych, gdzie alternatywą dla przedstawionego procesu powinna być ultrafiltracja cząstek koloidalnych na niejonowych złożach polimerowych.

Pełny obraz przebiegu zjawisk izolacji cząstek zdyspergowanych powinny dać badania porównawcze koagulacji na złożu polielektrolitu usieciowanego i ultrafiltracji na złożu polimeru o identycznej bazie wielkocząsteczkowej i porowatości.

Aktualna sytuacja jest niekorzystna pod względem technologicznym, bo z jednej strony zbyt słabo poznany jest proces aglomeracji cząstek koloidalnych, nawet w tych przypadkach, gdzie praktyczne efekty są zadowalające, a z drugiej strony zupełnie prawie nie znane są te właściwości wielkich cząstek, które mogą być wykorzystane w procesie usuwania cząstek wysoce zdyspergowanych z zawiesiny wodnej.

Oczywiście z badawczego punktu widzenia jest to sytuacja bardzo interesująca i należy się spodziewać, że będzie skupiała uwagę zarówno chemików polimerowców, jak też specjalistów z zakresu technologii wody i ścieków.

4. WYMIANA JONOWA

4.1. Pojęcia i zjawiska podstawowe

Wymieniacze jonowe lub, jak się je często nazywa, jonity są to stałe, nierozpuszczalne polielektrolity o dużym ciężarze cząsteczkowym, które odznaczają się zdolnością do zamiany ruchliwych jonów przyłączonych do centrów aktywnych jonitu na równomienne jony znajdujące się w roztworze otaczającym wymieniacz jonowy.

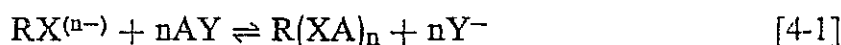
Proces wymiany jonowej jest odwracalny i stechiometryczny. Wymieniacze jonowe jako wielkocząsteczkowe kwasy lub zasady, w wyniku procesu wymiany jonowej przechodzą w odpowiednie sole. Postać soli może brać udział w normalnej równowagowej reakcji podwójnej wymiany jonowej, tworząc nową sól, lub może być w warunkach nadmiaru czynnika kwaśnego albo alkalicznego przeprowadzona ponownie w formę polikwasu lub polizasady.

Polimer, w którym integralną część szkieletu stanowią wbudowane elektroujemne grupy jonocenne i który ma w związku z tym zdolność wiązania ruchliwych kationów z roztworu, jest kationitem lub wymieniaczem kationów. Może on występować jako polikwas lub polisól o anionie wielkocząsteczkowym — polianionie.

Polimer, w którym grupy jonocenne mają charakter elektrododatni mają zdolność wychwytywania (wymiany) z roztworu ruchliwych anionów, stanowi anionit lub wymieniacz anionów. Może on występować jako polizasada lub polisól o kationie wielkocząsteczkowym — polikationie.

Prawidłowy zapis podstawowej reakcji wymiany jonowej powinien wyglądać następująco:

wymiana kationów

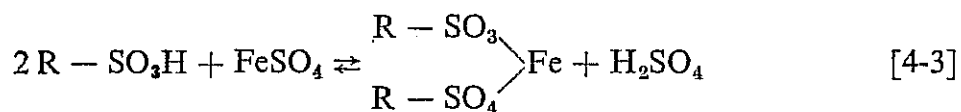


wymiana anionów



- gdzie: R — szkielet polimeryczny,
X — trwale związane ze szkieletem grupy jonocenne (kationocenne lub anionocenne),
A, B — ruchliwe kationy, tzw. przeciwjony grup jonocennych kationitu lub wspólny grup jonocennych anionitu,
Y, Z — ruchliwe aniony, przeciwjony grup jonocennych anionitu lub wspólny grup jonocennych kationitu,
n, m — odpowiednie poliwartościowości kationitu i anionitu.

W praktyce stosuje się zapis uproszczony, który dla wymiany jonów wielowartościowych z roztworu nie jest zupełnie ścisły, np.:



Tylko w statystycznie nielicznych przypadkach w tego typu reakcji uczestniczyć będą dwie różne cząstki wymiennicza jonowego, w praktyce będzie to reakcja zachodząca przy udziale dwóch blisko siebie leżących grup sulfonowych tej samej cząstki jonitu. Tak więc zapis uproszczony ma jedynie walor prawidłowości stechiometrycznej w odniesieniu do ilości grup jonoczynnych uczestniczących w reakcji wymiany jonowej.

Równowagowy charakter procesu wymiany jonowej, a więc pełne zastosowanie do tych reakcji prawa działania mas jest podstawą wszelkich operacji technologicznych, które opierają się na całkowitej odwracalności reakcji jonowymiennej.

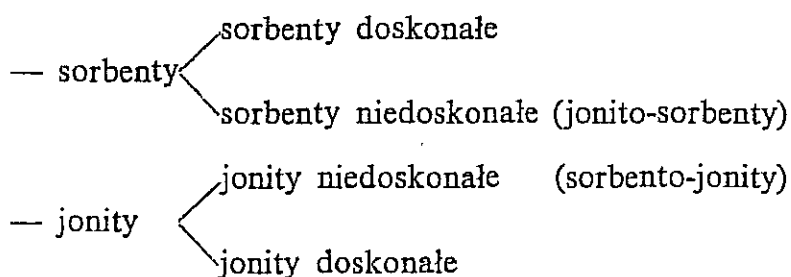
Wynika stąd jednakowa możliwość prowadzenia technicznego procesu wymiany jonowej, który określany jest jako jonosorpcja lub po prostu sorpcja i procesu odwrotnego, czyli regeneracji wymiennicza jonowego, a więc desorpcji.

Tak więc wszelkie procesy z udziałem wymienniczy jonowych są już w swym założeniu procesami periodycznymi i nie zmieniają tego faktu liczne rozwiązania techniczne mające na celu nadanie operacjom wymiany jonowej walorów technologicznej ciągłości.

Wymiana jonowa zachodzi zasadniczo między stałą fazą jonitu a fazą ciekłą; nawet w większości (ciągle jeszcze nielicznych) rozwiązań stosowanych w procesach neutralizacji i utylizacji gazów. Tak więc transport jonów do powierzchni jonitu i w jego wnętrzu odbywa się całkowicie lub częściowo przy udziale rozpuszczalnika znajdującego się w roztworze. W przeważającej liczbie problemów, jakie tworzy gospodarka produktami odpadowymi, rozpuszczalnikiem tym jest woda i na roztworach wodnych będzie się koncentrował główny ciężar dalszych rozważań.

Jeżeli pojęcia sorpcja używa się jako synonimu procesu wymiany jonowej, jest to w istocie uproszczenie błędne. Głównym celem wielu operacji technologicznych jest wychwycenie określonych cząstek substancji rozpuszczonej, w tym cząstek o zdefiniowanym ładunku elektrycznym (nie tylko jonów). Tak więc obok „czystej” wymiany jonowej będą zachodziły zjawiska sorpcji, w tym głównie adsorpcji różnorodnych cząstek z roztworu rzeczywistego, a także zawiesiny koloidalnej i ponadkoloidalnej wywołane zarówno elektrycznym charakterem grup jonoczynnych, jak też określonymi właściwościami polimerycznego szkieletu.

Stan ten bardzo dobrze oddaje klasyfikacja materiałów sorpcyjnych zaproponowana przez *Świętosławskiego*, która wyróżnia dwie grupy, dzieląc z kolei każdą na dwie podgrupy:



Przymiotnik „doskonałe” oddaje stan idealny, kiedy ma się do czynienia wyłącznie z jednym typem przyłączania. O ile można jeszcze mówić o doskonałych sorbentach, tam gdzie nie występują w polimerze żadne grupy jonoczynne, czy to celowo wprowadzone, czy znajdujące się pierwotnie w makrocząsteczce, to już w odniesieniu do wymiennicy jonowych trudno byłoby znaleźć przypadek doskonały, w którym nie zachodziłyby, obok dominujących procesów wymiany jonowej, choćby śladowe procesy adsorpcyjne.

Tak więc używając dalej terminu sorpcja będzie się rozumiało przez to nie czysty proces wymiany jonowej, ale z nałożonymi nań efektami ubocznymi.

Podstawową cechą wymiennicy jonowych jest charakter i ilość grup jonoczynnych związanych z polimerycznym szkieletem. Siła kwasowa, w przypadku kationitów i siła zasadowa, w przypadku anionitów, decydują o ich przydatności w określonych procesach sorpcyjnych i separacyjnych.

Pojemność jonowymienna kationitów i anionitów, mówiąca, ile równoważników jonów może być przyłączonych do jednostki masy lub objętości jonitu, jest zasadniczą wielkością projektową, pozwalającą na ustalenie objętości złoża kolumnowego i jego sposobu pracy.

Istotnym parametrem ubocznym, wynikającym ze sposobu syntezy jonitu jest jego uziarnienie (kuliste lub ziarniste), które decyduje o hydraulice złożów jonowymiennych oraz o warunkach dyfuzyjnego transportu jonów do centrów aktywnych. Ten ostatni element jest bardzo ściśle powiązany ze strukturą wewnętrzną polimeru, z jego porowatością, która zależy od sposobu preparatyki jonitu.

4.2. Zarys rozwoju wymiany jonowej

Problemy oczyszczania wody są historycznie nierozdzielnie związane z jej filtracją, głównie przy użyciu złożów piaskowych. Jednak dopiero w połowie poprzedniego stulecia skonfrontowano pewne obserwacje procesów filtracji przez różne złoża mineralne z procesem przemieszczania się mineralnych składników, stosowanych w nawożeniu, z gleby do roślin, starając się wyjaśnić dlaczego nie następuje wymywanie tych składników z gleby przez wody opadowe.

Thompson i *Way* stwierdzili, że ziemia uprawna ma właściwości wymieniajania jonów amonowych z roztworu, oddając na ich miejsce jony wapniowe i magnezowe.

Równoległe badania *Henneberga* i *Stohmanna* potwierdziły nie tylko odwracalność tego zjawiska, ale również jego stechiometryczny przebieg.

W roku 1905 *Gans* dokonuje pierwszej syntezy nieorganicznego analogu naturalnych minerałów (zeolity), które wykazywały własności jonowymienne, uzyskując preparat o podobnych własnościach i stosując go do zmiękczenia wody, a więc wymiany jonowej dwuwartościowych jonów wapnia i magnezu na jednowartościowe jony sodowe, przy równoczesnym wprowadzeniu regeneracji złoża roztworem solanki.

Poza naśladownictwem minerałów próbowano (*Smit*) w latach trzydziestych sulfonowania granulatów węgla bitumicznego, ale właściwy rozwój syntezy i zastosowań

wymieniaczy jonowych datuje się od stwierdzenia, przez *Adamsa* i *Holmsa* w roku 1935, jonowymiennych właściwości żywic syntetycznych, jak je wówczas nazywano.

Zapoczątkowało to natychmiast prace nad syntezą specjalnych polimerów, które odznaczałyby się własnościami jonowymiennymi i prace takie podjęte przez *Griessbacha* (1936) znalazły szybko liczne grono naśladowców. Bazowały one pierwotnie na łatwiejszych w syntezie związkach polikondensacyjnych, które stopniowo po drugiej wojnie światowej ustępowały miejsca doskonalszym produktom polimeryzacyjnym, których syntezę zapoczątkował *d'Alerio*.

Dalsze stadium rozwoju syntezy dającej podstawę zastosowaniom do poszukiwania specjalnych polimerów o właściwościach specyficznej wymiany jonowej, które zapoczątkował *Skogseid*, otrzymując wymieniacz o specyficznej zdolności wymiennej w stosunku do potasu. Powstała również cała, wyodrębniona później rodzina polimerów, których pionierem był *Cassidy*, a które w miejsce centrów jonoczynnych mają centra odwracalnie redoksove i stąd otrzymały nazwę wymieniaczy redoksowych lub wymieniaczy elektronowych, przy czym określenie wymieniacz jest często zastępowane przez polimer.

Równoległe z pracami nad syntezą nowych polimerów o właściwościach jonoczynnych rozwijała się teoria wymiany jonowej, ułatwiająca i optymalizująca zastosowania nowego procesu przede wszystkim do uzdatniania wody w operacjach zmiękczenia, demineralizacji i dejonizacji, a w dalszej kolejności rozwiązywania dużo trudniejszych problemów selektywnej sorpcji cennych składników jonowych z roztworów wielojonowych oraz z roztworów zawierających cząstki różnego rodzaju.

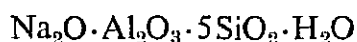
Takie zastosowania wymiany jonowej, jak: analityka, bardzo precyzyjna chromatografia kolumnowa do celów analitycznych i preparatywnych, inne metody preparatywne, w tym kataliza jonowymienna, aktywny udział w wielu procesach technologicznych, zwłaszcza przemysłu spożywczego, nie mają co prawda bezpośredniego związku z problematyką wodno-ściekową, która jest w centrum niniejszych rozważań, ale przyczyniły się bardzo znacznie do szybkiego ogólnotechnicznego rozwoju wymiany jonowej.

Wszystkim tym pracom towarzyszył nieustanny rozwój konstrukcji urządzeń, spełniających jak zwykle dwa warunki: wysoka sprawność działania w połączeniu z niezawodnością oraz niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne.

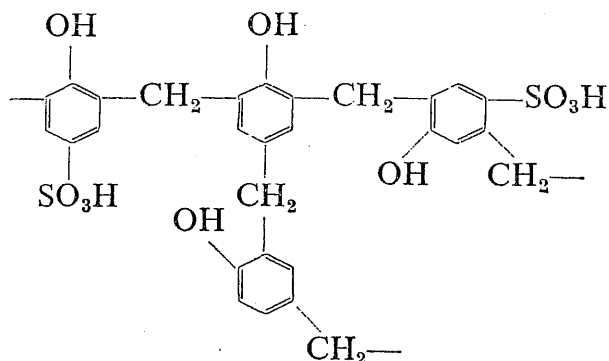
Na te konwencjonalne już wymagania dzisiejsze względy ekologiczne nakładają nowe rygory, związane z pełną neutralnością operacji jonowymiennych dla środowiska wodnego.

4.3. Budowa wymieniaczy jonowych

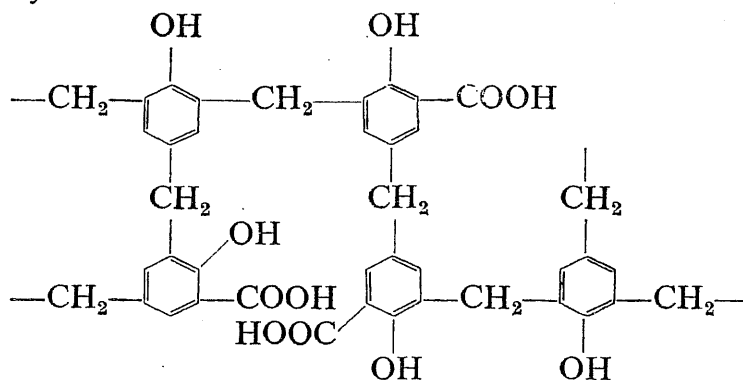
Wspomniane zeolity tak w swej naturalnej postaci zawierającej szereg minerałów, jak też w postaci syntetycznej uzyskiwanej metodą strąceniową z glinianu sodowego, krzemianu sodowego i siarczanu sodowego, są uwodnionymi glinokrzemianami sodowymi o wzorze:



Najprostszym produktem była żywica polikondensacyjna powstała w reakcji kwasu p-fenolosulfonowego z usieciowującym dodatkiem fenolu i wiążącym czynnikiem, jakim jest formaldehyd. Produkowane w Polsce kationy MK-2 i MK-3 były właśnie związkami tego typu.

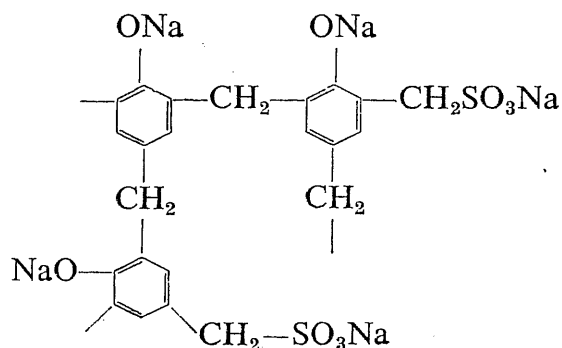


Podobnie otrzymuje się kationity karboksylowe, wychodząc z kwasu salicylowego, fenolu i formaldehydu.



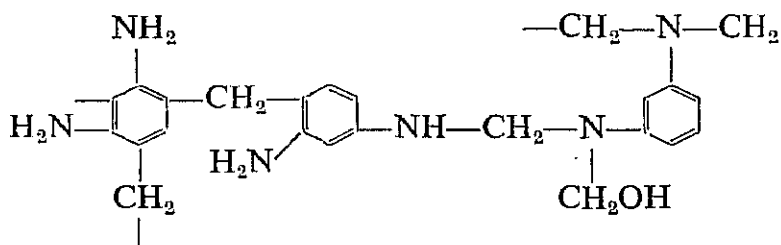
Jeżeli zamiast kwasu salicylowego użyje się 2,4-dwuhydroksybenzoesowego, to niepotrzebny jest już sieciujący dodatek fenolu, gdyż kwas ten ma wolne pozycje o-, o-, p- i może w tych warunkach dawać z formaldehydem polimery usieciowane.

Kationity o mniejszej dysocjacji ruchliwych jonów uzyskuje się również przez podstawienie grupy jonoczynnej w bocznym alifatycznym łańcuchu pierścienia aromatycznego. Tak np. w reakcji fenolanu sodowego z siarczynem sodowym i formaldehydem powstaje kationit z grupami metylenosulfonowymi



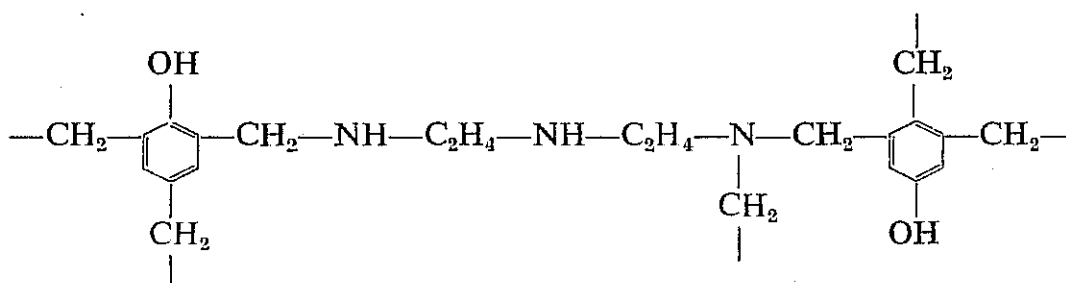
Wprowadzenie grup karboksylowych lub fosfoniowych do łańcucha bocznego jest również możliwe przez odpowiednie reakcje aromatycznych i alifatycznych chloropochodnych z grupą hydroksylową fenolu i następnie usieciowanie formaldehydem.

Jeszcze prostsze w syntezie były polikondensacyjne anionity, z których najwcześniej otrzymano produkty reakcji m-fenylonodwuaminy z formaldehydem zawierające w swej budowie, jak widać pierwszo-, drugo-, i trzeciorzędowe grupy aminowe, a więc układy średnio- i słabozasadowe.



W podobnych reakcjach używano szeregu amin aromatycznych uzyskując najróżnorodniejsze produkty o własnościach anionoczynnych. Podniesienie mocy tego typu anionitów jest możliwe przez alkilowanie niskorzędowych grup aminowych.

Nieco słabiej reaktywne, ale odznaczające się silniejszą zasadowością grup anionoczynnych, są produkty wywodzące się z poliamin alifatycznych, takich jak np. czteroetylenopięćcioamina lub dwuetylenotrójamina, dające z fenolem i formaldehydem żywice. Jedną z możliwych struktur przedstawia wzór



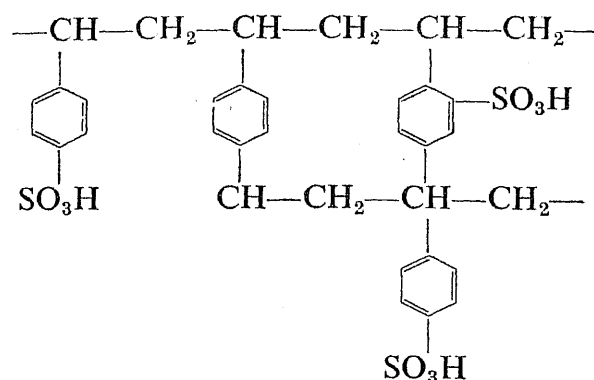
Wykorzystywana jest również reaktywność poliamin z epichlorohydryną gliceryny, soli fosfonowych i sulfonowych z formaldehydem w obecności co najmniej jednej pochodnej fenolowej.

Choć większość prezentowanych jonitów polikondensacyjnych przeszła przez stadium produkcji wielkoprzemysłowej, są one bądź to już nie produkowane, bądź zastępowane przez produkty polimeryzacyjne.

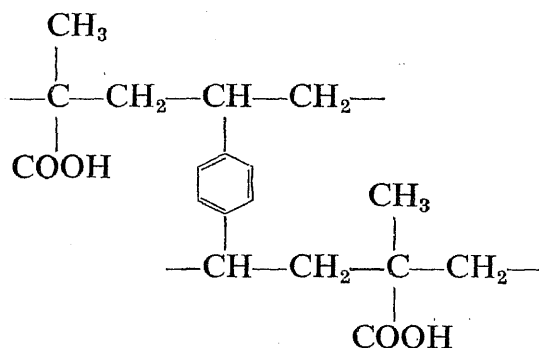
Ponad 90% całej światowej produkcji przemysłowej wymiennicy jonowych opiera się dziś na reaktywności grupy winylowej w reakcjach kopolimeryzacji różnych związków pierścieniowych i łańcuchowych. Najczęściej stosowanym substratem dwufunkcyjnym jest styren (winylobenzen), a usieciowującym czynnikiem czterofunkcyjnym dwuwinylobenzen.

Bezpośrednia reakcja tych dwóch substratów, przy różnych wzajemnych stosunkach molarowych, daje całą gamę kopolimerów szkieletowych podatnych na następcze wprowadzenie grup kationo-względnie anionoczynnych. W efekcie w zależności od stopnia usieciowania szkieletu i ilości wprowadzanych grup jonoczynnych otrzymuje się kopolimery o najróżniejszych cechach dostosowanych do warunków pracy w środowisku wodnym lub niewodnym, w obecności różnych składników roztworu.

Budowę silnie zasadowego anionitu z czwartorzędowymi grupami amoniowymi już prezentowano. Analogiczny sulfonowy kationit silnie kwaśny ma budowę następującą.



Jest to najczęściej stosowany sposób osiągania wielkocząsteczkowych struktur na drodze polimeryzacyjnej, ale znana i stosowana jest również metoda wychodzenia od monomerów zawierających już wymagane grupy jonocenne i poddawania ich kopolimeryzacji z czynnikiem sieciującym. Można na przykład do syntezy kationitu silnie kwaśnego użyć kwasu p-winylosulfonowego, sieciując go DWB, lub do produkcji średniokwaśnego kationitu karboksylowego zastosować kwas akrylowy albo metakrylowy, również sieciowany DWB



Wprowadzenie grup funkcyjnych do uformowanego już szkieletu polimerycznego może przebiegać z różną trudnością, w reakcji jedno- lub wielostopniowej. Bardzo prosto wprowadza się np. grupy sulfonowe przez traktowanie stężonym kwasem siarkowym lub chlorosulfonowym. Natomiast wprowadzenie dowolnej grupy aminowej lub innych układów anionocennych wymaga uprzedniej chlorometylacji i następczej addycji wprowadzonego układu jonocennego.

Zupełnie odrębną technikę stosuje się w celu uzyskania amfoterycznych wymienniczy jonowych zawierających oba rodzaje grup jonocennych — kationocenne i anionocenne — w jednej cząsteczce. W najczęściej stosowanej metodzie preparatywnej zwanej „wąż w klatce” nie ma się właściwie do czynienia z jednorodną w sensie budowy chemicznej cząsteczką. Wymienniczy powstaje przez uwięzienie polimeru liniowego (wąż) o grupach jonocennych przeciwnych do tych, które przyłączone są do szkieletu pierwotnego kopolimeru usieciowanego (klatka). Jeżeli na przykład wykona się sorpcję kwasu akrylowego na silnym standardowym anionicie i następnie przeprowadzi polimeryzację tego kwasu, to nastąpi unieruchomienie cząstek liniowego polimeru w sieci szkieletu anionitu i otrzymany wymienniczy będzie miał oba rodzaje grup jonocennych.

Oba rodzaje grup jonocennych można również wbudować do polimeru zarówno na drodze syntezy z monomerów o odpowiednich grupach, jak też w wyniku następczego wprowadzenia, ale obie te techniki są preparatywnie bardzo żmudne, drogie

i nie dają w pełni reproduktywnych wyników, nie nadając się właściwie do produkcji wielkoprzemysłowej.

Przedstawione metody syntezy wymienniczy jonowych są wyborem przykładów najbardziej reprezentatywnych dla: typu prowadzonych reakcji, znaczenia w rozwoju technik preparatywnych, a zwłaszcza powszechności produkcji i zastosowania określonego typu i rodzaju jonitu.

Wszystkie wymienione polimery w swej pierwotnej postaci były syntetyzowane jako tzw. kopolimery żelowe, zwane też żywicami, których własności transportowe, wynikające z podatności na procesy dyfuzji wewnątrzziarnowej, uzależnione były od wielkości pozornych porów polimerycznego szkieletu, powstających między łańcuchami polimeru i wiązaniami sieciującymi.

Ta żelowa porowatość pozorna jest więc bezpośrednią funkcją stopnia usieciowania kopolimeru i ilości wprowadzonych hydrofilnych grup jonoczynnych, które to dwa czynniki łącznie kontrolują stopień pęcznienia wymiennicza jonowego, a więc wpływają na wielkość porów i szybkość poruszania się w nich składników roztworu.

W istocie mikroporowatość jest zjawiskiem przemijającym, zanikającym przy niepraktykowanym w warunkach rzeczywistych wysuszeniu jonitu i pojawiającym się ponownie przy jego spęcznieniu. Średnica porów pozornych waha się w granicach $2 \div 3$ nm i jest oczywiście zależna od środowiska zewnętrznego, wpływającego na rozmiary pęcznienia. Jest zatem porowatością pozorną i względną.

Z rosnącym do pewnych granic usieciowaniem kopolimeru łączy się z jednej strony podniesienie właściwości wytrzymałościowych z drugiej zaś spadek pęcznienia. Dla zachowania dyfuzyjnych parametrów wymienniczy jonowych, przy wprowadzeniu wysokiego stopnia usieciowania ($X > 16$), konieczne okazało się wytworzenie makroporowatej struktury wewnętrznej ziarna.

W ten sposób powstała nowa, szybko rozwijająca się grupa jonitów makroporowatych o cechach technologicznych dużo lepszych od wymienniczy jonowych opartych na kopolimerach żelowych.

Średnice porów wymienniczy makroporowatych, zazwyczaj większe od 20 nm (a więc dziesięciokrotnie większe od średnicy pozornych porów jonitów żelowych), są dostatecznie duże, aby następowała szybka dyfuzja wewnątrzziarnowa do grup jonoczynnych, bez udziału procesu pęcznienia, z którym wiąże się szereg niedogodności i wad. Celowo wytworzoną makroporowatość jonitów szerokoporowatych można traktować jako rzeczywistą i bezwzględną. W stałej fazie jonitów makroporowatych będzie również istniała mikroporowatość tym stabilniejsza i odgrywająca mniejszą rolę w procesach wymiany jonowej, im usieciowanie kopolimeru będzie wyższe.

Badania porozymetryczne wykazują jeszcze w wielu wypadkach liczącą się liczbę porów o pośrednim zakresie wielkości. Noszą one nazwę porów pośrednich i nie są ani wynikiem struktury wielkocząsteczkowego żelu, ani celowej działalności preparatywnej, lecz chaosu w budowie polimerycznego materiału. Rozrzut wielkości tych porów jest znaczny, ale ich średnice mieszczą się w zakresie między rozmiarami mikroporów i makroporów.

Typ polimerycznego szkieletu oraz grup jonoczynnych, a także szereg istotnych własności standardowych wymienniczy jonowych, przedstawiono w tabelicy 4-1.

Tablica 4-1

Najważniejsze standardowe handlowe wymiennicze jonowe

Nazwa	Producent	Szkielet	Grupy jonoczynne	Typ	Zdolność wymienna val/dm ³
1	2	3	4	5	6
Amberlite	Rohm and Haas				
IR-120	Comp. (USA)	S-DWB/żel	sulfonowe	KS	1,9
IR-122		S-DWB/żel	"	"	2,1
IR-124		S-DWB/żel	"	"	2,2
XE-100		S-DWB/żel	"	"	1,5
IRC-50		MA-DWB/żel	karboksylowe	KK	3,5
IRC-84		Akr/żel	"	"	3,5
200		S-DWB/mpor	sulfonowe	KS	1,75
200 C		S-DWB/mpor	"	"	1,75
IRA-400		S-DWB/żel	TMA	AS	1,4
IRA-402		S-DWB/żel	"	"	1,25
IRA-400 C		S-DWB/żel	"	"	1,4
IRA-401		S-DWB/żel	"	"	1,0
IRA-401 S		S-DWB/żel	"	"	0,8
IRA-410		S-DWB/żel	DMEA	"	1,4
IRA-45		S-DWB/żel	I, II, III, rz. Am	AA	1,9
IRA-68		Akr/żel	III, rz. Am	"	1,6
IRA-900		S-DWB/mpor	TMA	AS	1,0
IRA-904		S-DWB/mpor	"	"	0,7
IRA-910		S-DWB/mpor	DMEA	"	1,1
IRA-911		S-DWB/mpor	"	"	0,9
IRA-93		S-DWB/mpor	III rz. Am	AA	1,4
MB-1		S-DWB/żel	sulf./TMA	KS/AS	0,46
MB-3		S-DWB/żel	sulf./DMEA	KS/AS	0,55
Dowex	Dow Chemical				
	Co. (USA)				
HCR-W		S-DWB/żel	sulfonowe	KS	1,8
HGR-W		S-DWB/żel	"	"	2,0
HGR		S-DWB/żel	"	"	2,2
HCR-S		S-DWB/żel	"	"	1,8
CCR-2		Akr/żel	karboksylowe	KK	4,1
SBR		S-DWB/żel	TMA	AS	1,4
SAR		S-DWB/żel	DMEA	"	1,4
SBR-P		S-DWB/żel	TMA	"	1,2
11		S-DWB/żel	"	"	1,2
WGR		Epoksy/żel	I, II, III rz. Am	AA	1,1—1,6
MSC-1		S-DWB/mpor	sulfonowe	KS	1,7
MSA-1		S-DWB/mpor	TMA	AS	1,0
MWA-1		S-DWB/mpor	"	"	1,1
Duolite	Dia-prosim				
	(Francja)				
C20		S-DWB/żel	sulfonowe	KS	2,1
C25D		S-DWB/żel	"	"	1,6
C26		S-DWB/mpor	"	"	1,9

Tablica 4-1^{cd}.

1	2	3	4	5	6
C261C		S-DWB/mpor	„	„	1,5
C264		S-DWB/žel	„	„	2,6
CC3		Akr/žel	karboksylowe	KK	4,5
C464		Akr/mpor	„	„	3,5
A101D		S-DWB/žel	TMA	AS	1,3
A102D		S-DWB/žel	DMEA	„	1,4
A161		S-DWB/mpor	TMA	„	1,0
A162		S-DWB/mpor	DMEA	„	1,0
A357		Alkil/mpor	III, IV rz. Am	AA	2,0
A368		S-DWB/mpor	III, IV rz. Am	AA	1,6
A308		S-DWB/mpor	„	„	1,8
A6		Fen/žel	III rz. Am	„	1,5
Imac	Imacti nv (Holandia)				
C12		S-DWB/žel	sulfonowe	KS	2,0
C8P		S-DWB/mpor	„	„	1,7
C16P		S-DWB/mpor	„	„	2,1
Z5		Akr/žel	karboksylowe	KK	3,0
S5-40		S-DWB/mpor	TMA	AS	1,0
S5-50		S-DWB/mpor	„	„	1,2
S5-42		S-DWB/mpor	DMEA	„	1,1
A20		S-DWB/mpor	I, II, III rz. Am	AA	1,8
A27		poliam/žel	III i IV rz. Am	AA/AS	2,0
Kästel	Montecatini Edison S.p.A (Wlochy)				
C300		S-DWB/žel	sulfonowe	KS	2,0
C300 AGR		S-DWB/žel	„	„	2,2
C300 P		S-DWB/mpor	„	„	1,9
C300 AGR-P		S-DWB/mpor	„	„	2,1
C100		Akr/žel	karboksylowe	KK	3,5
C101		Akr/žel	„	„	4,0
A100		Epoksy/žel	II i III rz. Am	AA	1,9
A101		S-DWB/mpor	II rz. Am	„	1,3
A500		S-DWB/žel	TMA	AS	1,2
A500P		S-DWB/mpor	„	„	0,9
A300		S-DWB/žel	DMEA	„	1,2
A300P		S-DWB/mpor	„	„	0,9
Lewatit	Bayer (RFN)				
S100		S-DWB/žel	sulfonowe	KS	2,2
S100 LW/FK		S-DWB/žel	„	„	2,0
SP112		S-DWB/mpor	„	„	1,9
Sp120		S-DWB/mpor	„	„	1,4
CA9259 HL		Akr/mpor	„	„	1,7
CNP80		Akr/mpor	karboksylowe	KK	4,5
CNP LF		Akr/mpor	„	„	3,8
CNP LW/BG		Akr/mpor	„	„	3,8
M500		S-DWB/žel	TMA	AS	1,6
M504		S-DWB/žel	„	„	1,3

Tablica 4-1 cd.

1	2	3	4	5	6
M600		S-DWB/żel	DMEA	„	1,6
MP62		S-DWB/mpor	I, II, III rz. Am	AA	1,9
Mp64		S-DWB/mpor	III i IV rz. Am	„	1,5
CA9247 HL		Akr/mpor	„	„	1,4
Orzelith/Permutit	Permutit AG (RFN)				
RS		S-DWB/mpor	sulfonowe	KS	2,0—2,4
RS-120		S-DWB/żel	„	„	2,2—2,5
RSP		S-DWB/mpor	„	„	1,9—2,0
RSP-120		S-DWB/mpor	„	„	2,2—2,4
C-65		Akr/mpor	karboksylowe	KK	4,0—4,2
C-67		Akr/mpor	„	„	2,8—3,3
ESB-26		S-DWB/żel	TMA	AS	0,9—1,2
ESB-274		S-DWB/mpor	„	„	
ES-26		S-DWB/żel	DMEA	„	0,9—1,6
ES-32		S-DWB/mpor	TMA	„	1,4
ESB-32		S-DWB/mpor	TMA	AS	1,5
EM-13		S-DWB/mpor	III rz. Am	AA	1,4—1,6
Varion	Nitrokemia (Węgry)				
KS		S-DWB/żel	sulfonowe	KS	2,2
KSM		S-DWB/żel	„	„	2,2
KC		Akr/żel	karboksylowe	KK	3,8
KCM		Akr/żel	„	„	3,5
KS-P		S-DWB/żel	sulfonowe	KS	3,5
KC		Fen/żel	„	„	2,0—2,2
AD		S-DWB/żel	DMEA	AS	1,3—1,5
AP		S-DWB/żel	pirydyniowe	„	1,3
AT-400		S-DWB/mpor	IV rz. Am	A	1,3
AT-660		S-DWB/mpor	TMA	„	1,4—1,5
ADA		S-DWB/żel	III rz. Am	AA	1,7
AD-P		S-DWB/żel	IV rz. Am	„	1,7
AT-P		S-DWB/żel	„	AS	1,7
ATM		S-DWB/mporV	„	„	1,7
ADM		S-DWB/mpor	„	„	1,7
Wofatit	VEB Wolfen (NRD)				
KPS		S-DWB/żel	sulfonowe	KS	1,8
KP16		S-DWB/żel	„	„	2,1
KS10		S-DWB/mpor	„	„	1,5
CA20		Akr/mpor	karboksylowe	KK	3,3
CP		Akr/żel	„	„	3,5
SBW		S-DWB/żel	TMA	AS	0,5
SBK		S-DWB/żel	DMEA	„	0,9
AD41		S-DWB/mpor	III rz. Am	AA	1,1
KPS-DS		S-DWB/żel	sulfonowe	KS	1,0—1,2
CA20DS		Akr/mpor	karboksylowe	KK	1,6
SBK-DS		S-DWB/żel	DMEA	AS	0,8
AD41DS		S-DWB/mpor	III rz. Am	AA	0,9—1,0

Tablica 4-1 cd.

1	2	3	4	5	6	
KPS-MB	Permutit Co. Ltd. (Wielka Brytania)	S-DWB/żel	sulfonowe	KS	1,8	
SBW-MB		S-DWB/żel	TMA	AS	0,9	
Zerolit						
225		S-DWB/żel	sulfonowe	KS	2,0	
325		S-DWB/żel	„	„	2,2	
525		S-DWB/żel	„	„	2,0	
625		S-DWB/mpor	„	„	1,9	
725		S-DWB/żel	„	„	1,7	
236		Akr/żel	karboksylowe	KK	4,1	
FF		S-DWB/ipor	TMA	AS	1,2	
FF (ip) C		S-DWB/ipor	„	„	1,2	
FS (ip)		S-DWB/ipor	„	„	1,2	
N (ip)		S-DWB/ipor	DMEA	„	1,2	
P (ip)		S-DWB/ipor	„	„	1,2	
H (ip)		S-DWB/ipor	III i IV rz. Am	AA	1,2	
MPF		S-DWB/ipor	TMA	AS	1,2	
MPH		S-DWB/mpor	III i IV rz. Am	AA	1,4	
S-DWB		kopolimer styren-dwuwinylobenzen				
Akr		kopolimer akrylowy				
Fen	żywica fenolowo-formaldehydowa					
Epoksy	żywica epoksydowa					
Żel	struktura żelowa					
mpor	struktura makroporowata					
ipor	struktura izoporowata					
TMA	grupy trójmetyloaminowe					
DMEA	grupy dwumetyloetanolaminowe					
rz. Am	grupy aminowe określonej rzędowości					
KS	silnie kwaśny kationit					
KK	słabo kwaśny kationit					
AS	silnie zasadowy anionit					
AA	słabo zasadowy anionit					

4.4. Jakościowy i ilościowy opis zjawisk towarzyszących procesowi wymiany jonowej

Prostota podstawowej reakcji chemicznej zachodzącej w procesie wymiany jonowej, według zasad prawa działania mas, stoi w sprzeczności z bardzo skomplikowanym charakterem polimerycznego szkieletu, który limituje kinetykę procesu, opartą na fizykochemicznych — głównie elektrochemicznych — zjawiskach przenoszenia jonów i rozpuszczalnika, jak też szereg parametrów ruchowych o pierwszoplanowym znaczeniu dla technologicznej przydatności wymienniczy jonowych w operacjach sorpcyjnych i separacyjnych.

Problemy te skupiają od dawna uwagę badaczy i praktyków, stąd można znaleźć różnorodne podejście do wyjaśnienia ujawnionych zjawisk oraz różny stopień zaawansowania ich matematycznego opisu [39], [45], [50], [65].

4.4.1. Wymiana jonowa jako proces równowagowy

Aby precyzyjnie omawiać zjawiska z udziałem cząstek wymienniczy jonowych, nie wystarczy przedstawiona już skrótowa definicja mówiąca o związku polimerycznego szkieletu z grupami jonoczynnymi. Konieczne jest możliwie precyzyjne rozpoznanie struktury wewnętrznej jonitów i matematyczne opisanie zjawisk związanych z własnościami tej struktury.

Przy znacznie mniej skomplikowanych zadaniach badawczych, których obiektem są związki monomeryczne, operuje się uproszczonymi modelami, stąd całkowicie zrozumiałe jest, że w pierwszym rzędzie poszukiwano modelowych interpretacji zjawisk związanych ze strukturą wymienniczy jonowych.

Po wielu bardzo niedoskonałych próbach interpretacyjnych pierwszy model, który w dobry sposób uwzględniał poznane już własności jonitów, przedstawił w roku 1948 *Gregor*.

W rozważaniach tych szkielet wymiennicza jonowego przedstawia sieć złożoną z elastycznych sprężyn, które zostają napięte z chwilą pęcznienia wymiennicza i wywierają ciśnienie na ciecz zawartą w porach polimerycznego szkieletu. Powstałe ciśnienie pęcznienia jest powodem dalszego pęcznienia, sorpcji i ustalania się równowag wymiany jonowej.

Istotnym elementem, który różni koncepcję *Gregora* od jego poprzedników i niektórych późniejszych interpretacji, jest rozpatrywanie otoczek solwatacyjnych jako nieodłącznych części jonów, a nie jako części rozpuszczalnika. Model ten jest daleko idącym uproszczeniem i tłumacząc na przykład dość dobrze układy, w których zjawisko ciśnienia pęcznienia nie jest zaburzone przez inne efekty, nie tłumaczy już tych wszystkich wypadków, kiedy zachodzi jakakolwiek sorpcja preferencyjna jonów w układzie wielojonowym, nie uwzględnia sił elektrostatycznych oddziaływania między składnikami w strefie reakcji i ma zbyt makroskopowy charakter nie traktując jonów jako samodzielne cząstki.

Bardziej zaawansowany model struktury jonitu przedstawił *Katchalsky*. Model ten różni się od „mechanicznego” modelu *Gregora* przede wszystkim zejściem do poziomu molekularnego. Elastyczność szkieletu jest w tej interpretacji wynikiem wzrostu entropii, towarzyszącego zwijaniu się segmentów polimeru, z których każdy zawiera jedną grupę jonoczynną. Struktura zwojowa jest termodynamicznie bardziej prawdopodobna w porównaniu z proponowaną przez *Gregora* strukturą napiętą i może powstawać różnymi sposobami.

Model *Katchalskyego* uwzględnia oddziaływanie elektrostatyczne, zwłaszcza między sąsiadującymi grupami jonoczynnymi, widząc w tym zjawisku przyczynę napięcia szkieletu polimeru.

Oba przedstawione modele i wiele pochodnych od nich, a także zupełnie innych

koncepcji wychodziło przede wszystkim z obserwacji zjawisk pęcznieniowych, które odgrywają zasadniczą rolę dla niskousieciowanych wymiennaczy typu żelowego. Choć przy stosowanych dziś silnie usieciowanych jonitach makroporowatych zjawiska pęcznieniowe nie odgrywają już tak dominującej roli, nie sposób pominąć ich przedstawienia w jakimkolwiek rozważaniu traktującym o procesach wymiany jonowej.

4.4.1.1. Pęcznienie. W strukturze wymiennacza jonowego uczestniczą dwie części, zasadniczo różne pod względem charakteru polarnego, mianowicie organiczna, zazwyczaj silnie niepolarna część polimeryczna, i druga część w postaci silnie polarnych grup jonoczynnych.

Z takiego układu wynika powinowactwo polimerycznego szkieletu do niepolarnych rozpuszczalników organicznych i całkowity brak powinowactwa do rozpuszczalników polarnych, stopniowo ustępujący w miarę wprowadzania do szkieletu jonoczynnych grup polarnych.

W tej sytuacji polimer liniowy o dostatecznie dużej ilości grup jonoczynnych staje się całkowicie rozpuszczalny w środowisku polarnego rozpuszczalnika, jakim jest woda.

W niniejszych rozważaniach należy pominąć roztwory niewodne i roztwory mieszane polarno-apolarne, gdyż są one bardzo rzadko produktami ściekowymi, a ich omówienie znacznie skomplikowałoby i tak już złożony obraz.

Choć omawiany polimer liniowy pozostaje w dalszym ciągu polielektrolitem zdolnym do wymiany jonowej w układzie fazowym ciecz-ciecz, to nie odpowiada on zasadniczym postulatom technologicznym wymagającym od wymiennacza jonowego postaci stałej, która dałaby się ująć w złożone stacjonarne lub ruchome.

Stąd znany już proces sieciowania polimerów liniowych doprowadza do struktury, która przy obecności polarnych grup jonoczynnych odznacza się pewnym powinowactwem do wody, doprowadzającym co najwyżej do pęcznienia tym większego, im większa jest zawartość grup jonoczynnych i im mniejszy jest stopień usieciowania polimerycznego szkieletu.

Cząstki wody dążąc do hydrofilnych grup jonoczynnych rozsuwają łańcuchy polimerów na tyle, na ile pozwalają na to poprzeczne wiązania usieciowujące.

Tak więc równowaga pęcznienia jest kompromisem między przeciwnie skierowanymi siłami — tendencją centrów polarnych do tworzenia otoczki solwatacyjnej (w przypadku roztworów wodnych hydratacyjnej) a dążnością polimerycznej matrycy do powrotu cząstki do termodynamicznie optymalnej pozycji zwartej. Przedstawiona sytuacja jest zasadniczo zgodna z każdym z opisanych modeli i da się interpretować przy użyciu zarówno modelu mechanicznego, jak cząsteczkowego czy też działających sił elektrostatycznych, a tylko w różny sposób wyjaśniane są tendencje solwatacyjne trwałych centrów polarnych i ruchliwych jonów, proces „samorozeźnięcia się” wewnętrznej struktury jonitu przez cząstki rozpuszczalnika oraz charakter oddziaływań elektrostatycznych.

W miarę postępu procesu pęcznienia maleją wszystkie siły oddziaływania: hydratacyjnego, ciśnienia osmotycznego wewnątrz wymiennacza i odpychania elektrostatycznego między jednoimiennymi grupami centrów aktywnych.

Na podstawie rozważań teoretycznych potwierdzonych eksperymentalnie można ustalić szereg parametrów wewnętrznych i zewnętrznych decydujących o rozmiarach procesu pęcznienia wymiennicza jonowego:

- pojemność jonowymienna,
- stopień hydratacji grup jonoczynnych,
- stopień hydratacji przeciwjonów,
- wartościowość przeciwjonów,
- stopień dysocjacji grup jonoczynnych,
- stężenie roztworu zewnętrznego.

Pęcznienie będzie tym większe, im większa będzie pojemność jonitu oraz hydratacja grup jonoczynnych i przeciwjonów, a także łatwość odszczepienia ruchliwych jonów od grup jonoczynnych, czyli wyższy stopień dysocjacji. Niska wartościowość przeciwjonów i małe stężenie roztworu otaczającego jonit będą również sprzyjały procesowi pęcznienia.

Z punktu widzenia ustalania się równowag pęcznienia istotna jest postać, w jakiej woda znajduje się we wnętrzu jonitu. Oprócz wody związanej hydratacyjnie z grupami jonoczynnymi lub transportowanymi jonami, pewna część wody znajduje się w porach jonitu w postaci niezwiązanej. Jeżeli nie wypełnia ona całkowicie przestrzeni wewnątrzcząsteczkowej, to w wolnej objętości porów może gromadzić się para wodna.

Przy niskiej wilgotności względnej wewnątrz jonitu praktycznie cała woda wiązana jest hydratacyjnie i jej zawartość nie zależy od usieciowania, lecz jedynie od możliwości koordynacyjnych jonogennych grup hydrofilnych. Przy wzroście wilgotności względnej przestrzeń wewnętrzną zajmuje dodatkowo woda niezwiązana i właśnie jej zawartość jest uzależniona od ciśnienia pęcznienia, a więc pośrednio od stopnia usieciowania polimeru.

Ciśnienie pęcznienia (Π) jest więc w każdym ujęciu istotną wielkością i należy je zdefiniować jako różnicę ciśnienia cieczy w porach wymiennicza jonowego (\bar{P}) i w otaczającym jonit roztworze (P):

$$\Pi = \bar{P} - P \quad [4-4]$$

Dla wymiennicza znajdującego się w równowadze z czystym rozpuszczalnikiem ciśnienie pęcznienia będzie równe:

$$\Pi = - \frac{RT \ln \bar{a}_w}{V_w} \quad [4-5]$$

gdzie: \bar{a}_w — aktywność rozpuszczalnika (wody) w wymienniczu,

V_w — ułamek molowy objętości rozpuszczalnika,

R — stała gazowa,

T — temperatura, K.

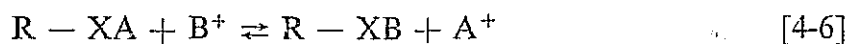
4.4.1.2. Sorpcja. Zjawisko sorpcji zachodzi wtedy, gdy w roztworze kontaktującym się z wymienniczem jonowym znajdują się cząstki substancji rozpuszczonej, podatne na przyłączenie do jonitu. Jest to zjawisko w istocie swej odwracalne, nawet dla niektórych przypadków w warunkach mycia jonitu samym rozpuszczalnikiem.

Mechanizm i istota procesu sorpcji zależne są od charakteru cząstek substancji rozpuszczonej. O ile sorpcja cząstek słabych elektrolitów i nieelektrolitów na wymiennicach jonowych przebiega podobnie do analogicznego procesu przy użyciu sorbentów niejonowych, to sorpcja silnych elektrolitów jest związana głównie z siłami elektrostatycznymi pochodzącymi od jonogennych centrów aktywnych i ich przeciwjonów znajdujących się w przestrzeni jonitu. A więc dla silnych elektrolitów zachodzi jonosorpcja, czyli wymiana jonowa zasadniczo różna od sorpcji fizycznej, a także chemisorpcja (porównaj rozdział 6).

Opis, już nie tylko ilościowy, ale nawet jakościowych zjawisk sorpcji nieelektrolitów na jonitach jest bardzo niedoskonały. Tak więc możliwe będzie jedynie omówienie wpływu sorpcji nieelektrolitów na równoczesną wymianę jonową elektrolitów.

Charakterystykę procesów sorpcyjnych należy jednak bezwzględnie rozpocząć od omówienia równowag charakterystycznych dla sorpcji jonowej silnych elektrolitów.

Jeżeli wymiennicz jonowy zawierający ruchliwe przeciwjony A silnego elektrolitu przyłączone do grup jonoczynnych znajdzie się w roztworze zawierającym ruchliwe przeciwjony B równie silnego elektrolitu, to rozpocznie się proces wymiany jonów A i B do momentu ustalenia się równowagi wynikającej ze stężeń obu ruchliwych przeciwjonów w reagujących fazach, a więc część jonitu przejdzie w postać, w której przyłączone będą jony B. Jeżeli wymiennicz będzie kationitem, a przeciwjony kationami, to reakcja będzie przebiegała wg równania:



Przesunięcie reakcji całkowicie w jedną stronę jest możliwe tylko przy znacznym nadmiarze jednego z występujących przeciwjonów. Analogiczna reakcja zajdzie z udziałem anionitu i ruchliwych anionów Y^- i Z^- .

Drugą istotną cechą wymiany jonowej z udziałem jonitów jest zachodzenie reakcji między przeciwjonami przyłączonymi do grup jonoczynnych a identycznymi przeciwjonami znajdującymi się w roztworze zewnętrznym. Jeżeli na przykład w roztworze użyje się znaczonego izotopu przeciwjonu przyłączonego do jonitu, to po pewnym czasie ustali się równowaga jonowa między oboma izotopami:



Jeżeli przeciwjony w fazach jonitu i roztworu są identyczne, nieustannie trwający proces wymiany jonowej jest analitycznie nieuchwytny.

Wreszcie ważną właściwością wymiany jonowej jest wzajemne powiązanie przeciwjonów i współjonów, które w fazie jonitu łączą siły elektrostatyczne przyciągania, a w fazie roztworu warunek elektroobojętności układu, więc równoważenia ładunku ruchliwych przeciwjonów przez ładunek ruchliwych współjonów.

Działające siły elektrostatyczne w rozważanym układzie wygodnie jest dyskutować na konkretnym przykładzie; niech więc do tego celu posłuży wymiana kationów.

Jeżeli kationit umieści się w rozcieńczonym roztworze silnego elektrolitu, powstanie początkowa różnica stężeń, gdyż w fazie jonitu będzie przeważało stężenie kationów, w fazie roztworu wystąpi zaś przewaga ruchliwych anionów. Gdyby cząstki znajdujące się w układzie nie niosły ładunku elektrycznego, nastąpiłoby szybkie dyfuzyjne wy-

równanie stężeń w obu fazach, ale ponieważ cząstki są elektrycznie zdefiniowane, wędrówka kationów do roztworu, a anionów do fazy jonitu, wiąże się z gromadzeniem się dodatniego ładunku w roztworze i ujemnego w jonicie. Takiemu transportowi dyfuzyjnemu towarzyszy więc natychmiast powstanie potencjału międzyfazowego, który nosi nazwę potencjału *Donnana*.

Powstanie potencjału *Donnana* jest powodem zawracania kationów do ujemnie naładowanej fazy jonitu, a ruchliwych współjonów — anionów — na powrót do dodatnio naładowanej fazy roztworu. Ustala się równowaga między oboma tendencjami z jednej strony do wyrównania stężeń, z drugiej do wyrównania potencjału.

Ponieważ siły pola elektrycznego dostatecznie szybko likwidują transport dyfuzyjny jonów, utrzymuje się przewaga przeciwjonów w fazie wymiennicza i współjonów w fazie roztworu. Dotyczy to oczywiście wymiany anionów w tym samym stopniu, co omówionej wymiany kationów, z tym że potencjał *Donnana* przybiera dla anionitów przeciwny znak niż dla kationitów.

Potencjał *Donnana* jest właściwie istotą całego praktycznego zastosowania wymienniczy jonowych jako sorbento-jonitów, gdyż wypycha współjony z fazy jonitu, izolując je od sorbowanych przeciwjonów. Zrozumienie tego zjawiska ma fundamentalne znaczenie dla właściwego pojmowania procesów wymiany jonowej oraz procesów membranowych z udziałem membran jonowymiennych (porównaj rozdział 5).

Potencjał *Donnana* będący różnicą potencjałów elektrycznych w fazie jonitu ($\bar{\psi}$) i w fazie zewnętrznego roztworu (ψ) można przedstawić w najprostszej postaci jako

$$E_{don} = \bar{\psi} - \psi = \frac{1}{z_i F} \left(RT \ln \frac{a_i}{\bar{a}_i} - II V_i \right) \quad [4-8]$$

gdzie: z_i — wartościowość elektrochemiczna składnika i ,
 F — stała *Faradaya*,
 a_i i \bar{a}_i — aktywność składnika i odpowiednio w fazie roztworu i w fazie jonitu,
 V_i — ułamek molowy objętości rozpuszczalnika i ,
 II — ciśnienie pęcznienia.

Jeżeli sorpcji podlega przeciwjon A, składnik silnego elektrolitu AY, dysocjującego na n_A moli jonów A i n_Y moli jonów Y, to

$$z_A \cdot n_A = -z_Y \cdot n_Y \quad [4-9]$$

a objętościowy ułamek molowy elektrolitu równy jest

$$V_{AY} = n_A V_A + n_Y V_Y \quad [4-10]$$

Z trzech ostatnich równań uzyskuje się rozwiniętą postać równania [4-5] określającego ciśnienie pęcznienia

$$II = \frac{RT \ln \left[\left(\frac{a_A}{\bar{a}_A} \right)^{n_A} \left(\frac{a_Y}{\bar{a}_Y} \right)^{n_Y} \right]}{V_{AY}} \quad [4-11]$$

Jeżeli iloczyn aktywności kationu i anionu zastąpi się przez średnią aktywność elektrolitu

$$a_Y^n A a_Y^n Y = (a_{\pm}) A Y^n, \quad [4-12]$$

przy czym

$$n \equiv n_A + n_Y \quad [4-13]$$

to otrzyma się najogólniejszą termodynamiczną interpretację równowagi *Donnana*

$$\left(\frac{\bar{a}_{\pm}}{a_{\pm}}\right)^n = \left(\frac{\bar{a}_w}{a_w}\right)^{n_{AY}/n_{\pm}} \quad [4-14]$$

Z praktycznego punktu widzenia bardzo istotny przypadek sorpcji stanowi równoczesna sorpcja silnych elektrolitów z nieelektrolitami. Ponieważ te ostatnie odznaczają się znacznym fizycznym powinowactwem do polimerycznego szkieletu jonitu, to mogą w liczącym się stopniu zaburzać proces wymiany jonowej. Ale w pewnych przypadkach to większe powinowactwo sorpcyjne do cząstek nieelektrolitu może być wykorzystane jako element separacyjny. Znaczny nadmiar elektrolitu może powodować efekt wysalania lub rozpuszczania nieelektrolitu.

W dostatecznie dużych rozcieńczeniach zależność sorpcji elektrolitów od sorpcji nieelektrolitów jest znacznie ograniczona. Preferencyjna sorpcja nieelektrolitów jest tym większa, im silniejsze jest odpychanie cząstek elektrolitu, gdy duże są: pojemność jonitu, jego usieciowanie i wartość współjonów, a małe są stężenia elektrolitu w roztworze zewnętrznym oraz wartościowość przeciwojonów. Tak więc elektrolity o jednowartościowym kationie i dwuwartościowym anionie będą skuteczniej oddzielane od nieelektrolitów za pomocą kationitów, a odwrotnie elektrolity o kationie dwuwartościowym i anionie jednowartościowym będą efektywnie separowane od nieelektrolitów na złożu anionitu.

Preferencyjna sorpcja cząstek nieelektrolitu może być wyrażona przez współczynnik separacji ($\alpha_{N/AY}$)

$$\alpha_{N/AY} = \frac{\bar{m}_N m_Y}{m_N \bar{m}_Y} \quad [4-15]$$

gdzie: m i \bar{m} — molarności odpowiednich składników w fazie roztworu i w fazie membrany.

Natomiast sorpcję obu składników opisują równania: dla cząstek nieelektrolitu

$$\bar{m}_N \bar{\gamma}_N = m_N \gamma_N \quad [4-16]$$

a dla cząstek elektrolitu

$$(|z_Y| \bar{m}_Y + \bar{m}_X)^{n_A} \cdot (|z_Y| \bar{m}_Y)^{n_X} = (|z_Y| m_Y)^n \left(\frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}}\right)^n \quad [4-17]$$

gdzie: γ — współczynniki aktywności odpowiednich składników,

\bar{m}_X — molarność jednowartościowych grup jonoczynnych,

z_Y — wartościowość elektrochemiczna.

Dla małych stężeń elektrolitu, kiedy molarność grup jonoczynnych jonitu znacznie przekracza molarność elektrolitu, współczynnik separacji przybiera postać:

$$\alpha_{N/AY} = \left(\frac{\bar{m}_X}{|z_Y| m_Y}\right)^{n_A/n_X} \cdot \frac{\gamma_N}{\bar{\gamma}_N} \cdot \left(\frac{\bar{\gamma}_{\pm}}{\gamma_{\pm}}\right)^{n/n_X} \quad [4-18]$$

Wymieniacze amfoteryczne, takie jak na przykład prezentowany typ „wąż w klatce”, są bardzo dobrymi sorbentami dla elektrolitów, które sorbują z mieszanych roztworów z nieelektrolitami, przy czym sorpcja ta nie ma charakteru wymiany jonowej.

Jak już powiedziano, słabe polielektrolity sorbowane są przez wymieniacze jonowe głównie na drodze sorpcji fizycznej. Stąd możliwe jest sorbowanie słabych organicznych kwasów zarówno przez kationity w formie wodorowej, jak też anionity, do których przyłączono reszty tych kwasów. Analogicznie słabe zasady mogą być sorbowane tak na anionitach w postaci wodorotlenowej, jak też kationitach przeprowadzonych w czynną formę, zawierającą kation wchodzący w skład sorbowanej zasady.

Ponieważ stopień dysocjacji słabych elektrolitów zależy w dużej mierze od zakresu pH, można przez regulację kwasowości lub zasadowości roztworu przesuwac równowagę sorpcji jonowej z pożytkiem dla procesu rozdziału.

Bardzo ciekawym zjawiskiem z punktu widzenia możliwości separacyjnych jest pozorne przeniesienie aktywności grup jonoczynnych na cząstki substancji sorbowanej. Efekt ten wynika ze stosunkowo trwałego wiązania wielowartościowych przeciwjonów z grupami jonoczynnymi i wtórnej zdolności tych jonów do przyłączania kwasów lub zasad. Aniony fosforanowe na przykład, podstawione w grupach jonowymiennych anionitu, są z nim na tyle trwale związane, że same mogą sorbować kwas fosforowy nie wiążąc jego soli.

4.4.1.3. Równowagi wymiany jonowej. Rozpatrzono już równowagi reakcji wymiany jonowej przy założeniu sorpcyjnego i jonowymiennego charakteru zachodzących procesów. Równowagi wymiany jonowej mogą być równie precyzyjnie wyrażane przy użyciu szeregu współczynników, o bezpośredniej lub pośredniej wartości użytkowej, które obowiązują dla warunków izotermicznych.

Jeżeli w roztworze znajduje się szereg przeciwjonów, to ułamek molowy przeciwjonów A w fazie wymieniacza (\bar{v}_A) jest funkcją udziału tego jonu w fazie roztworu (v_A), wyrażonego równaniem:

$$v_A = \frac{z_A m_A}{\sum z_i m_i} \quad [4-19]$$

Uprzywilejowanie przez wymieniacz jonowy jednego z przeciwjonów znajdujących się w roztworze, zdefiniowane jako współczynnik separacji ($\alpha_{A/B}$), wyrażone jest przez równanie:

$$\alpha_{A/B} = \frac{\bar{m}_A m_B}{\bar{m}_B m_A} = \frac{\bar{c}_A c_B}{\bar{c}_B c_A} = \frac{\bar{v}_A v_B}{\bar{v}_B v_A} \quad [4-20]$$

gdzie: c_A , \bar{c}_A — stężenie substancji w fazie roztworu i jonitu.

Jeżeli preferowany jest przeciwjon A, współczynnik separacji przybiera wartości większe od jedności, jeżeli uprzywilejowany jest przeciwjon B, współczynnik ma wartość ułamkową.

Równowaga wymiany jonowej może być również wyrażona przez współczynnik selektywności ($S_{A/B}$) zdefiniowany równaniem

$$S_{A/B} = \frac{\bar{m}_A^{z_B} m_B^{z_A}}{\bar{m}_B^{z_A} m_A^{z_B}} \quad [4-21]$$

przy czym zamiast molarności w równaniu mogą wystąpić stężenia molowe lub udziały molowe.

Wreszcie operuje się także pojęciem współczynnika podziału (K_A) przeciwjonów między fazę wymienniczą a fazę roztworu:

$$K_A = \frac{\bar{m}_A}{m_A} = \frac{\bar{\nu}_A \bar{m}}{\nu_A m} \quad [4-22]$$

gdzie: m — całkowity równoważnik molowy.

4.4.1.4. Selektyność. Z punktu widzenia separacyjnych zastosowań procesu wymiany jonowej, selektyność, czyli wybiórcza sorpcja jednego przeciwjonu w obecności innych przeciwjonów jest cechą niezwykle istotną.

Jednym z najistotniejszych efektów jest wpływ wartościowości przeciwjonu na ustalenie się równowagi procesu wymiany jonowej. Z zasady jonit odznacza się większym powinowactwem do przeciwjonu o wyższej wartościowości. Preferencja przyłączania przeciwjonów wielowartościowych rośnie z rozcieńczeniem roztworu i ze wzrostem pojemności jonowymiennej.

Oba współczynniki użyteczne w określeniu preferencyjności wymiany jonowej (porównaj równania [4-20] i [4-21] są również powiązane między sobą zależnością:

$$(\alpha_{A/B})^{|z_A|} = S_{A/B} \left(\frac{\bar{m}_A}{m_A} \right)^{|z_A| - |z_B|} \quad [4-23]$$

Preferencyjna sorpcja przeciwjonu o większej wartościowości nie jest jednak jednoznaczna z selektynością, nawet jeżeli pozorny współczynnik selektyności przyjmie idealną wartość jedności. Tego typu wybiórcza sorpcja ma charakter elektroselectywności jako wynik elektrostatycznego powinowactwa jonitu do wielowartościowego przeciwjonu.

Istnieje również bezpośredni związek selektyności z hydratacją i ciśnieniem pęcznienia. Większe i bardziej zhydratyzowane jony wywołują większe pęcznienie szkieletu i jego kontrakcję polegającą na wymianie większych przeciwjonów na mniejsze lub słabiej hydratyzowane.

Ze wzrostem rozcieńczenia roztworu, spadkiem udziału małych jonów i wzrostem stopnia usieciowania wymienniczą rośnie ciśnienie pęcznienia, a wraz z nim wzrasta selektyność. Oczywiście selektyność wzrośnie również ze wzrostem różnicy udziałów objętościowych konkurencyjnych przeciwjonów.

Wychodząc z równania [4-8] i rozwijając je dla dwóch konkurujących przeciwjonów A i B otrzyma się postać:

$$RT \ln \left[\left(\frac{\bar{a}_A}{a_A} \right)^{z_B} \left(\frac{a_B}{\bar{a}_B} \right)^{z_A} \right] = \Pi (z_A V_B - z_B V_A) \quad [4-24]$$

z której po podstawieniu współczynników aktywności zamiast aktywności oraz po uwzględnieniu równania [4-21] otrzyma się ostateczne równanie współczynnika selektyności:

$$\ln S_{A/B} = \ln \frac{\bar{\gamma}_B^{-|z_A|}}{\bar{\gamma}_A^{-|z_B|}} + \ln \frac{\gamma_A^{|z_B|}}{\gamma_B^{|z_A|}} + \frac{\Pi}{RT} (|z_A| V_B - |z_B| V_A) \quad [4-25]$$

w którym ułamki współczynników aktywności są termodynamicznie zdefiniowane, a ułamki objętości molowych jonów mogą być wyrażone przez ułamki objętości molowych elektrolitów AY i BY za pomocą równania:

$$z_A V_B - z_B V_A = \frac{z_A}{n_B} V_{BY} - \frac{z_B}{n_A} V_{AY} \quad [4-26]$$

Z selektywnym rozdziałem wiąże się jeszcze szereg dalszych zjawisk, takich jak tworzenie par jonów, wpływ polifunkcyjności grup jonoczynnych na proces wymiany jonowej w ogólności, a rozdział selektywny w szczególności, wpływ niejednorodności polimerycznego szkieletu wymiennicza na własności jonowymienne czy ustalenie się równowag wymiany jonowej w obecności czynników kompleksotwórczych, jednak ich omówienie nie mieściłoby się w ramach niniejszej monografii.

Rekapitulując istotną cechę wymienniczy jonowych, jaką jest sorpcja preferencyjna czy selektywna wymiana jonowa, można wymienić własności przeciwjonów wyróżniane przez wymienniczy jonowy:

- wielowartościowość elektrochemiczna,
- mała objętość zhydratyzowanych jonów, powodująca jak najmniejsze pęcznienie,
- wyróżniające się powinowactwo do grup jonoczynnych lub do polimerowego szkieletu,
- duża podatność na polaryzację,
- mniejszy udział w tworzeniu kompleksów ze współjonami.

Selektywność jonitu rośnie ze wzrostem stopnia usieciowania i spadkiem stężenia roztworu oraz temperatury.

Jeszcze jedno zjawisko niezbyt charakterystyczne dla wymienniczy jonowych, ale odznaczające się walorami technicznymi w procesach separacyjnych, należy omówić w tym miejscu.

Podano jako regułę, że duże przeciwjony są w stanie zastępować w grupach jonoczynnych wymienniczy jony mniejsze. Istnieją tu jednak istotne ograniczenia wynikające z przeszkód sterycznych. Duże jony organiczne i nieorganiczne jony w postaci kompleksów nie są w stanie wpenetrować do wnętrza polimerycznego szkieletu, aby wymienić jony mniejsze znajdujące się w centrach aktywnych. Zjawisko nosi nazwę odsiewania, które w tym przypadku odbywa się na poziomie jonowym.

Będzie ono jeszcze w dalszych rozdziałach przedstawione w wersji odsiewania na poziomie cząsteczkowym, a więc bardzo zbliżonym. Oczywiście, selektywność takiego rozdziału rośnie również ze spadkiem pęcznienia, a więc ze wzrostem usieciowania polimerycznego szkieletu wymiennicza.

4.4.2. Kinetyka wymiany jonowej

Tak jak we wszystkich rozważaniach kinetycznych również w przypadku wymiany jonowej zagadnienie sprowadza się przede wszystkim do ustalenia mechanizmu reakcji, jej stadiów, ich szybkości i określenia stadium najwolniejszego, decydującego o szybkości całego procesu.

O ile mechanizm procesu wymiany jonowej jest już dostatecznie jasny na podstawie rozważań równowag, to opis matematyczny kinetyki tego procesu jest dużo słabiej zaawansowany niż analogiczne wywody dotyczące równowag reakcji.

Problemy kinetyczne mogą być rozpatrywane w mikroskali pojedynczego ziarna (perełki) jonitu lub makroskali złoża. W tym miejscu zostaną omówione jedynie kinetyczne aspekty związane ze wzajemnymi stosunkami transportowymi jonów w stałej fazie wymiennicza i ciekłej fazie roztworu na zewnątrz fazy jonitu.

Dla modelowego uproszczenia obiektem rozważań będzie regularnie kulista perełka wymiennicza jonowego w formie przyłączonych przeciwjonów A, umieszczona w doskonale mieszanym roztworze elektrolitu BY, kiedy to w stanie równowagi jony A dyfundują do fazy roztworu i zastępowane są w fazie jonitu przez jony B. Jest to czysty przypadek dyfuzji wymiennej, czyli interdyfuzji przeciwjonów, w tym przypadku jednoznaczny z wymianą jonową.

Zasadniczymi elementami modelu jest stechiometryczny charakter reakcji wymiany jonowej, zachowanie warunku elektroneutralności w obu fazach kontrolowanego przez siły donnanowskie i pomijanie wpływu współjonów na szybkość procesu.

Warunek stechiometrii reakcji wymiany jonowej wymaga równoważnego molowo przepływu obu wymienianych przeciwjonów. Ponieważ wielkości przeciwjonów, a co za tym idzie ich ruchliwości, są niejednokrotnie bardzo różne, jon ruchliwszy będzie się starał dyfundować z większą szybkością. Jednak każdemu nadmiarowi jonu towarzyszy oczywiście nadmiar przenoszonego przez niego ładunku elektrycznego, który jest powodem powstawania potencjału dyfuzyjnego, hamującego jon szybszy i przyspieszającego poruszanie się jonu wolniejszego, co doprowadza do wyrównania przepływów.

Tak więc przepływy dwóch przeciwjonów są sprzężone elektrycznie w identyczny sposób, jak sprzężone są przepływy kationu i anionu elektrolitu dyfundującego w roztworze.

Kolejne stadia interdyfuzyjnego transportu przeciwjonów można rozpatrywać od strony roztworu zewnętrznego lub od wnętrza ziarna jonitu. Będą to:

- dyfuzja wymienna przeciwjonów w roztworze zewnętrznym,
- dyfuzja wymienna przeciwjonów w warstewce granicznej,
- dyfuzja wymienna przeciwjonów w fazie jonitu,
- reakcja chemiczna wymiany jonowej w grupach jonoczynnych.

O kinetyce całego procesu będzie, jak już powiedziano, decydowała szybkość stadium najwolniejszego. Z rozważań można zatem wykluczyć stadia skrajne: interdyfuzję w roztworze i reakcję wymiany jonowej w grupach jonoczynnych, które to procesy są z reguły znacznie szybsze od transportu dyfuzyjnego w fazie jonitu czy w warstewce międzyfazowej, i ograniczyć analizę do dwóch stadiów pośrednich.

Dyfuzja w warstewce granicznej jest tym szybsza, im mniejszy jest gradient stężeń w tej warstewce w porównaniu z gradientem stężeń w ziarnie jonitu. Przy dostatecznie turbulentnym przepływie roztworu wokół ziarna grubość warstewki granicznej jest minimalna, zatem niewielki jest gradient stężeń i stadium decydującym o kinetyce procesu jest dużo wolniejsza dyfuzja w ziarnie jonitu, w którym zawsze istnieje znaczny gradient stężeń.

Dyfuzja w warstewce granicznej może być stadium odpowiedzialnym za kinetykę całego procesu wymiany jonowej tylko w wyjątkowych okolicznościach, kiedy to przy dużej pojemności jonowymiennej, małym usieciowaniu i małej średnicy ziarna jonitu, w rozcieńczonym roztworze zachodzi bardzo powolny ruch, sprzyjający tworzeniu się grubej warstewki granicznej o znacznym gradiencie stężeń. Efekt ten pogłębiany jest przy preferencyjnej sorpcji przeciwjonów z roztworu w stosunku do jonów związanych z wymienniczem.

Traktując ziarno jonitu jako ciągłą fazę polimeryczną analogiczną do polimerycznej fazy membrany, zwłaszcza membrany jonowymiennej, opis transportu dyfuzyjnego w szeregu jego odmian, który jest szczegółowo interpretowany matematycznie i omówiony w rozdziale 5 (traktującym o procesach membranowych), będzie z pewnymi uproszczeniami adekwatny do potrzeb interpretacyjnych kinetyki procesu wymiany jonowej.

Z separacyjnego punktu widzenia interesująca jest kinetyka wymiany jonowej w układzie, w którym znajdują się więcej niż dwa przeciwjony. Stan taki występuje bardzo często w gospodarce ściekowej i sorpcja preferencyjna jest niejednokrotnie podstawowym warunkiem ekonomicznego rozwiązania zagadnienia.

Względne szybkości wymiany jonowej różnych przeciwjonów zależą głównie od powinowactwa poszczególnych jonów do wymiennicza i ich względnej ruchliwości. Przeciwjon wyróżniany przez wymiennicz lub bardziej ruchliwy jest wychwytywany z roztworu z większą szybkością. Równocześnie jony o większym powinowactwie do jonitu i mniejszej ruchliwości są wolniej odszczepiane z wymiennicza. Ponieważ nakładają się tu dwie cechy kilku przeciwjonów, obraz jest dość zagmatwany i nie doczekał się jeszcze jednoznacznej interpretacji matematycznej.

W praktyce badania układów wieloskładnikowych sprowadzają się do eksperymentalnego wyznaczenia preferencji przez pomiar współczynników separacji, współczynników selektywności czy współczynników podziału oraz określania kinetyki konkurujących ze sobą reakcji.

4.4.3. Elektrochemiczne właściwości wymienniczy jonowych

Wymiennicz jonowy może być modelowo traktowany jako stężony elektrolit (zaliczany jest do grupy polielektrolitów stałych), w którym jedna z cząstek jonowych, mianowicie grupa jonoczynna, jest trwale unieruchomiona, natomiast druga cząstka jonowa, przeciwjon, jest ruchliwa. Cząstki te łączy partnerstwo przeciwnego ładunku elektrycznego, dzięki któremu są przyciągane.

Jeżeli ma się do czynienia z cząstkami jonowymi, to będą się one odznaczały wszystkimi cechami charakterystycznymi dla cząstek naładowanych. Ponieważ jednak są to dwa zasadniczo różne pod względem ruchliwości rodzaje cząstek, będą one miały również cechy indywidualne zależne i niezależne od cech partnera.

Podstawową cechą wszystkich cząstek elektrycznie zdefiniowanych jest przewodnictwo elektryczne. Przewodnictwo właściwe jest, jak wiadomo, określone przez stężenie i ruchliwość cząstek naładowanych — elektronów lub jonów. W przypadku wy-

mieniaczy jonowych ma się do czynienia z jonowym transportem ładunku elektrycznego, a przewodnictwo właściwe jest tym wyższe, im:

- większe jest stężenie grup jonoczynnych w jonicie,
- mniejsze jest usieciowanie jonitu,
- mniejsze są wymiary i niższa wartościowość przeciwjonów,
- większe jest stężenie roztworu znajdującego się w równowadze z jonitem,
- wyższa jest temperatura procesu.

Przewodnictwo właściwe jonitów nie jest więc wielkością stałą, ale zmienia się zarówno ze zmianą przeciwjonu, jak też w mniejszym stopniu ze zmianą stężenia roztworu, z którym jonit znajduje się w równowadze. Stąd przewodnictwo właściwe kationitów oznacza się zazwyczaj w formie soli metali alkalicznych, anionitów zaś w postaci halogenków, podając jednocześnie, przy jakim stężeniu otaczającego roztworu dokonany został pomiar.

Określony ładunek prądu jest w stanie przenieść określoną ilość substancji ruchliwej. Wielkością charakterystyczną dla konkretnych cząstek podlegających takiemu transportowi jest liczba przenoszenia (t_i) mówiąca, ile moli ruchliwych cząstek jest przenoszonych przez 1 F elektryczności przez ośrodek w kierunku dodatniego ładunku prądu.

W przypadku wymiennicza jonowego, umieszczonego w polu prądu stałego i znajdującego się w roztworze oraz mającego pory wypełnione cieczą, ośrodkiem, przez który odbywa się transport, jest sama faza wymiennicza i do niej odnosi się liczba przenoszenia jonów oraz cząstek rozpuszczalnika.

Rozpuszczalnik jest bowiem również przenoszony w wyniku konwekcji wywołanej przez elektryczny transport przeciwjonów. Wielkość tej konwekcji, a zatem liczba przenoszenia rozpuszczalnika, zależna jest od stężenia przeciwjonów, pola elektrycznego i oporów przepływu w fazie jonitu. Oprócz liczb przenoszenia ruch cząstek jonowych jest charakteryzowany przez liczby transportu (T_i), które mówią, jaki ułamek przenoszonego prądu jest transportowany przez określoną cząstkę.

Ponieważ ruch cząstek jonowych i obojętnych w polu prądu stałego jest zjawiskiem charakterystycznym dla procesów elektromembranowych, szczegółowy opis i interpretacja tych zjawisk znajdują się w rozdziale 5.

4.4.4. Podstawowe parametry procesu wymiany jonowej w złożu

Dotychczasowe rozważania dotyczące wymiany jonowej prowadzono traktując jonit bądź to jako zwartą fazę stałą, bądź też jako fragment fazy ciągłej w postaci ziarna czy perelki jonitu, otoczonej roztworem.

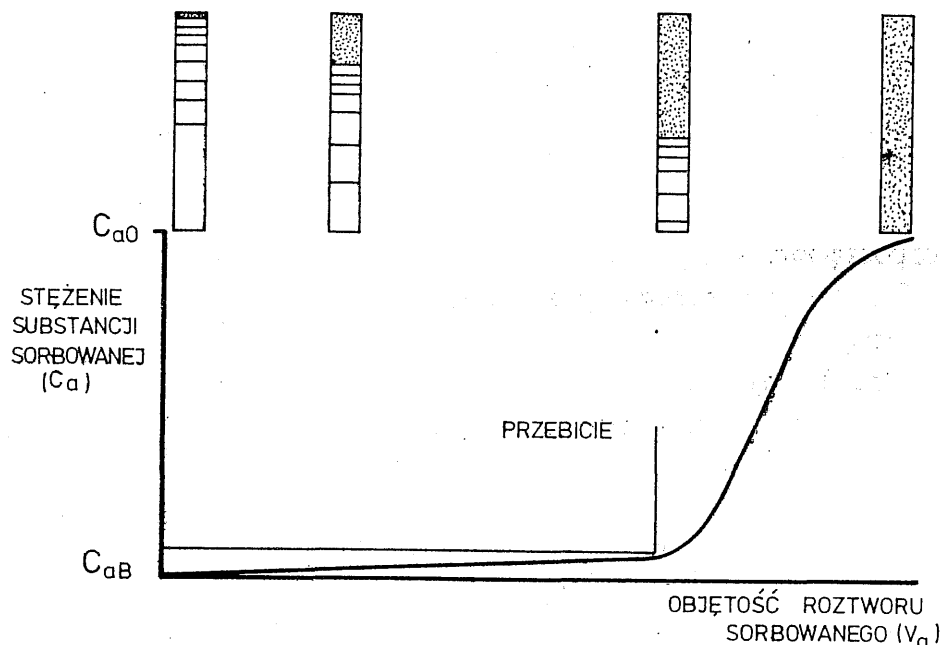
W praktyce wymiennicze jonowe występują w postaci złóż stacjonarnych lub ruchomych, które w większości stosowanych dotychczas procesów (poza procesami statycznej wymiany jonowej i wymiany jonowej w złożach fluidalnych) nie kontaktują się jednocześnie w całości z roztworem zawierającym sorbowane składniki.

Konwencjonalnym i ciągle jeszcze szeroko w różnych wariantach reprezentowanym układem jest stacjonarne złożo kolumnowe zasilane od góry.

Ponieważ jonit ma określoną pojemność jonowymienną, wynikającą ze stężenia

grup jonoczynnych w jednostce masy lub objętości wymiennicza, jego działanie jest w swej istocie periodyczne.

Przy przepływie przez czynną formę wymiennicza jonowego roztworu zawierającego przeciwny, które mają być wychwycone przez jonit, następuje reakcja wymiany jonowej między przeciwnymi z jonitu i przeciwnymi z roztworu, która powoduje stopniowe wyczerpywanie się pojemności złoża, aż do osiągnięcia punktu przebiccia. Kolejne fazy tego procesu przedstawiono na rys. 4-1.



Rys. 4-1. Sorpcja konwencjonalna na złożu stacjonarnym

Utworzone czoło sorpcji przemieszczające się z góry kolumny ku dołowi jest tym ostrzejsze, im szybciej ustala się równowaga wymiany jonowej zależna, jak już wiadomo, tak od czynników dyfuzyjnych, jak też kinetycznych. Jeżeli równowaga wymiany jonowej jest z jakichś względów niekorzystnie przesunięta, następuje rozmycie czoła sorpcji i dyfuzja obu przeciwników przez tę hipotetyczną granicę. Poprawa warunków procesu wymaga zmniejszenia uziarnienia jonitu, podwyższenia temperatury, zmniejszenia szybkości przepływu i stężenia przeciwników w roztworze poddawany sorpcji.

Dla kolumnowych procesów wymiany jonowej na złożu stacjonarnym punkt przebiccia jest wielkością niezwykle istotną poczynając od procesu projektowego, a kończąc na przestrzeganiu i kontroli reżimu technologicznego. Punkt przebiccia jest funkcją bardzo dużej liczby parametrów, z których najistotniejsze to:

- pojemność jonowymienna wymiennicza,
- stopień usieciowania i porowatości jonitu,
- geometryczne wymiary złoża,
- szybkość przepływu roztworu czynnika sorbowanego przez złożo,
- stężenie czynnika sorbowanego w roztworze zasilającym złożo,
- temperatura procesu,
- wielkość i kształt ziarna jonitu.

Jeżeli zadaniem złoża jonowymiennego jest sorbowanie określonego jonowego składnika roztworu, to punkt przebiccia będzie sygnałem do wstrzymania operacji sorpcji i poddania złoża operacji desorpcji, czyli regeneracji jego zdolności do ponownej sorpcji.

Regeneracja może się odbywać przy użyciu roztworów kwasów (dla kationitów) lub zasad (dla anionitów), a także przy użyciu soli o ruchliwym łatwo wymiennalnym przeciwjonie. W każdym przypadku mniejszy lub większy nadmiar roztworu czynnika regenerującego przesunie równowagę reakcji w stronę desorpcji przeciwjonu, przyłączonego w trakcie operacji sorpcji. Zarówno ilościowy przebieg sorpcji, jak też desorpcji będzie zależny od powinowactwa przeciwjonów do grup jonoczynnych wymiennicza i ustalających się, między innymi na tej podstawie, równowag wymiany jonowej.

Nadmiar czynnika regeneracyjnego musi być ilościowo odmyty ze złoża przed rozpoczęciem kolejnej operacji sorpcji.

Tak więc najprostszy cykl roboczy konwencjonalnej wymiany jonowej składa się z sorpcji oraz regeneracji i mycia złoża. W układach bardziej skomplikowanych dochodzą do tego jeszcze dodatkowe operacje pomocnicze.

Wszelkie zabiegi konstrukcyjne, które zmierzają do nadania procesom wymiany jonowej technologicznej ciągłości, nie zmieniają istoty periodycznego procesu, z jakim ma się tu do czynienia. Wyjątek stanowią niektóre procesy katalityczne i pseudo-katalityczne zachodzące w obecności wymienniczy jonowych.

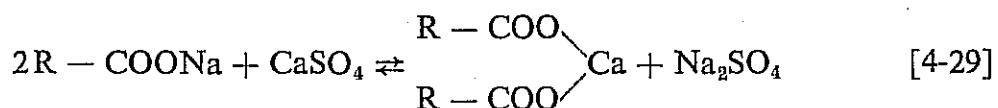
Najprostszy proces wymiany jonowej o charakterze całkowitej dejonizacji zachodzi przy kolejnym przepuszczaniu wodnego roztworu chlorku sodowego przez złoża kationitu w formie wodorowej i anionitu w formie wodorotlenkowej wg reakcji:



Jak widać, użyte w tej reakcji jonity należą do silnie zdysocjowanych.

Z przytoczonych reakcji odsalania wody jasno wynika ich odwracalny charakter i przesunięcie równowagi w stronę desorpcji przez odpowiednie zwiększenie stężenia kwasu dla kationitu i wprowadzenie czynnika alkalicznego dla anionitu.

Jak już wspomniano, czynną formą jonitu może być również forma soli. Najlepszym przykładem, zarazem o szerokim zastosowaniu praktycznym, jest zmiękczenie wody, czyli wymiana „twardościowych” jonów dwuwartościowych wapnia i magnezu na jednowartościowe jony sodowe. Roboczą formą kationitu jest w tym przypadku postać sodowa, a reakcja przebiega następująco:



Czynnikiem regenerującym, przywracającym jonit do formy sodowej jest roztwór solanki. Ale nie niski koszt i łatwa dostępność tego regenerantu jest główną zaletą pracy w tzw. cyklu sodowym, lecz właśnie wymiana kationu dwuwartościowego na

jednowartościowy, tworzący sól. Gdyby formą roboczą kationitu była, jak w przypadku odsalania, postać wodorowa, w reakcjach ze składnikami twardości niewęglanowej powstałyby równoważne ilości silnych kwasów, które ze względu na swe agresywne właściwości dyskwalifikowałyby wodę jako medium zasilające obiegi przemysłowe, zmuszając do zastosowania drugiego stopnia wymiany jonowej w postaci odkwaszającego złoża anionitu.

Tak więc zadanie sorpcji jonowych składników z roztworu może sprowadzać się do dekationizacji lub częściowej dekationizacji, jak w przypadku zmiękczenia i wtedy, rzecz jasna, wystarczy pojedyncze złożo lub jego powielenie, ale może też polegać na demineralizacji lub dejonizacji, a więc usunięciu z roztworu tak kationów, jak też anionów i w takim przypadku stosowane będą najrozmaitsze układy złoż kationowymiennych i anionowymiennych zawierających jonity o różnej mocy.

Krótkiego komentarza wymagają jeszcze pojęcia demineralizacji i dejonizacji. Gdy dla jednych są to synonimy, inni mianem demineralizacji określają usunięcie z roztworu wszystkich kationów i anionów silnych kwasów (ten podział będzie również stosowany w niniejszej monografii).

Tam gdzie wymagany będzie szczególnie wysoki poziom dejonizacji, stosowane są tzw. złoża mieszane, składające się z równomolowych objętości obu typów jonitu — kationitu i anionitu. Proces usunięcia jonów jest w tym przypadku nazywany czasem całkowitą dejonizacją.

Demineralizacja i dejonizacja wody jest do dziś najbardziej rozpowszechnionym procesem przemysłowym z udziałem wymiennicy jonowych, który w ponad 90% wyparł inne, głównie strąceniowe metody uzdatniania wody dla potrzeb przemysłowych.

Jeżeli w roztworze znajduje się szereg przeciwjonów, to do ich rozdziału można stosować technikę chromatografii kolumnowej wykorzystującą różnice w szybkości przemieszczania się poszczególnych składników w złożu. Technika ta znalazła zastosowanie głównie do celów analitycznych i preparatywnych oraz niektórych specjalnych procesów separacyjnych, na przykład rozdziału jonów metali ziem rzadkich (przy udziale czynników kompleksotwórczych, o czym będzie mowa szczegółowo w dalszym ciągu).

Do rozdzielania cennych składników ściekowych znajduje zastosowanie metoda, która może być traktowana jako bliski analog chromatografii kolumnowej, a która sprowadza się do selektywnego przemieszczania w złożu rozdzielanych składników w kolejności ich rosnącego powinowactwa do jonitu, a więc od najsłabiej do najsilniej spowinowaconych.

Jeżeli na złożo w formie A poda się stosunkowo niewielką ilość mieszaniny dwóch przeciwjonów B i C, przy czym powinowactwo do jonitu jest tego rodzaju, że najsilniej wiązany jest przeciwjon C, a najsłabiej przeciwjon B, to jon C będzie zastępował jon A w jonicie, a powstający w wyniku wymiany jonowej elektrolit AY będzie w pierwszej kolejności wypierał z kolumny jony B, następnie sam zostanie wyparty przez reagujące jony C, wreszcie przy znacznym nadmiarze jonów A lub innych przeciwjonów możliwa będzie regeneracja jonów C ze złoża.

Warunkiem rozdziału przez selektywne przemieszczanie jest oczywiście wysoka selektywność jonitu. Ponieważ jednak nieczęsto ma się do dyspozycji jonit wykazu-

jący selektywne powinowactwo do określonego zbioru przeciwjonów, proces może być wspomagany przez tworzenie kompleksów odpowiednich współjonów z jednym z przeciwjonów występujących w zbiorze.

Jeżeli posłużyć się symboliką przeciwjonów opisanego powyżej układu, to przy podobnym powinowactwie do jonitu przeciwjonów C i B, większym od przeciwjonu A, wprowadzenie czynnika tworzącego kompleks z jonami B spowoduje pozorny spadek ich powinowactwa do jonitu znacznie powyżej wartości powinowactwa dla jonu A i umożliwi rozdział na zasadzie selektywnego przemieszczenia w identycznych warunkach co dla zbioru przeciwjonów o naturalnej kolejności powinowactwa do jonitu.

Na drodze mechanizmu kompleksotwórczego możliwe są najróżnorodniejsze połączenia przeciwjonów, współjonów i cząstek obojętnych, przy czym utworzone kompleksy odznaczają się bardzo specyficznymi właściwościami nieraz daleko odbiegającymi od właściwości wolnych cząstek, wpływając również w sposób istotny na równowagi procesów sorpcji i wymiany jonowej.

Praktyczne znaczenie mają trzy warianty:

— gdy kationit znajduje się w równowadze z roztworem zawierającym dwa lub więcej kationów i jeden kompleksotwórczy anion,

— gdy anionit znajduje się w równowadze z roztworem zawierającym jeden lub więcej kationów i kompleksotwórczy anion,

— gdy ustala się równowaga sorpcji cząstek obojętnych lub współjonów, które tworzą kompleksy z przeciwjonami kationitów lub anionitów.

Możliwy jest również wariant, w którym zbiór współjonów da się rozdzielić przy użyciu kompleksotwórczego przeciwjonu stosowanego wymiennicza.

Jeżeli wymienniczem będzie anionit, to w przypadku obecności w roztworze kationów tworzących kompleksy z anionami, będą one sorbowane przez anionit, gdy tymczasem kationy niekompleksujące zostaną usunięte przez siły donnanowskie i wyparte z kolumny przez czynnik kompleksotwórczy. Natomiast kation związany w kompleks może być następnie selektywnie usunięty przez czynnik rozkładający ten kompleks.

Ostatni trzeci wariant wiąże się z techniką rozdzielczą tzw. ligandów. Jeżeli do wymiennicza jonowego zostaną przyłączone na drodze sorpcyjnej lub jonowymiennej cząstki obojętne lub jonowe o właściwościach kompleksotwórczych, to w obecności w roztworze związków podatnych na kompleksotwórcze działanie cząstek zasorbowanych w jonicie nastąpi selektywne wiązanie tych ligandów. Ligandy mogą być zresztą wychwytywane nie tylko z roztworu, ale też z fazy gazowej, a ich wiązanie polega bądź na zastępowaniu rozpuszczalnika w otoczkach solwatacyjnych, bądź też na zastępowaniu innych ligandów, które wcześniej utworzyły mniej trwałe kompleksy.

Sorpcja z udziałem czynników kompleksotwórczych zachodzi tylko częściowo z udziałem wymiany jonowej, natomiast dwie ostatnie techniki, o których należy krótko wspomnieć, są już czysto sorpcyjne, choć prowadzone przy użyciu wymienniczy jonowych.

Pierwsza z nich to wyłączenie silnych elektrolitów w obecności nieelektrolitów i słabych elektrolitów.

Silny elektrolit AY może być oddzielony od nieelektrolitu w kolumnie zawierają-

cej kationit w formie A lub anionit w formie Y. Z dwóch składników roztworu nie-elektrolit jest znacznie silniej sorbowany, a więc również silnie zatrzymywany przez złożę i po procesie sorpcji przy wymywaniu czystym rozpuszczalnikiem w wycieku najpierw pojawi się silny elektrolit, a następnie dopiero nieelektrolit. Tak więc regeneracja złoża sprowadza się jedynie do mycia wodą, a odpowiedni rozdział zostanie osiągnięty, jeżeli zastosuje się wystarczająco wysokie złożę i przerwie sorpcję na tyle wcześnie, aby końcowe frakcjonowanie mogło nastąpić na nie obsadzonym dolnym fragmencie złoża.

Druga metoda nosząca nazwę opóźniania ma niejako odwrotny charakter w stosunku do pierwszej. Tu również chodzi o oddzielenie silnego elektrolitu od nieelektrolitu lub cząstek słabo zjonizowanych, z tym że silnym powinowactwem do polielektrolitu odznacza się tym razem silny elektrolit, gdy nieelektrolit jest bardzo słabo sorbowany. W tych warunkach odwraca się kolejność sorpcji, i po dokonaniu rozdziału kolumnowego w wycieku pojawi się najpierw nieelektrolit, a dopiero po nim cząstki silnego elektrolitu.

Celowo użyto tu terminu polielektrolit dla określenia sorbentu, gdyż w technice tej najczęściej stosowane są wymiennicze amfoteryczne, typu „wąż w klatce”, odznaczające się bardzo dużą sorpcją elektrolitów.

Podobny efekt opóźniania przy wymywaniu elektrolitów i ostrzejszy ich rozdział od nieelektrolitów uzyskuje się stosując złożę mieszane, składające się z równoważnych pojemnościowo objętości kationitu i anionitu, z tym że operacja ta wymaga oddzielnej regeneracji odpowiednimi roztworami elektrolitów.

Obie techniki: wyłączania elektrolitu i jego opóźniania doskonale się uzupełniają dla licznych przypadków rzeczywistego rozdziału. Szczególne znaczenie ma to w trudnych procesach rozdziału mieszanin, w których znajdują się składniki wielkocząsteczkowe. Jeżeli związek wielkocząsteczkowy ma charakter elektrolitu, może być łatwo wydzielony na drodze wyłączania, gdy jest natomiast nieelektrolitem, będzie skutecznie izolowany w wyniku operacji opóźniania.

Sorpcja elektrolitów przez polielektrolity typu „wąż w klatce” jest wynikiem powinowactwa grup kwasowych do kationu i grup zasadowych do anionu. Często pojawia się jednak pewna preferencja powinowactwa w stosunku do różnych cząstek elektrolitycznych, która może stanowić również podstawę rozdziału elektrolitów między sobą.

4.5. Technologiczna charakterystyka procesów wymiany jonowej

Wymiana jonowa sprowadza się do reakcji chemicznej w wyniku kontaktu stałej (jeżeli pominąć jonity ciekłe) fazy wymiennicza jonowego z roztworem (lub w niektórych przypadkach fazą gazową) zawierającym cząstki jonowe.

Taki kontakt faz może zachodzić w warunkach:

— statycznych, kiedy to cały jonit kontaktuje się równocześnie z całym roztworem, przy czym określenie statyczne nie jest zbyt ścisłe, gdyż jonit jest mieszany lub wytrząsany z roztworem,

— dynamicznych, kiedy jonit w postaci złoża stacjonarnego kontaktuje się z przepływającym przez nie roztworem, lub jonit przemieszczany jest, przeważnie przeciwnie, w stosunku do płynących roztworów,

— fluidalnych, które są właściwie odmianą warunków dynamicznych, w wariancie złoża ruchomego, do granic zawieszenia w fazie roztworu.

Jak widać, występują tu dość znaczne trudności klasyfikowania hydrauliki procesów wymiany jonowej, a przytoczony podział jest raczej wynikiem chronologicznie rozwijającej się techniki wymiany jonowej niż rzeczywistej potrzeby dokonywania tego typu klasyfikacji.

Rzeczywiste linie podziału przebiegają raczej między poszczególnymi typami zachodzących procesów, które w praktyce realizowane są najróżnorodniejszymi technikami operacyjnymi.

Techniki operacyjne mają jednak szereg zupełnie specyficznych i indywidualnych cech, które predestynują konkretne rozwiązanie aparaturowe do zastosowania dla określonych celów technologicznych.

I tak w warunkach „statycznych” kontaktowania wymiennicza z roztworem realizowane będą głównie zadania katalityczne i preparatywne, a więc ta technika z całą pewnością nie będzie interesująca z perspektywy szerszych zastosowań w procesach separacyjnych ważnych dla gospodarki wodno-ściekowej.

Pewien wyjątek mogą stanowić te procesy, w których konieczne jest odzyskanie cennego składnika, a proces wymiany jonowej biegnie bardzo wolno i przesunięcie równowagi w pożądanym kierunku wymaga długiego kontaktu reagentów [1], [2], [21], [74], [75].

4.5.1. Kolumnowa wymiana jonowa w układzie konwencjonalnym

Przez układ konwencjonalny rozumie się złożo kolumnowe o wysokości 1,2÷3 m i stosunku średnicy do wysokości złoża dochodzącym do 2:1 (dla warunków przemysłowych), zasilane od góry kolumny — wymiennika.

Przy tych założeniach wstępnych optymalizuje się pojedyncze złożo w stosunku do zadań technologicznych, jakie mają być spełnione, dysponując jonitem o określonej pojemności jonowymiennej, selektywności, porowatości i związanym z nią pęcznieniem, uwzględniając warunki temperaturowe i maksymalnie możliwe szybkości przepływu ze względu na nieodzowny czas kontaktu, przy określonym uziarnieniu złoża, decydującym zarówno o hydraulice złoża, jak też dyfuzji wewnętrznej.

Przy założeniu wszystkich wymienionych warunków i uwzględnieniu ekonomiki użytkowania regenerantu oraz możliwych tolerancji opóźnienia przerwania operacji sorpcji w stosunku do punktu przebicia, otrzymuje się roboczą pojemność jonowymienną złoża wynoszącą zaledwie 50÷75% całkowitej pojemności jonowymiennej wymiennicza zawartego w złożu.

Dla osiągnięcia jak najwyższych efektywności sorpcji i regeneracji konieczne jest zapewnienie takich warunków hydrauliki wymiennika, aby następował równomierny frontalny przepływ przez cały przekrój złoża, a więc, aby szybkości liniowe przepływu

w każdym punkcie złoża były jednakowe. Czynnikiem decydującym w głównej mierze o prawidłowości hydrauliki kolumny jest odpływ z wymiennika.

Po wstępnym załadowaniu wymiennika przeprowadza się segregację złoża przez tłoczenie wody od strony dennej, co powoduje rozciągnięcie złoża na całą wysokość kolumny, odmycie zanieczyszczeń i ziaren podwymiarowych i uwarstwienie złoża przez osadzenie ziaren największych najniżej i malejących sukcesywnie ku górze.

Stopień zapełnienia wymiennika złożem zależy głównie od dwóch czynników: systemu górnego zamknięcia kolumny i typu wymiennicza. Jeżeli stosuje się „otwarte” wymienniki starszego typu nie zawierające elementów filtrujących w przewodach zasilających, to konieczna jest większa przestrzeń wolna nad złożem zapobiegająca porywaniu wymiennicza przy płukaniu zwrotnym (o którym dalej). Jeżeli stosuje się wymiennicze żelowe o niższym stopniu usieciowania, to występuje zjawisko dość istotnych różnic objętości między formą soli a formą wodorową kationitu czy wodorotlenową anionitu. Kationit zajmuje przeważnie mniejszą objętość w postaci zregenerowanej, a większą w postaci obsadzonej, natomiast załadowanie kolumny jonitem znajdującym się w formie zajmującej mniejszą objętość może być powodem awarii do rozsadzenia wymiennika włącznie.

Zasilanie złoża prowadzi się do przestrzeni nad jonitem i roztwór nad złożem bardzo dobrze wyrównuje ciśnienie na całą powierzchnię złoża, tak że przy średnicach wymienników do 1 m wystarczy zasadniczo jednopunktowe doprowadzenie roztworu nad złożo. Przy maksymalnych praktykowanych średnicach wymienników ok. 4 m stosuje się do pięciu doprowadzeń. Równomierność przepływu przy odprowadzeniu cieczy z wymiennika osiąga się za pomocą dennych warstw materiałów porowatych lub w doskonalszy sposób przez zastosowanie den sitowych o najrozmaitszych systemach filtrów rurowych, świecowych, rzadziej tkaninowych i innych.

W omawianym układzie konwencjonalnym pełny cykl obejmuje następujące operacje:

- sorpcja (wymiana jonowa) — praca, przepływ z góry złoża w dół,
- płukanie — wzruszanie złoża, przepływ z dołu złoża ku górze,
- desorpcja — regeneracja, przepływ z góry złoża w dół,
- mycie — odmywanie nadmiaru regenerantu, kierunek przepływu zgodny z kierunkiem regeneracji.

Istota trzech pierwszych operacji została już wcześniej omówiona; są one nieodzownymi składowymi każdego cyklu pracy złoża.

Płukanie prowadzone jest głównie dla odprężenia złoża — zmniejszenia oporów hydraulicznych zwiększających się w miarę pracy złoża, zwłaszcza gdy wszystkie operacje wykonywane są z góry ku dołowi. Operacja ta wykonywana w każdym cyklu dla złożów żelowych wymienniczy ziarnistych, które tak ze względu na różnice w pęcznieniu obu form, jak też na nieregularne kształty mają szczególne tendencje do zaklinowywania się i zwiększania oporów przepływu, może być wykonywana dla makromolekularnych wymienniczy perełkowych tylko sporadycznie, gdy zaobserwuje się pogorszenie hydrauliki kolumny.

Płukanie ma jeszcze istotne znaczenie w tych przypadkach, kiedy zwłaszcza w górnej części złoża osadzają się lub sorbują drobne zanieczyszczenia (zawiesiny i koloidy)

i zachodzi konieczność ich usunięcia ze złoża. Operację tą wykonuje się po sorpcji na całkowicie obsadzonym złożu.

W procesach demineralizacyjnych i dejonizacyjnych chodzi zazwyczaj o usunięcie z wody zarówno kationów jak też anionów i stosowanie techniki konwencjonalnej wymaga w tym przypadku w najprostszym wariancie stosowania dwóch kolumn, z których jedna jest kolumną kationowymienną, druga anionowymienną.

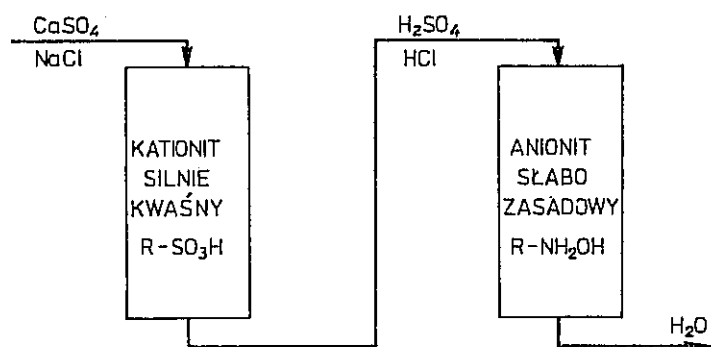
Techniczne parametry poszczególnych operacji w kolumnach pracujących w układzie konwencjonalnym przedstawia tablica 4-2.

Tablica 4-2

Techniczne parametry kolumnowej wymiany jonowej w konwencjonalnym złożu stacjonarym

Operacja	Parametr	Wymiar	Kolumna kationitowa	Kolumna anionitowa
Sorpcja	wydatek	$\text{dm}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$	3 ÷ 9	
Regeneracja	wydajność w cyklu	m^3/m^3 złoża	3 ÷ 17	
	szybkość	$\text{dm}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$	1 ÷ 3	
	stężenie i rodzaj regenerantu	%	3 ÷ 5 H_2SO_4 5 ÷ 7 HCl 10 ÷ 20 NaCl	3— 4 NaOH 5—10 Na_2CO_3
Mycie	szybkość	$\text{dm}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$	4	
Płukanie zwrotne	szybkość	$\text{dm}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$	4	2
	czas	min.	15	

Jeżeli elektrolit stanowią sole silnych kwasów i zasad, to dejonizacja konwencjonalna może przebiegać w układzie silnie kwaśnego kationitu wytwarzającego silne kwasy, które neutralizowane są przez słabo zasadowy anionit (rys. 4-2).

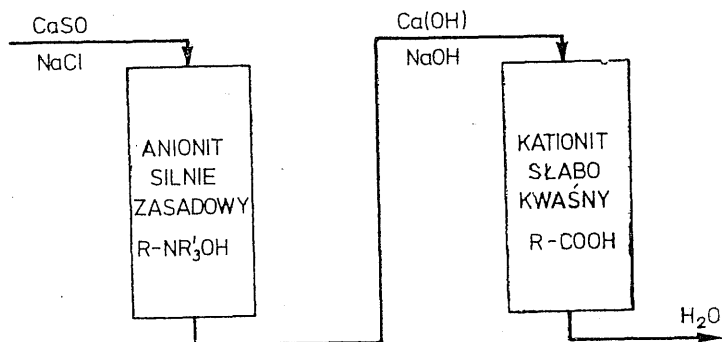


Rys. 4-2. Schemat ideowy konwencjonalnej dejonizacji na złożach silnie kwaśnego kationitu i słabo zasadowego anionitu

Możliwa jest również tzw. odwrócona dejonizacja przy użyciu silnie zasadowego anionitu wytwarzającego silne zasady, które neutralizowane mogą być na szeregowo połączonym złożu kationitu słabo kwaśnego (rys. 4-3). Jest to jednak wariant mniej korzystny ze względu na możliwość wytrącania się wodorotlenków metali w złożu anionitu.

Przy bardziej złożonych funkcjach dejonizacyjnych układy kolumn kationowymiennych i anionowymiennych komplikują się, co zostanie przedstawione na konkretnych przykładach zastosowań.

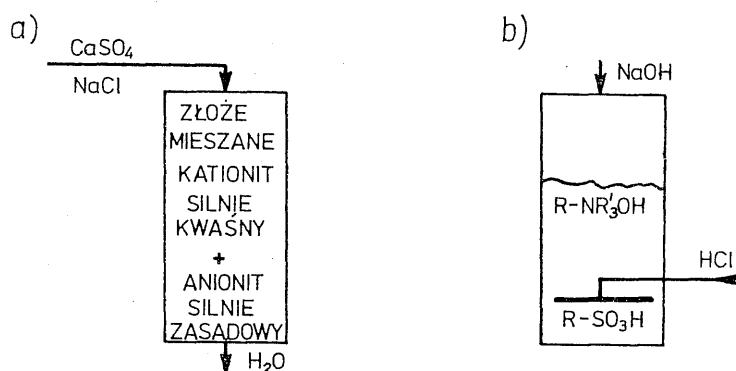
Rys. 4-3. Schemat ideowy deionizacji odwróconej zachodzącej na złożach silnie zasadowego anionitu i słabo kwaśnego kationitu



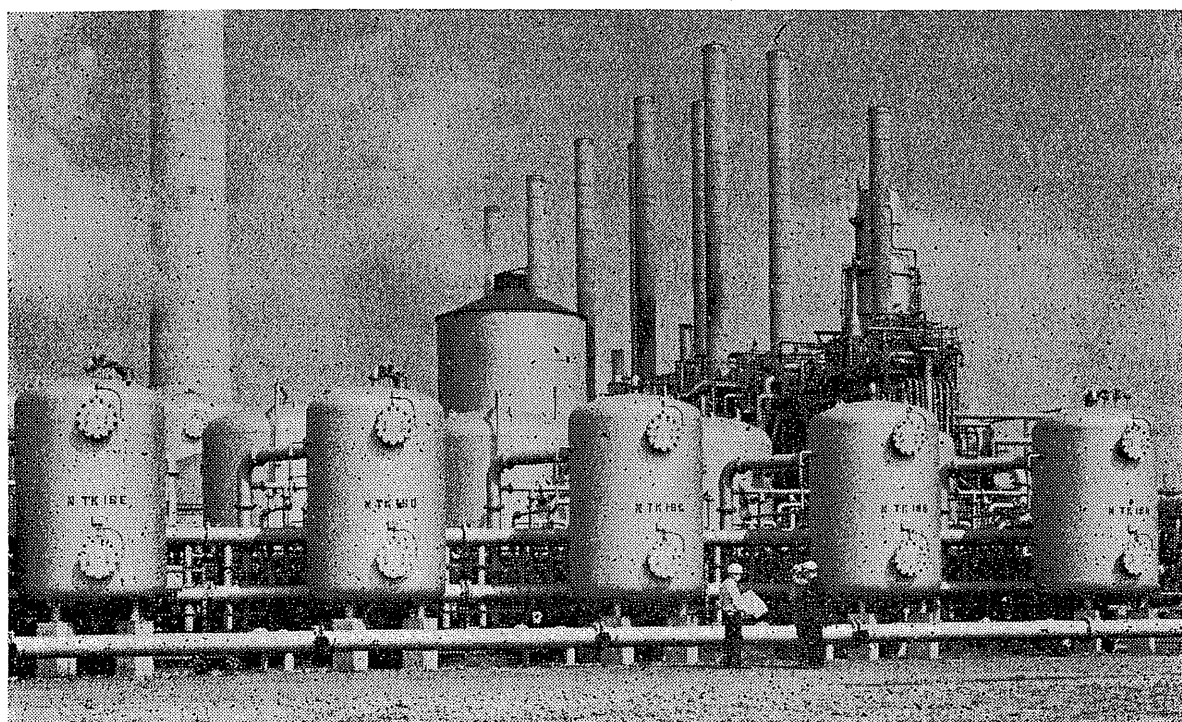
4.5.2. Złoże mieszane

Zasadniczo jakościową różnicę reprezentuje wariant stacjonarnego złoża kolumnowego, nazywany złożem mieszanym lub deionizacją jednozłożową.

W jednej kolumnie umieszczone są perełki kationitu i anionitu w takich objętościach, aby otrzymać identyczną całkowitą pojemność kationowymienną i anionowymienną w zmieszanym złożu (rys. 4-4). Uzyskuje się tą drogą układ analogiczny do



Rys. 4-4. Zasada pracy złoża mieszane: a) sorpcja, b) regeneracja; poniżej widok instalacji



baterii złożonej z milionów par pseudokolumnienek, których rolę spełniają pary perełek jonitu (w rzeczywistości na jedną perełkę kationitu wypadają prawie dwie perełki anionitu, gdyż objętościowe pojemności jonowymienne standardowych kationitów blisko dwukrotnie przewyższają pojemności anionitów).

Taka „szeregową” dejonizacja daje bardzo wysokie efektywności, ale manipulacja złożem jest znacznie bardziej skomplikowana. Pełny cykl międzyregeneracyjny składa się z następujących operacji:

- sorpcji (wymiany jonowej), przepływ z góry złoża w dół,
- separacji złoża, przepływ od dołu ku górze,
- regeneracji i mycia anionitu,
- regeneracji i mycia kationitu,
- mieszania złoża.

Separacja kationitu od anionitu dokonywana jest przez przepuszczanie wody surowej od dołu na wyczerpane złożo, co powoduje, że kationit o większej masie właściwej zbiera się w warstwie dolnej, a lżejszy anionit formuje warstwę górną. Efekt rozdziału jest poprawiany przez mieszanie grubszych perełek kationitu z drobniejszym anionitem i przez specjalną preparację jonitów.

Po rozdzieleniu złożo przystępuje się do ich oddzielnej regeneracji. Tu stosowane są różne systemy obiegu roztworów. Elementem konstrukcyjnym kolumny do pracy ze złożem mieszanym jest kolektor, który musi znajdować się na granicy rozwarstwionych jonitów. Możliwe jest równoczesne podawanie od góry kolumny roztworu wodorotlenku, a od dołu roztworu kwasu i odbieranie obu zużytych częściowo regenerantów na granicy warstw za pomocą kolektora, czemu towarzyszy resztkowa neutralizacja, a następnie mycie wodą dejonizowaną tą samą drogą. Stosowane jest podawanie obu czynników regeneracyjnych kolejno przez kolektor lub też kolejno od góry i od dołu złożo z odbiorem przez kolektor i odpowiednim myciem poregeneracyjnym. W badaniach przy udziale autora [75] stosowano dosyć oryginalną metodę przepuszczania wodorotlenku sodowego przez całe złożo, a więc warstwę anionitu i warstwę obsadzonego kationitu, mycie całości złożo tą samą drogą, a następnie regenerację warstwy kationitu przy zasilaniu roztworem kwasu przez kolektor, myciu tą samą drogą i końcowym odmywaniu z góry złożo do jego dna. Uzyskano szereg pozytywnych efektów w stosunku do innych technik regeneracyjnych.

Mieszanie złożo prowadzone jest strumieniem sprężonego powietrza i ma za zadanie ponowne dokładne zmieszanie kationitu z anionitem.

4.5.3. Niekonwencjonalne techniki wymiany jonowej

Konwencjonalna technika wymiany jonowej ma niezaprzeczalne zalety w postaci operacyjnej prostoty i niezawodności, lecz równocześnie wymaga znacznych nadmiarów czynników regeneracyjnych w stosunku do potrzeb teoretycznych, nie pozwala na całkowite wykorzystanie pojemności złożo, związana jest ze stosunkowo dużymi nakładami inwestycyjnymi i wiąże się z przeskokiem sodu przy wodorowym cyklu de-kationizacji, który to efekt zostanie omówiony przy dejonizacji wody.

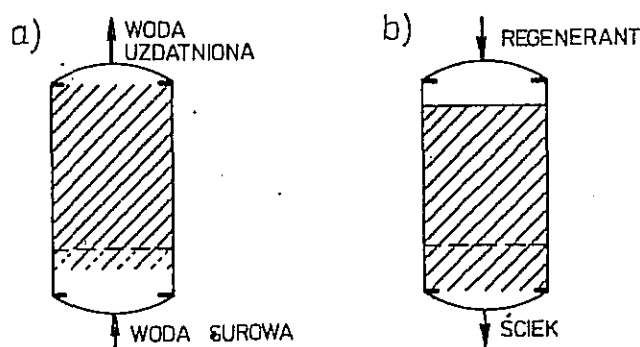
Wymienione, a także jeszcze inne względy spowodowały poszukiwania rozwiązań,

które pozwoliłyby uniknąć przynajmniej części wspomnianych wad procesu konwencjonalnego. Techniki te w większości sprowadzają się do przeciwnieprądowego prowadzenia regeneracji w stosunku do sorpcji.

Zasadniczy problem w pracy złoża zasilanego przeciwnieprądowo, a więc od dołu ku górze, w obecności wolnej przestrzeni nad złożem, to częściowa fluidyzacja złoża połączona z przemieszaniem powodującym zaburzenia w frontalnym przemieszczaniu się roztworu.

Najprostszym sposobem uniknięcia tego zjawiska jest całkowite wypełnienie kolumny do stanu tzw. złoża zwartego, ale zabieg ten (niebezpieczny z opisywanych już względów pęcznieniowych) może być w pewnych przypadkach stosowany tylko dla kolumn o mniejszych (nieprzemysłowych) średnicach.

Prosty zabieg polegający na umieszczeniu perforowanej przegrody na mniej więcej jednej trzeciej wysokości kolumny od dołu pozwala na pełnoprzemysłowe zrealizowanie idei złoża zwartego (rys. 4–5). Nad złożem powinna znajdować się wolna przestrzeń



Rys. 4–5. Kolumna ze złożem zwartym utrzymywanym przez przegrodę perforowaną: a) sorpcja, b) regeneracja

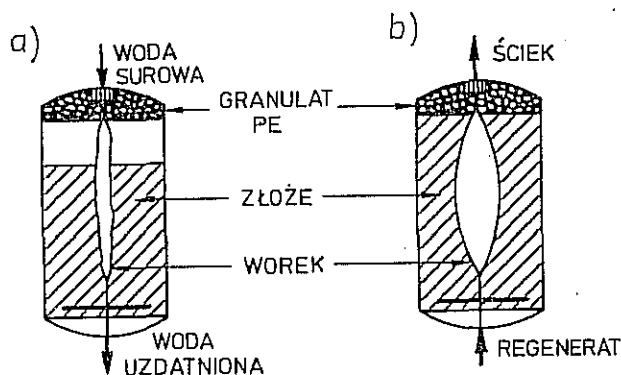
strzeń nieco mniejsza od przestrzeni pod perforowaną przegrodą. Przy sorpcji z dołu kolumny ku górze, prowadzonej w pierwszej fazie z małymi prędkościami, jonit przechodzi nad przegrodę wypełniając ściśle przestrzeń kolumny aż do jej wieka; pod przegrodą zostaje tylko niewielka objętość jonitu. Następnie zwiększa się szybkość przepływu i w tym stanie nawet większe wahania w szybkościach przepływu nie powodują zaburzeń w pracy złoża. Regenerację prowadzi się z góry kolumny w dół, a mycie może być prowadzone w dowolnym kierunku. Istotny problem stanowi tylko płukanie, które przy takiej konstrukcji kolumny wymaga przeniesienia złoża do oddzielnego pojemnika, ale przy perłkowych jonitach i zmieniającym się w każdym cyklu kierunku sorpcji i regeneracji płukanie stosowane jest właściwie wyłącznie do usuwania zanieczyszczeń mechanicznych, nie zaś do odprężania złoża.

Jest jeszcze kilka innych sposobów bądź to unieruchamiania złoża w dolnej części kolumny przy przepływie przeciwnieprądowym, bądź też utrzymywania go w stanie zwartym w części górnej kolumny.

Jednym ze sposobów z pierwszej grupy jest umieszczenie osiowo w kolumnie gumowego worka, który przy operacji sorpcji przebiegającej z góry w dół, jest opróżniony i zajmuje niewiele miejsca w złożu. Po sorpcji, kiedy rozpoczyna się płukanie, złoże zostaje zawieszona na całej wysokości kolumny (przed uchodzeniem jonitu górą zabezpiecza kolumnę warstwa polietylenowego pływającego granulatu, który działa jako złoże sitowe), a równoczesne doprowadzenie z zewnątrz wody do gumowego worka

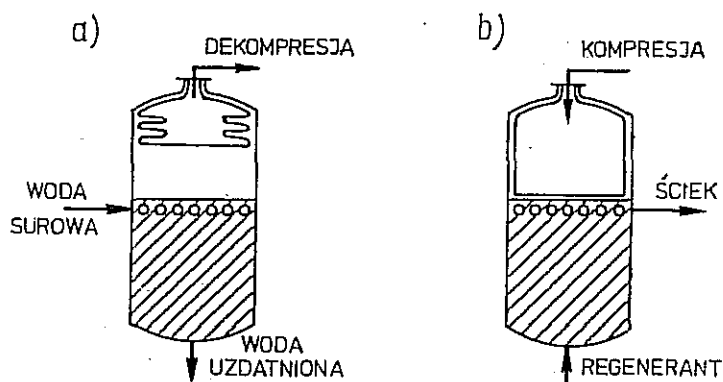
wypełnia go i rozciąga w stopniu pozwalającym na ściśle upakowanie jonitu do stanu złoża zwartego. Teraz prowadzi się regenerację od dołu ku górze bez obawy zaburzenia desorpcji (rys. 4-6).

Identyczne zadanie spełnia elastyczny mieszek, który w operacji regeneracji wypełnia górną przestrzeń nad złożem, uniemożliwiając jego fluidyzację przy zasilaniu



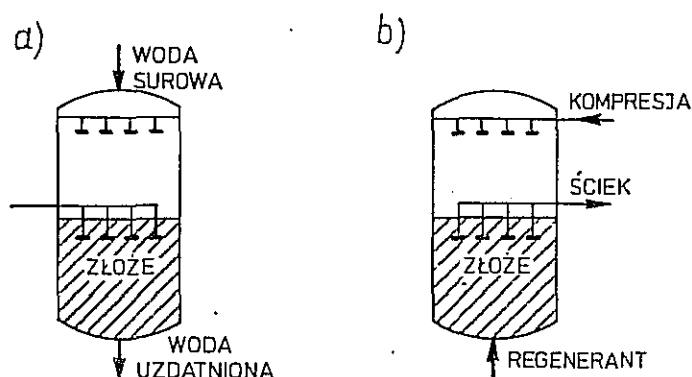
Rys. 4-6. Kolumna ze złożem zwartym utrzymywanym przez napełniany wodą worek gumowy: a) sorpcja, b) regeneracja

regenerantem od dołu. Odprowadzenie regenerantu odbywa się kolektorem zbiorczym na poziomie powierzchniowej warstwy złoża. Zasilanie w operacji sorpcji prowadzi się od góry kolumny u szczytu wolnej przestrzeni nad złożem (rys. 4-7).



Rys. 4-7. Kolumna ze złożem zwartym utrzymywanym przez elastyczny mieszek w części szczytowej: a) sorpcja, b) regeneracja

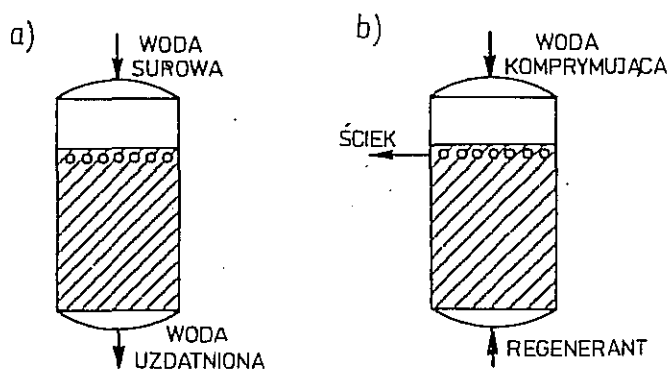
Podobnie działa poduszka powietrzna wywierająca nacisk od góry na złożo, w którego powierzchniowej warstwie powyżej środka kolumny umieszczony jest kolektor drenażowy, odbierający roztwór regenerantu podawany od dołu złoża i odprowadzający go z niewielką ilością powietrza. Nacisk poduszki powietrznej nie dopuszcza do fluidyzacji złoża. Zasilanie w operacji sorpcji odbywa się od góry kolumny identycznie jak poprzednio (rys. 4-8).



Rys. 4-8. Kolumna ze złożem zwartym utrzymywanym przez poduszkę powietrzną utworzoną w części szczytowej: a) sorpcja, b) regeneracja

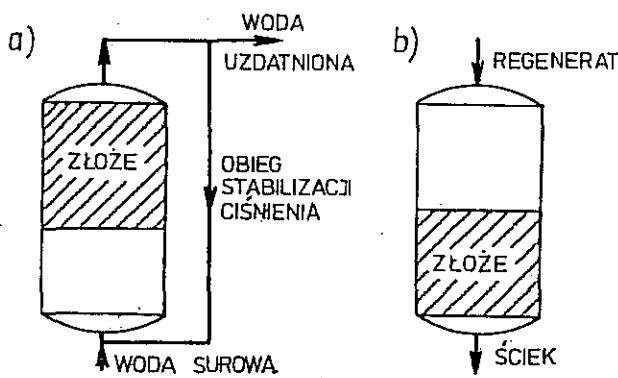
Wreszcie podobnie do poduszki powietrznej działa kolumna z kolektorem zanurzonym w powierzchniowej warstwie złoża. Nad złożem znajduje się normalna wolna przestrzeń umożliwiającą mycie zwrotne. W operacji sorpcji kolumna pracuje normalnie z góry w dół. W operacji regeneracji kwas podawany jest od dołu, z równocześnie podawaną od góry surową wodą, która zapobiega fluidyzacji złoża. Oba przepływy odbierane są przez kolektor zanurzony w warstwie powierzchniowej złoża. Następnie po krótkim myciu od dołu kolumny następuje zasadnicze mycie z góry w dół (rys. 4-9).

Z technik polegających na utrzymaniu zwartego złoża w górnej części kolumny interesujące rozwiązania ruchowe prezentują zwłaszcza dwie metody.



Rys. 4-9. Kolumna ze złożem zwartym utrzymywanym przez kolektor zanurzony w powierzchniowej warstwie złoża: a) sorpcja, b) regeneracja

Pierwsza polega na utrzymywaniu złoża w górnej części kolumny częściowo przez przepływ wody, gdyż sorpcja odbywa się właśnie z dołu do góry kolumny, aby jednak zapobiec ewentualnemu przemieszaniu złoża przy spadku ciśnienia zasilania, wprowadzono dodatkowy obieg regulacyjny. Regeneracja zachodzi normalnie z góry kolumny w dół (rys. 4-10). Poza komplikacją samego układu, wymaga on ewakuacji złoża przy ewentualnej konieczności płukania zwrotnego.



Rys. 4-10. Kolumna ze złożem zwartym utrzymywanym w części szczytowej przez ciśnienie zasilania oddolnego z obiegiem regulacyjnym: a) sorpcja, b) regeneracja

Drugie rozwiązanie to złożo częściowo zawieszony w operacji sorpcji prowadzonej od dołu ku górze kolumny. W formie sfluidyzowanej jest tu do 75% złoża, które tworzy warstwę złoża zwartego u szczytu kolumny. Osiąga się wysokie parametry dejonizacji, wysoką ekonomię regeneracji, zmniejszenie oporów przepływu i znaczne zmniejszenie gabarytów wymiennika. Regeneracja odbywa się również z góry kolumny w dół.

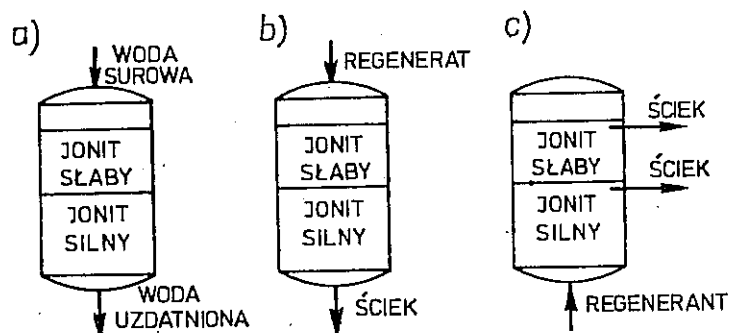
Główną zaletą złoża zwartego jest znikome zużycie nadmiaru regenerantu w stosun-

ku do zapotrzebowania teoretycznego, wynoszące od 10% dla regeneracji kwaśnej i 20% dla alkalicznej do 30% nadmiaru w przypadku regeneracji w cyklu sodowym.

Liczne zadania demineralizacyjne wymagają połączenia dwóch cech jonitów, które zwykle nie idą w parze u jednego typu wymiennicza, a mianowicie odpowiedniej mocy jonitu dla skutecznego prowadzenia wymiany jonowej różnych elektrolitów i jak największych pojemności jonowymiennych. Aby sprostać tym wymaganiom, stosuje się wielokolumnowe układy jonitów silnych zapewniających spełnienie pierwszego warunku z jonitami słabymi o dużo większej pojemności. W warunkach konwencjonalnych złoża takie regenerowane są zazwyczaj oddzielnie, a jeżeli nawet stosuje się obiegi kombinowane, to i tak nie poprawia to zbytnio ekonomiki regeneracji.

Z powyższych względów kolejnym krokiem w rozwoju koncepcji aparaturowej stały się kolumny o złożach wielowarstwowych.

W jednej kolumnie umieszcza się jonity silnie i słabo kwaśne lub silnie i słabo zasadowe dobrane podobnie jak w złożu mieszanym, tak aby dzięki granulacji i masie właściwej tworzyły dwie możliwie ostro separujące się warstwy. Regeneracja może być prowadzona współprądowo z sorpcją (obie operacje z góry do dołu złoża), ale podobnie jak w złożach jednowarstwowych jeszcze lepsze rezultaty osiąga się przy regeneracji przeciwprądowej, przy której większość regenerantu kieruje się przez warstwę silnego jonitu, a tylko część zawraca lub bocznikuje przez złożo jonitu słabego. Uzyskuje się w ten sposób wysokie wydajności regeneracji teoretycznej (rys. 4-11).



Rys. 4-11. Zasada działania złoża wielowarstwowego w operacji sorpcji (a), regeneracji współprądowej (b) i przeciwprądowej (c)

Dla pełni obrazu należy jeszcze wspomnieć o procesie „Powdex” stosującym mieszaninę pyłów wymienniczy jonowych (0,05 mm) jako wypełnienie filtrów świecowych do uzdatniania wody kotłowej. Technika ta, mimo dobrych parametrów technologicznych, jest już raczej tylko historyczna, gdyż przy odejściu od syntezy polikondensacyjnych wymienniczy ziarnistych, zniknęły duże ilości pyłów jonitów, które można było zagospodarować na drodze procesu „Powdex”.

Ponieważ filtry takie nadają się do jednorazowego użytku, ich zastosowanie jest ewentualnie uzasadnione dla całkowitej dejonizacji kondensatu w obiegach.

4.5.4. Ciągła wymiana jonowa

Po doświadczeniach z niekonwencjonalnymi układami wymiany jonowej przejście do układów ciągłych stało się logiczną konsekwencją. Decydującą rolę odegrało tu nie tylko dążenie do „uciąglenia” wszelkich procesów technologicznych, co zapewnia

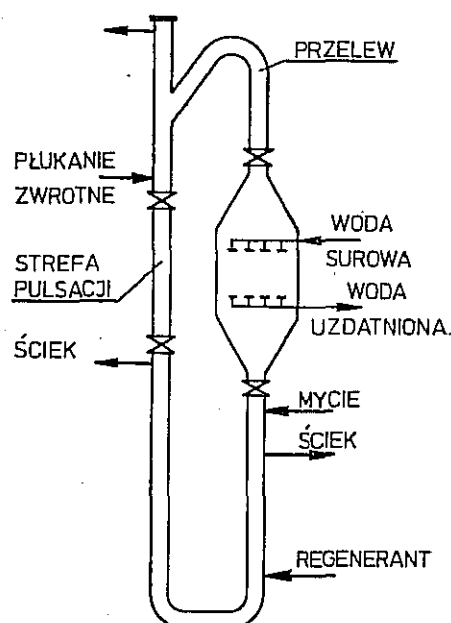
ich rytmiczność i możliwość automatyzacji, ale w tym przypadku przede wszystkim możliwość znacznego zmniejszenia ilości jonitu niezbędnej do realizacji konkretnego zadania technologicznego (w stosunku do ilości niezbędnej w konwencjonalnej wymianie jonowej i większości opisanych metod niekonwencjonalnych) oraz istotne zmniejszenie ilości czynnika regeneracyjnego przy regeneracji przeciwpądowej, której zalety pod tym względem już przedstawiono.

Do podstawowych trudności w realizacji prawidłowo działającego układu ciągłej wymiany jonowej należą problemy równomiernego frontalnego przepływu, znów podobne do już opisanych, problemy mechanicznej wytrzymałości złoża na dużo trudniejsze warunki pracy niż w złożu stacjonarnym i problemy kontroli i optymalnego sterowania ruchem jonitu i przepływem poszczególnych roztworów.

Jak już kilkakrotnie podkreślano, metody ciągłej wymiany jonowej nie są w stanie zmienić periodycznego charakteru tego procesu, wynikającego z istoty zachodzących tu zjawisk fizykochemicznych. Ciągłość polega we wszystkich przypadkach na uniknięciu cykliczności pracy w makroskali całego procesu.

W istniejących warunkach zagadnienie sprowadza się do wydzielenia strefy lub kolumny kontaktowej, w której zachodzi proces wymiany jonowej oraz stref lub oddzielnych części instalacji, w których zachodzą pozostałe operacje, z pełnego cyklu międzyregeneracyjnego, charakterystycznego dla konwencjonalnej wymiany jonowej na złożu stacjonarnym. Odpowiednie zabiegi konstrukcyjne pozwalają czasem na łączne zlokalizowanie kilku funkcji wynikających z więcej niż jednej operacji.

Pełny cykl międzyregeneracyjny ciągłej wymiany jonowej jest najlepiej widoczny na schemacie układu pętlicowego reprezentującego proces *Higginsa* (rys. 4-12). Właściwa.



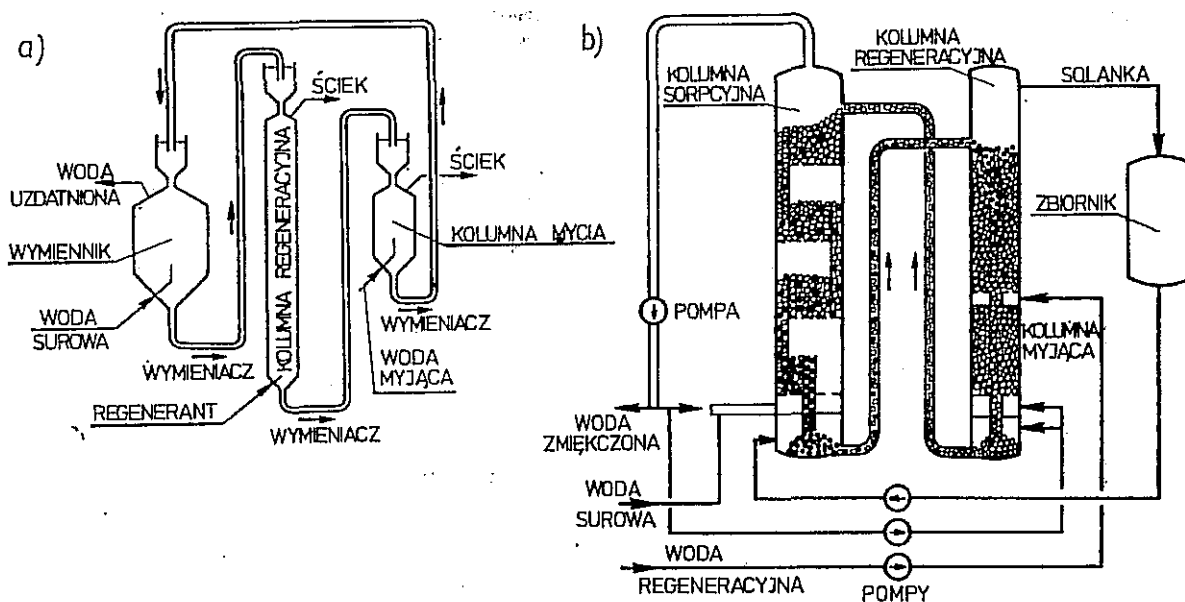
Rys. 4-12. Ciągła wymiana jonowa w instalacji pętlicowej z obiegiem wymuszonym przez pulsację. System *Higginsa*

wymiana jonowa zachodzi w rozszerzonej strefie kontaktowej, gdzie okresowo wprowadzony jonit styka się w przeciwpądzie z wodą surową, doprowadzaną z górnej części strefy kontaktowej. Ruch jonitu jest wynikiem pracy pulsatora, który włącza się na krótko co 10 minut. Po przejściu strefy kontaktowej wyczerpany jonit dostaje

się do strefy płukania, która stanowi zwieńczenie pętli, w postaci prostego odcinka kolumny otwierającego w pewnym sensie obieg i pozwalającego na płukanie złoża. Dalej, po przejściu przez strefę właściwej pulsacji, jonit przemieszcza się przez najdłuższą strefę regeneracji, znowu w przeciwnym kierunku przepływu czynnika regeneracyjnego. Wreszcie przed wejściem ponownie do strefy kontaktowej przechodzi przez odcinek pętli, w którym następuje przeciwprądowe odmycie nadmiaru regenerantu.

Układ pętlicowy jest zarazem jednym z nielicznych spośród wielu zaproponowanych układów ciągłej wymiany jonowej, który został zrealizowany na skalę pełnotechniczną. Wydaje się, że większość pozostałych propozycji ciągłej wymiany jonowej stanowi próbę obejścia tego rozwiązania, spełniającego podstawowe warunki stawiane metodzie ciągłej wymiany jonowej. Dekationizacja i deanionizacja prowadzone są tu w oddzielnych obiegach.

Natomiast reprezentatywnym przykładem układu trzech niezależnych kontaktorów, przez które krąży jonit w pełnym cyklu międzyregeneracyjnym, jest instalacja firmy Asahi (rys. 4-13a). Sorpcja odbywa się w wymienniku o złożu quasi-stacjonar-



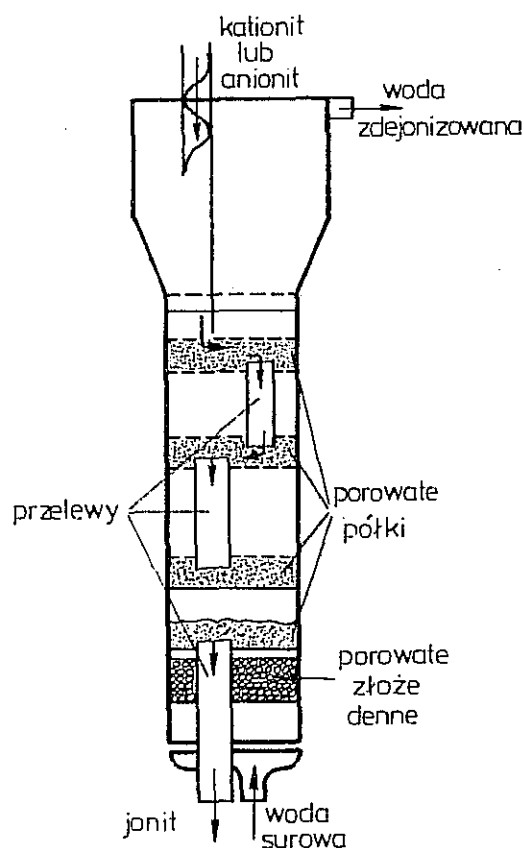
Rys. 4-13. Ciągła wymiana jonowa: a) instalacja o trzech niezależnych kontaktorach: sorpcji, regeneracji i mycia oraz wymuszonym obiegu jonitu (system Asahi), b) instalacja dwukolumnowa z kolumną sorpcyjną pracującą przy złożu zawieszonym oraz kolumną regeneracyjno-myjącą (system Fluicon)

nym, gdyż w stosunku do jego objętości tylko nieznaczna część jest w obiegu. Zasilanie kolumny od dołu, odbiór produktu u góry. W górnej części zasobnik zregenerowanego i odmytego jonitu zaopatrzony jest w urządzenie dozujące jonit do kolumny sorpcyjnej. Usuwanie obsadzonego jonitu następuje z dołu wymiennika, na górę drugiej kolumny do jej zasobnika, skąd znów jonit doprowadzany jest do strefy kontaktu z roztworem regenerantu płynącego w przeciwnym kierunku, z dołu do góry kolumny. Jonit odprowadzany dołem zostaje skierowany do zasobnika trzeciej najmniejszej kolumny, w której następuje przeciwprądowe mycie jonitu. Każda z kolumn ma niezależny sy-

stem ciśnieniowego sterowania dozowaniem i przemieszczaniem jonitu, które to systemy są optymalizowane i sterowane łącznie. System Asahi został zrealizowany na skalę przemysłową w wielu krajach.

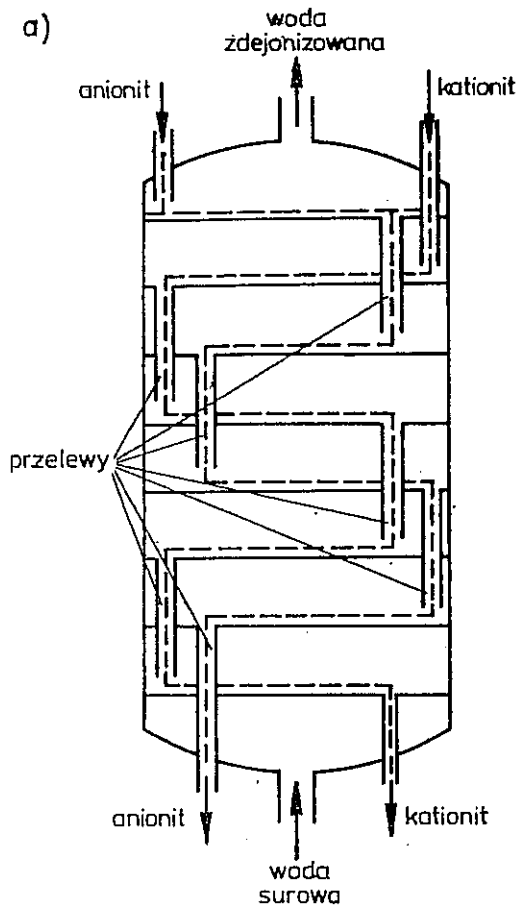
Oba omówione systemy działają na zasadzie złoża przemieszczającego się w przeciwnym kierunku do przepływających roztworów. Na innej zasadzie oparty jest proces Flui-con (rys. 4-13b) operujący złożem w stanie zawieszonym. Pierwszym członem instalacji jest kolumna sorpcyjna, do której od góry doprowadzany jest w sposób ciągły jonit, opadający w stanie sfluidyzowanym na kolejne poziomy kolumny zasilanej od dołu wodą surową. Następnie jonit przetransportowany zostaje na górę drugiej dwuczłonowej kolumny, gdzie zostaje zregenerowany i opadając w złożu zawieszonym do dolnej części zostaje odmyty od nadmiaru czynnika regeneracyjnego i przetransportowany ponownie na górę kolumny sorpcyjnej. Fluidyzacja złoża kolumny drugiej jest utrzymywana przez zasilanie tzw. wodą regeneracyjną na granicy obu członów kolumny oraz przez zasilanie denne, którego strumień jest rozgałęziony dla napędu do kolumny sorpcyjnej. Napęd złoża z dołu pierwszej kolumny zapewnia strumień regeneracyjnego roztworu solanki (instalacja stosowana jest do zmiękczenia wody i pracuje w cyklu sodowym).

Radziecki system SPT operuje kolumną wielopółkową, w której jonit transportowany jest hydraulicznie z jednego poziomu na drugi przechodząc odpowiednimi „przelewami”. Schemat wymiennika typu SPT przedstawia (rys. 4-14).

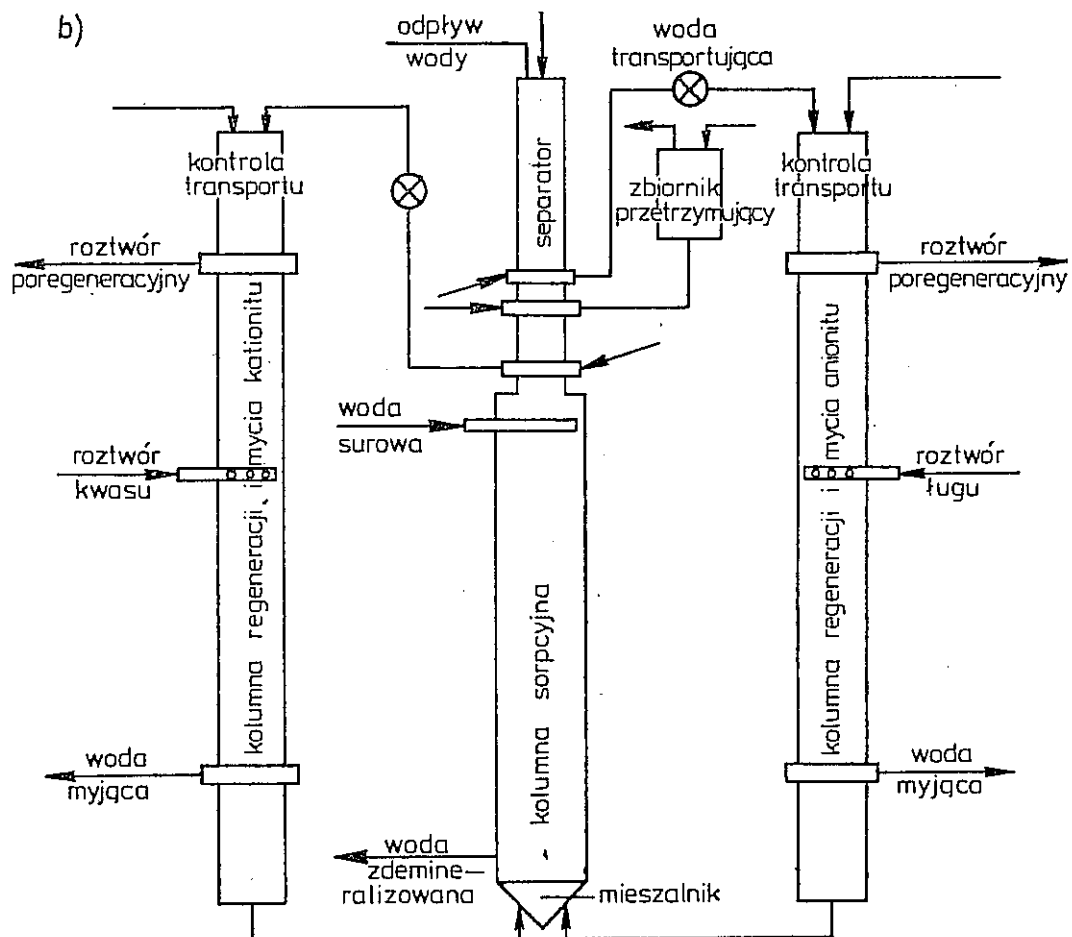


Rys. 4-14. Ciągła wymiana jonowa w kolumnie wielopółkowej (system SPT)

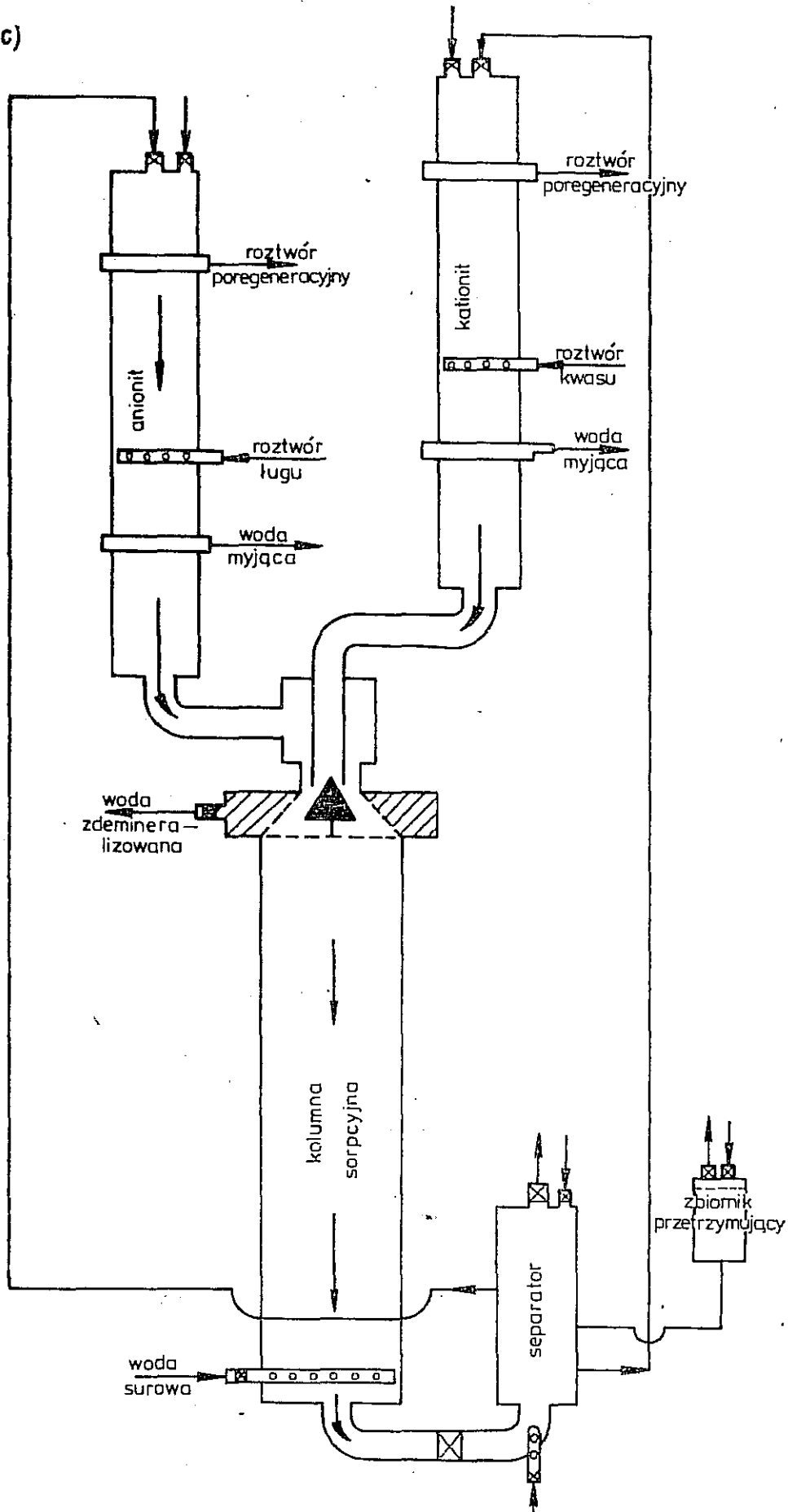
Interesującą modyfikacją systemu SPT opracowano w Polsce [92] łącząc przelewami co drugą półkę w kolumnie sorpcyjnej i uzyskując w ten sposób możliwość prze-



Rys. 4-15. Instalacje do ciągłej wymiany jonowej opracowane w Polsce: a) modyfikacja systemu SPT, b) instalacja do ciągłej wymiany jonowej w złożu mieszanym, c) jak b) z kolumną regeneracyjną nad kolumną sorpcyjną



c)



plywu dwóch nie mieszających się strumieni jonitów. Osiągnięto efekty dejonizacji zbliżone do wyników pracy na złożu mieszanym.

Istotną cechą różniącą tę instalację od typowego aparatu ze złożem mieszanym jest wyeliminowanie separacji i mieszania jonitów, operacji szczególnie kłopotliwych w technikach ciągłych (rys. 4–15a).

Inną realizację do ciągłej wymiany jonowej w złożu mieszanym opracowaną w Polsce [93] w dwóch wariantach konstrukcyjnych przedstawiono na rys. 4–15.

W wariantcie pierwszym (rys. 4–15b) separator został umieszczony bezpośrednio na kolumnie sorpcyjnej. Separacja złoża mieszanego odbywa się w ten sposób, że część wody surowej wprowadzonej do kolumny sorpcyjnej wpływa również do separatora. Po rozwarstwieniu złożów kationitu i anionitu odpływ zostaje zamknięty i złożo w separatorze osiada. Po skończeniu sorpcji następuje dwustadyczny transport jonitu. W pierwszym stadium jonity z separatora przenoszone są do kolumn regeneracyjno-myjących w ten sposób, że woda wytwarza nadciśnienie w górnej części separatora. Następnie otwiera się zawór doprowadzający wodę wspomagającą transport jonitu i zawór odprowadzający roztwór po regeneracji anionitu z kolumny regeneracyjno-myjącej anionit, umożliwiając w ten sposób przejście anionitu do tej kolumny.

Podobnie przetransportowana zostaje warstwa pośrednia, z tym że do zbiornika przetrzymującego, a woda transportująca jonity odprowadzana jest przez zawór u góry zbiornika.

Kationit zostaje doprowadzony do kolumny regeneracyjno-myjącej przez otwarcie zaworu odprowadzającego roztwór poregeneracyjny. Oczywiście transport wywołany jest przez wodę.

Po przeniesieniu jonitów z separatora do kolumn regeneracyjno-myjących następuje drugie stadium transportu polegające na przesunięciu hydraulicznym jonitów w instalacji. Kontrola ilości przesuwanego jonitów prowadzona jest za pomocą układu fotokomórek wbudowanych w górną część kolumn regeneracyjno-myjących.

Zregenerowane i odmyte jonity przenoszone są przez mechaniczny układ mieszający do kolumny sorpcyjnej. Jednocześnie górna warstwa wyczerpanego jonitu przechodzi z kolumny sorpcyjnej do separatora, gdzie łączona jest z równocześnie doprowadzanymi jonitami ze zbiornika przetrzymującego.

W wariantcie drugim (rys. 4–15c) kolumny regeneracyjno-myjące zostały umieszczone nad kolumną sorpcyjną. Uzyskano w ten sposób niezależny od kolumny sorpcyjnej układ separacji jonitów.

4.6. Zastosowanie wymiany jonowej w uzdatnianiu i odnowie wody oraz odzyskiwaniu cennych składników ze ścieków [16], [55], [63]

Powstanie wymiany jonowej jako techniki przemysłowej jest nierozdzielnie związane z preparatyką wody i choć w ciągu ponad 40 lat rozwoju tego kierunku chemii i technologii polimerów zaproponowano setki najrozmaitszych zastosowań, przemysłowa wymiana jonowa wiąże się przede wszystkim z uzdatnianiem wody dla potrzeb

energetyki, a w dalszej kolejności chemii i innych gałęzi przemysłu stosujących wodę uzdatnianą o różnym zakresie i poziomie dejonizacji.

Przy przewidywanym dalszym rozwoju wymiany jonowej dla potrzeb uzdatniania wody, i to w większym jeszcze stopniu jakościowym niż ilościowym, należy się spodziewać względnie szybkiego rozwoju innych zastosowań, zwłaszcza związanych z odnową wody i odzyskiwaniem cennych składników ścieków przemysłowych.

Przedstawienie w tym podrozdziale niektórych ze stosowanych obecnie i rozwijanych technologii powinno pozwolić na zorientowanie się w możliwościach wymiany jonowej i dać podstawy do analitycznego spojrzenia na problemy wodno-ściekowe przez pryzmat możliwości, jakie stwarza wymiana jonowa.

4.6.1. Uzdatnianie wody

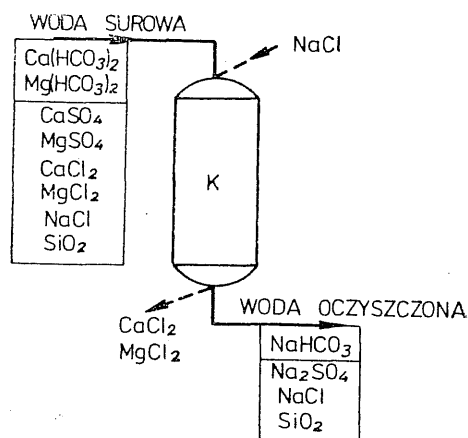
Uzdatnianie wody tylko pozornie nie ma związku z problematyką ekologiczną. W rzeczywistości wiąże się z nią bardzo ściśle, i to zarówno ze względu na wprowadzenie do obiegów użytkowych wody o określonym składzie, jak też przede wszystkim przez wpływ przemysłowych technik uzdatniania wody na środowisko przyrodnicze. Ponieważ woda przemysłowa musi być uzdatniana, i to w stale rosnących objętościach, nie jest obojętne, jaką odbywa się to techniką i jakie ilościowe i jakościowe ścieki i szlamy powstają w tym procesie.

Ponadto techniki uzdatniania wody są bardzo zbliżone, a często identyczne z technikami odnowy wody, których znaczenia ekologicznego nie trzeba uzasadniać [89].

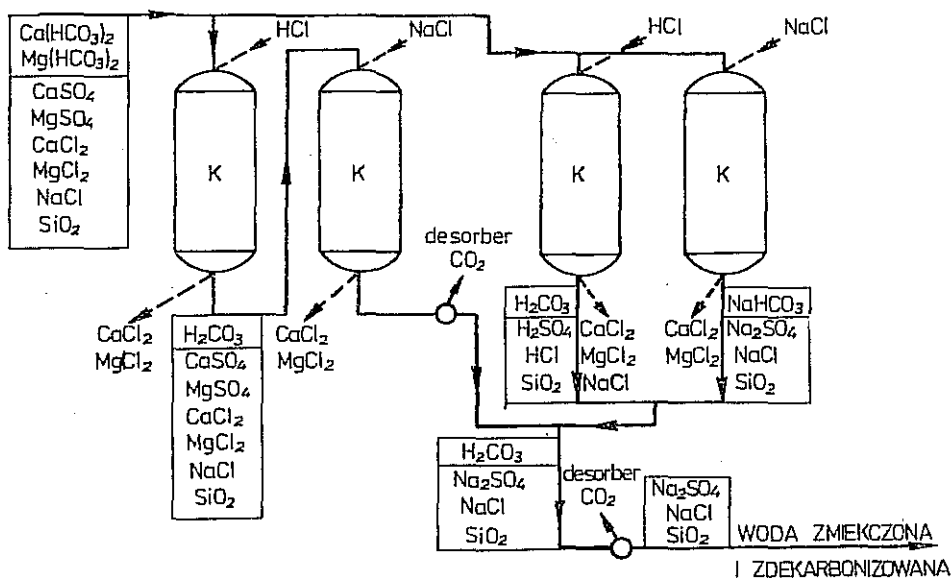
4.6.1.1. Zmiękczenie i częściowa dejonizacja. Zmiękczenie mające na celu wymianę dwuwartościowych jonów wapnia i magnezu na jednowartościowe jony sodowe prowadzi się zasadniczo w cyklu sodowym regenerując złożo silnie kwaśnego kationitu roztworem solanki (rys. 4-16).

Jednak bardzo często woda zmiękczana ma dużą twardość węglanową. Ten typ twardości wymaga kationitu w formie wodorowej, gdyż powstaje wtedy słaby kwas węglowy, łatwo rozkładający się z wydzieleniem swego bezwodnika — dwutlenku węgla, który może być mechanicznie odgazowany, co znacznie zmniejsza mineralizację wody.

W takim przypadku można zastosować zmiękczenie z dekarbonizacją w układach



Rys. 4-16. Zmiękczenie na złożu jednokolumnowym

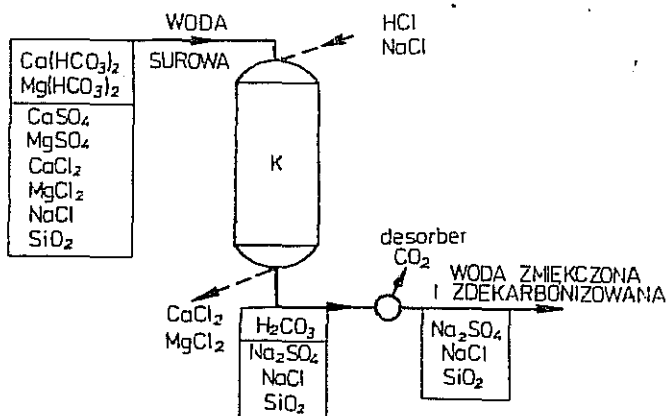


Rys. 4-17. Zmiękczenie z dekarbonizacją na złożach dwukolumnowych w układzie szeregowo-równoległym

dwukolumnowych szeregowych lub równoległych (rys. 4-17), przy czym w obu przypadkach pierwsza z kolumn regenerowana jest kwasem.

Wreszcie możliwy jest również wariant jednokolumnowy (rys. 4-18) przy zastosowaniu mieszanego regenerantu w kolejności podawania: kwas, solanka, i w stosunkach stechiometrycznie odpowiadających stosunkowi twardości węglanowej i niewęglanowej.

Wśród ciągle jeszcze niezbyt licznych doniesień o przemysłowych instalacjach do ciągłej wymiany jonowej znajduje się przykład stosowania procesu *Higginsa* do zmięk-



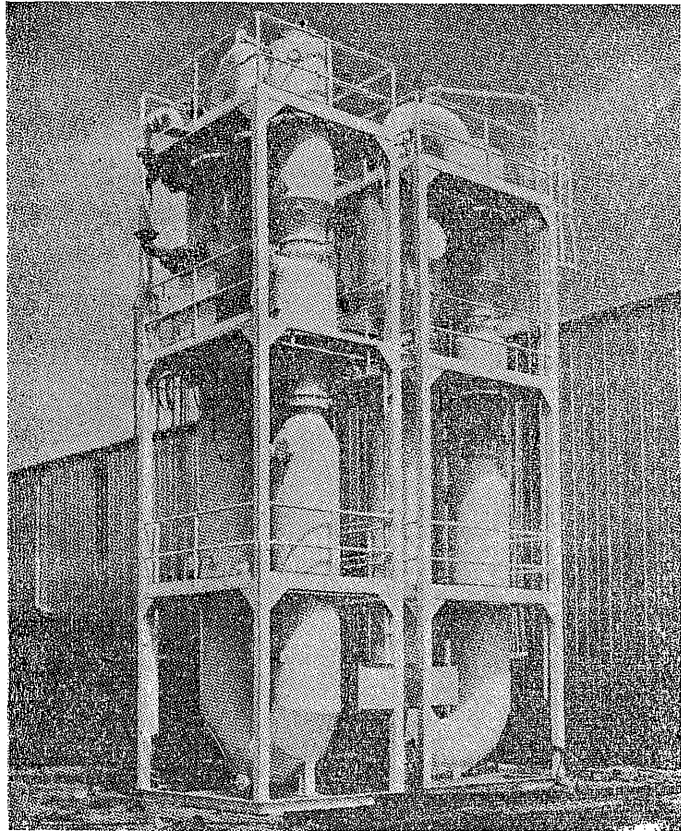
Rys. 4-18. Zmiękczenie jednokolumnowe z mieszaną regeneracją kwasowo-solankową

czenia wody. Instalacja składająca się z modułów firmy Chem-Seps przedstawionych na rys. 4-19 osiąga wydajność ok. 100 tys. m³/d, przy czym wymiennicz pracuje w cyklu wodorowym.

Również opisany proces Fluicon został zastosowany w jednostce zmiękczej wodę w cyklu sodowym, co prawda pracującej ze znacznie mniejszymi wydatkami, bo w granicach 2,5 tys. m³/d.

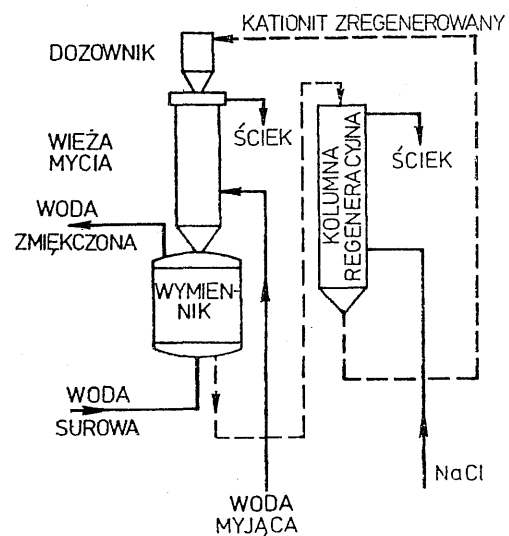
Przy użyciu kationitu słabo kwaśnego, przeważnie kationitu karboksylowego, w złożu jednokolumnowym regenerowanym kwasem prowadzi się częściową demi-

neralizację wód o bardzo wysokiej twardości węglanowej, mającą na celu usunięcie węglanów w postaci dwutlenku węgla, jak to już opisano w zmiękczeniu mieszanym. Uzyskuje się równocześnie zubożenie wody.



Rys. 4-19. Instalacja ciągła do zmiękczenia wody przy użyciu modułów firmy Chem-Seps

Najbardziej niezawodną instalacją do zmiękczenia wody przez ciągłą wymianę jonową wydaje się układ według systemu Asahi, przedstawiony na rys. 4-20. Instalacja składa się z wymiennika wypełnionego kationitem karboksylowym, do którego doprowadzana jest od dołu woda surowa w przeciwnym kierunku do ruchu jonit, doprowadzono z dozownika zwiężczającego wieżę myjącą jonit po regeneracji; wieża osadzona jest na szczycie kolumny jonowymiennej. Odmywanie nadmia-

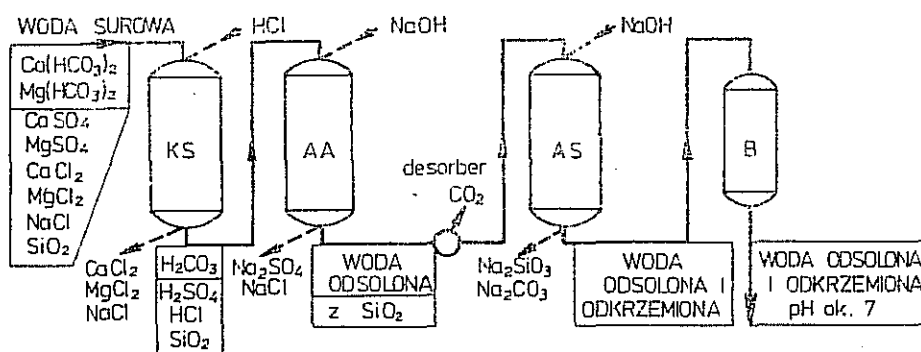


Rys. 4-20. Instalacja do ciągłego zmiękczenia wody systemu Asahi

Najprostszy przykład dejonizacji to praca układu dwukolumnowego, zawierającego silnie kwaśny kationit i silnie zasadowy anionit, uzupełnionego zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 4-24 trzecią kolumną buforującą pH, jeżeli warunki odbioru wody uzdatnionej wymagają takiej regulacji.

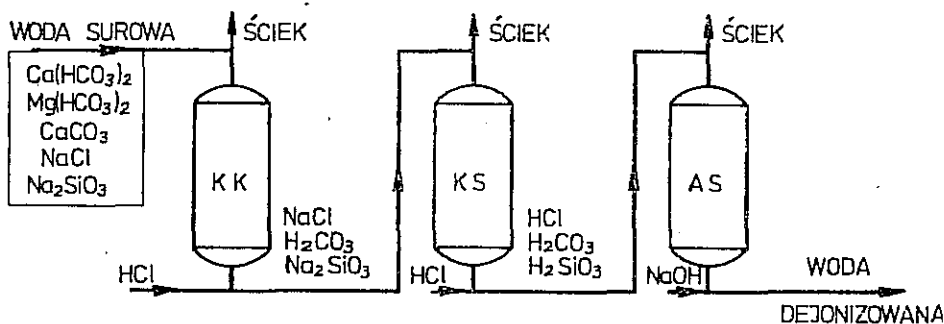
Najczęściej jednak spotyka się wielokolumnowe układy o złożach zależnych od składu wody surowej.

Przy stosunkowo niskiej twardości wody i małej zawartości kationów wielowartościowych stosuje się układ trójkolumnowy złożony z silnie kwaśnego kationitu, słabo zasadowego anionitu przejmującego główne obciążenie anionów silnych kwasów i anionitu silnie zasadowego, pracującego w tych warunkach z dużą skutecznością odkrzemiania i usuwania resztkowego kwasu węglowego (rys. 4-25).



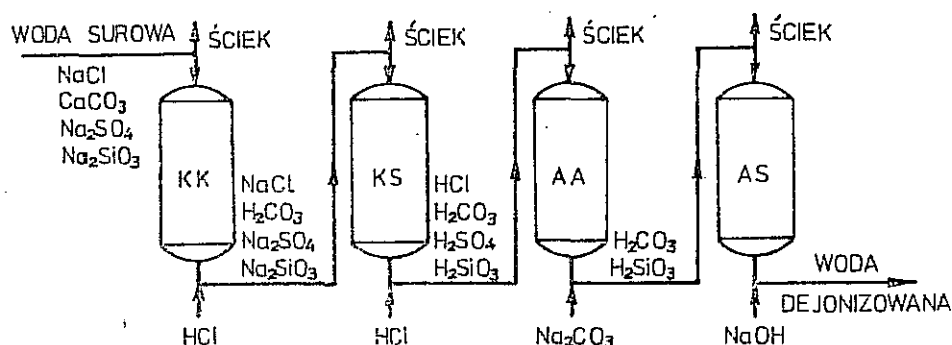
Rys. 4-25. Dejonizacja wody o niskiej twardości i małej zawartości kationów wielowartościowych w instalacji składającej się z silnie kwaśnego kationitu (KS), słabo zasadowego anionitu (AA) i silnie zasadowego anionitu (AS)

Przy dużej twardości węglanowej, a bardzo małej niewęglanowej, optymalny będzie układ trójkolumnowy identyczny z przedstawionym na rys. 4-23, z tym że ostatnia kolumna anionowymienna zamiast jonitu słabo zasadowego zawiera silnie zasadowy (rys. 4-26).



Rys. 4-26. Dejonizacja wody o dużej twardości węglanowej i małej twardości niewęglanowej w instalacji trójkolumnowej: słabo kwaśny kationit, silnie kwaśny kationit i silnie zasadowy anionit

Wreszcie przy równym i dużym udziale twardości węglanowej i niewęglanowej konieczny będzie układ czterokolumnowy zawierający oba typy kationitów i oba typy anionitów i łączący funkcje dwóch poprzednich układów (rys. 4-27).



Rys. 4-27. Dejonizacja wody twardej o dużym udziale obu typów twardości w instalacji o złożach słabo i silnie kwaśnego kationitu oraz słabo i silnie zasadowego anionitu

We wszystkich przypadkach przy wymaganiu od wody pH równego 7 konieczne będzie stosowanie kolumny buforowej. Tylko przypadkowy stosunek składników mineralnych w wodzie surowej może dać w efekcie dejonizacji wodę obojętną, przy czym największe prawdopodobieństwo takiego korzystnego efektu będzie przy instalacji czterokolumnowej.

Poziom dejonizacji, który zapewniają przedstawione układy, a reprezentują oporności dochodzące do poziomu setek tysięcy ohm·cm (przewodnictwo poniżej 10 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), jest całkowicie wystarczający dla większości zastosowań. Jednak niektóre technologie: jak produkcja półprzewodników czy lamp kineskopowych, analityka mikroelementów, procesy elektrochemiczne i inne, wymagają wody superczystej. W tych przypadkach stosuje się całkowitą dejonizację na złożu mieszanym.

Przedstawiono już zasadę działania i pełny cykl międzyregeneracyjny pracy złoża mieszanego i oczywista jest komplikacja operacyjna w stosunku do kolumnowych układów jednozłożowych, ale nie jest to główny motyw, dla którego z reguły nie pracuje się na odosobnionej kolumnie ze złożem mieszanym, lecz poprzedza ją możliwie zaawansowanym układem wstępnego oczyszczania. Chodzi o to, że przy bezpośrednim zasilaniu złoża mieszanego wodą surową nie tylko bardzo szybko wyczerpuje się jego pojemność, ale przede wszystkim nie uzyskuje się takiego stopnia dejonizacji, jak przy zasilaniu pośrednim. Zasilanie bezpośrednie kryje ponadto niebezpieczeństwo względnie trwałego obniżania pojemności złoża mieszanego w następujących po sobie cyklach w wyniku wytrącania się, zwłaszcza w porach anionitu, soli trudno rozpuszczalnych w alkalicznych warunkach regeneracji tego jonitu, co wymaga okresowo bardzo delikatnych zabiegów odnowy pełnej zdolności jonowymiennej złoża.

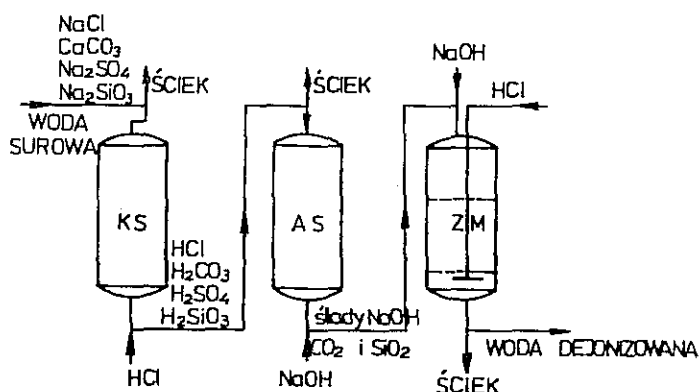
Przy bezpośrednim zasilaniu złoża mieszanego osiąga się parametry dejonizacji na poziomie 10⁶ ohm·cm, gdy przy pośrednim zasilaniu możliwe jest zejście do poziomu powyżej 10 Mohm·cm oporności (przewodnictwo poniżej 0,1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Schemat najprostszego i najczęściej spotykanego układu przedstawiono na rys. 4-28.

Godne podkreślenia jest, że woda opuszczająca złoża mieszane ma automatycznie pH ściśle równe 7 i nie wymaga żadnego dodatkowego buforowania.

Przedstawiono już parametry standardowych wymienników jonowych i można dodać, że przy relacjonowanych średnicach i wysokościach złoża objętości złoża największych wymienników sięgają ponad 20 m³ jonitu. Nakładając na to pojemności

jonowymienne stosowanych jonitów otrzyma się obraz możliwości sorpcyjnych konkretnego złoża.

Z analizy potrzeb wody uzdatnionej wynika, że we wszystkich zakresach dejonizacji nawet największe złoże pojedynczego wymiennika nie sprosta zapotrzebowaniu. Ponadto w układach konwencjonalnych konieczna jest rezerwa pojemności wynikająca



Rys. 4-28. Instalacja trójkolumnowa do całkowitej dejonizacji wody na złożach silnie kwaśnego kationitu (KS), silnie zasadowego anionitu (AS) i złożu mieszanym (ZM)

z okresowego charakteru pracy instalacji. Stąd konieczne jest powielanie układu podstawowego, które przeważnie ma charakter powielania bezpośredniego, tzn. mnoży się proporcjonalnie wszystkie elementy układu. Czasami wprowadza się układy kombinowane, w których konkretne wymienniki spinają ciągi równoległe.

Przejrzysty przykład powielania układu podstawowego pokazuje schemat na rys. 4-29. Są tu trzy równoległe ciągi szeregowo składające się ze słabo i silnie kwaśnych kationitów, słabo i silnie zasadowych anionitów oraz złoża mieszanego. Całym systemem można sterować ręcznie przy prawidłowej kontroli konduktometrycznej, ewentualnie uzupełnionej kontrolą silikametryczną.

Inny przykład powielenia układu przedstawia schemat na rys. 4-30. Są tu również trzy ciągi wymienników składające się z silnego kationitu, słabego i silnego anionitu oraz złoża mieszanego. Widać jednak, że na każdym poziomie równoległych identycznych złożeń wprowadzono pętlę spinającą poprzecznie, co umożliwia wyłączenie jednego z wymienników dla regeneracji. Taki szeregowo-równoległo-krzyżowy układ wymaga bardzo złożonego układu automatycznego sterowania, regulującego przepływy w zależności od regeneracyjnych wyłączeń poszczególnych wymienników.

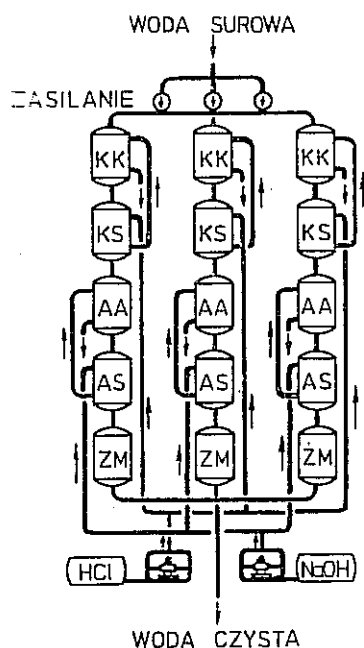
Pokazane przykłady są tylko najprostszymi systemami, zapewniającymi optymalizację gabarytów instalacji oraz ekonomikę regeneracji.

Omawiając zasady ciągłej wymiany jonowej przedstawiono możliwości demineralizacji i dejonizacji wody przy użyciu tych układów. Opisano również wcześniej zasadę złoża mieszanego w wersji kolumnowego złoża stacjonarnego składającego się z równopojemnościowych objętości kationitu i anionitu.

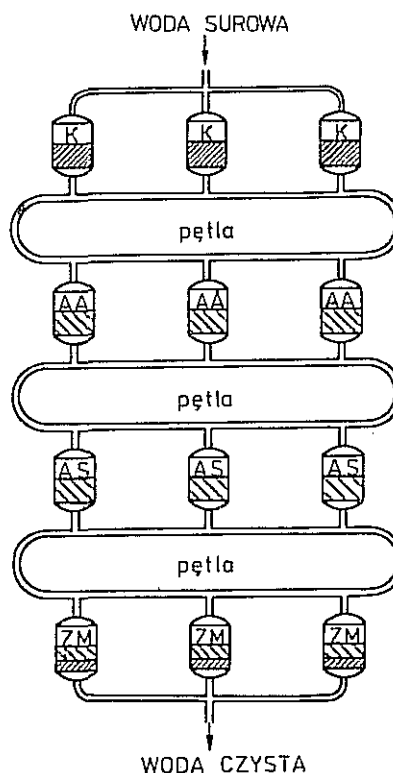
Pojęcie złoża mieszanego jest użyte w nieco innym znaczeniu w demineralizacyjnej instalacji ciągłej systemu *Higginsa* zbudowanej przez firmę Chem-Seps. Tu w układzie pętlicowym znajduje się mieszanina słabo kwaśnego i silnie kwaśnego kationitu w proporcjach zależnych od stosunku jonów wodorowęglanowych do pozostałych anionów. Mieszanina zawiera znacznie więcej kationitu słabo kwaśnego, którego stosunek do kationitu silnie kwaśnego przewyższa stosunek kwaśnych węglanów do pozosta-

łych anionów. Ten nadmiar zapewnia bardzo ekonomiczną regenerację złoża, gdyż wykorzystuje się tylko małą część silnych kwasów (przeważnie siarkowego).

Jeszcze inny wariant dejonizacji przedstawia instalacja typu Asahi firmy Degremont (rys. 4-31), w której element dekarbonizacji jonowymiennej i mechanicznej połączono ze złożem mieszanym.



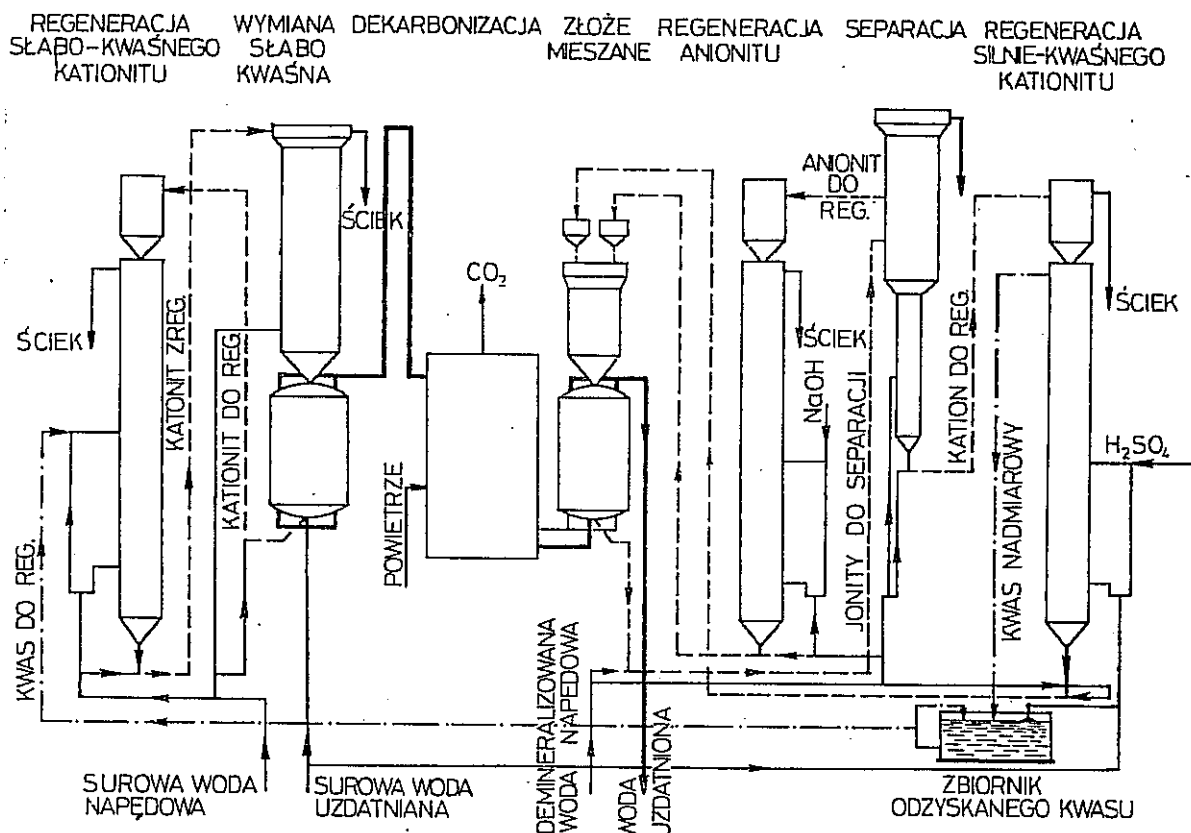
Rys. 4-29. Wielokolumnowy układ całkowitej dejonizacji o trzech równoległych ciągach składających się ze złożów słabo i silnie kwaśnych kationitów, słabo i silnie zasadowych anionitów i złożów mieszanych



Rys. 4-30. Wielokolumnowy układ całkowitej dejonizacji wody składający się ze złożów silnie kwaśnego kationitu, silnie i słabo zasadowego anionitu i złożów mieszanych, spinanych pętlami poprzecznymi

W pierwszym wymienniku zwieńczonym wieżą myjącą i połączonym z kolumną regeneracyjną następuje proces dekarbonizacji na złożu słabo kwaśnego kationitu karboksylowego pracującego w cyklu wodorowym. Zasadniczy wymiennik zawiera złożo mieszane kationitowo-anionitowe, którym zasilany jest z dwóch dozowników przez wieżę mieszającą, gdzie równocześnie zachodzi wzajemne zobojętnienie nadmiarów czynników regeneracyjnych. Wyczerpane złożo odprowadzane jest hydraulicznie z dołu wymiennika do kolumny separacyjnej, skąd górna warstwa anionitu dostaje się do kolumny regeneracji alkalicznej, a dolna warstwa kationitu do kolumny regeneracji kwaśnej, z której kwas poregeneracyjny zbierany w specjalnym zbiorniku przesyłany jest do regeneracji kolumny dekarbonizacyjnej.

Jak widać z omówionych przykładów, zarówno dotyczących konwencjonalnej wymiany jonowej, jak też nowszych rozwiązań, stosowana jest duża różnorodność zestawów wymienników jonitowych w zależności od warunków zasilania i docelowych pa-



Rys. 4-31. Instalacja firmy Degremont do ciągłej dejonizacji z dekarbonizacją jonowymienną i mechaniczną oraz złożem mieszanym

rametrów jakości wody. Najczęściej stosowane układy złoż jonitowych dla pełnienia określonych funkcji technologicznych podano w tablicy 4-3.

Konieczne jest jeszcze przynajmniej skrótowe wyjaśnienie zjawiska tzw. „przeskoku sodu” w trakcie operacji dekationizacji wody, polegające na pojawianiu się w wycieku prawidłowo zregenerowanej i odmytej kolumny kationitowej pewnych ilości jonów sodowych. „Przebiekanie sodu” jest tym większe, im woda dekationizowana jest bardziej miękka i mniej alkaliczna.

Termin „przeskok” jest w istocie mylący, gdyż pojawiający się w wycieku sól nie pochodzi z niedoskonałej sorpcji w aktualnie prowadzonym cyklu, lecz z desorpcji pozostałości sodu nie zregenerowanego w cyklu poprzednim, w warunkach ekonomicznie uzasadnionego nadmiaru kwasu użytego do regeneracji.

Przy stosowaniu do regeneracji tańszego kwasu siarkowego zjawisko „przebiekania sodu” występuje na większą skalę niż przy użyciu kwasu solnego. Tak więc przy niekorzystnym składzie wody uzdatnianej i odpowiednio wysokich wymaganiach stawianych wodzie uzdatnionej należy rozważyć optymalny technologicznie i ekonomicznie wariant regeneracji kationitu, stosując zarówno większe nadmiary czynnika regeneracyjnego, jak też odpowiedniejszy do tego celu kwas.

Najczęściej stosowane układy złożeń jonitowych

Układ nr	Funkcja	Złożeń jonitowe w kolejności pracy w układzie					Dekarbonizator	Uwagi
		kationit silnie kwaśny	kationit słabo kwaśny	anionit silnie zasad.	anionit słabo zasad.	złożenie mieszane		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Zmiękczenie	1						w cyklu sodowym
2	Zmiękczenie		1				2	w cyklu wodorowym
3	Zmiękczenie	1,2					3	wodorowo-sodowe, szeregowo
4	Zmiękczenie	1,2					3	wodorowo-sodowe, równoległe
5	Demineralizacja	1			2			przy niskiej twardości węglanowej
6	Demineralizacja	1			2		3	umiarkowana twardość węglanowa
7	Demineralizacja	1,4			2		3	kolumna 4 dla buforowania pH
8	Demineralizacja	2	1		3		4	duża twardość węglanowa
9	Dejonizacja	1 (3)		2 (3)				kolumna 3 dla ewentualnego buforowania pH
10	Dejonizacja	1		3			2	pośrednia dekarbonizacja
11	Dejonizacja	1		4	2		3	niska twardość ogólna
12	Dejonizacja	2	1	4			3	duża twardość węglanowa i niska niewęglanowa
13	Dejonizacja	2	1	5	3		4	duża twardość ogólna i równa tw. węgl. i niewęgl.
14	Dejonizacja	1,4		3,5			2	
15	Dejonizacja	1,4		5	2		3	
16	Całkowita dejonizacja					1		woda nisko zmineralizowana lub mały pobór
17	Całkowita dejonizacja	1				3	2	warunki zasilania odpowiadające dejonizacji
18	Całkowita dejonizacja	1			2	4	3	

1	2	3	4	5	6	7	8	9
19	Całkowita dejonizacja	1		3		4	2	
20	Całkowita dejonizacja	2	1	4		5	3	
21	Całkowita dejonizacja	2	1	5	3	6	4	

4.6.2. Odsalanie wody

Konwencjonalny proces wymiany jonowej, przy jego periodycznym charakterze, a nawet nowoczesne ciągle wersje tego procesu pozwalają na dejonizowanie wody do zawartości w wodzie surowej 500 mg soli/dm³. Powyżej tej wartości bardzo skracają się cykle międzyregeneracyjne, wytwarzane są duże ilości ścieków poregeneracyjnych i proces traci sens techniczny i ekonomiczny.

W gospodarce wodno-ściekowej występują jednak duże objętości wód o wyższej mineralizacji (do około 1÷3 g soli/dm³). Są to zarówno zasoby naturalnych wód słonawych, coraz bardziej interesujące ze względu na pogłębiający się deficyt słodkich wód dyspozycyjnych, jak też produkty ściekowe niemożliwe do odprowadzenia do odbiorników wód powierzchniowych ze względu na ich mineralizację.

Zakres stężeń, o którym mowa, nie kwalifikuje się więc już do zastosowania konwencjonalnej wymiany jonowej, ale jest jeszcze zbyt niski, aby efektywnie móc stosować elektrodializę czy inne techniki membranowe (por. rozdz. 5). Zresztą właśnie techniki membranowe stosowane w procesach odsalania dostarczają jako jednego z produktów (dializat, permeat) wody o zasoleniu przewyższającym górną granicę opłacalności konwencjonalnej wymiany jonowej.

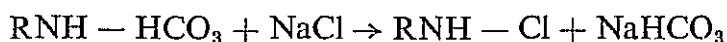
W tej sytuacji opracowano kilka procesów nadających się przy różnych zastrzeżeniach do zastosowania w omawianym pośrednim zakresie stężeń.

Proces „Desal” opracowany przez Rohm and Haas Comp. stosuje szeregowy odwracalny układ trójkolumnowy, w którym skrajne kolumny wypełnione są specjalnym anionitem słabo zasadowym, a środkowa kolumna kationitem słabo kwaśnym. Podstawą procesu jest możliwość przeprowadzenia anionitu słabo zasadowego w postaci wodorowęglanową i jej duża selektywność i pojemność jonowymienna w stosunku do jonów chlorkowych. Proces jest wielostopniowy.

W pierwszej fazie noszącej nazwę „karbonizacji” następuje przeprowadzenie anionitu w formę wodorowęglanową według reakcji:



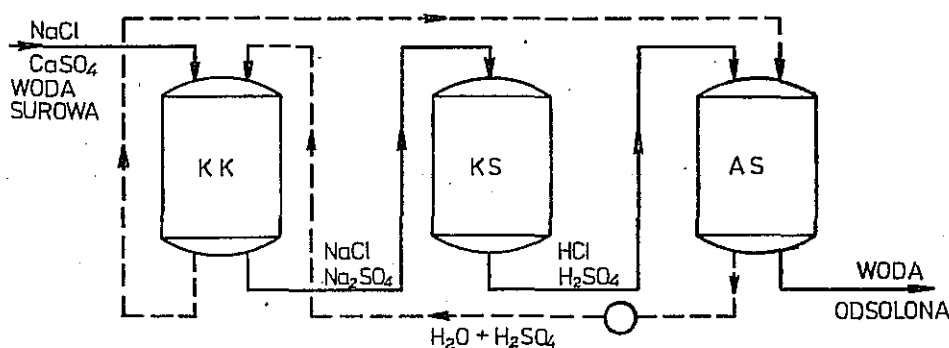
W drugiej fazie zwanej „alkalizacją” następuje wymiana wodorowęglanów na chlorki zgodnie z reakcją:



W trzeciej fazie określanej jako „dealkalizacja” powstały kwaśny węglan sodowy jest rozkładany na złożu wg reakcji:

silne kwasy powstałe z anionów zawartych w wodzie surowej. Gdy taka kwaśna woda dostaje się na złożę anionitu w formie siarczanowej, zachodzą reakcje według powyższego schematu i po zamianie siarczanów na kwaśne siarczany zwalnia się drugie centrum anionoczynne, do którego przyłącza się jedna z reszt silnych kwasów. O przebiegu procesu cały czas decyduje równowaga reakcji między siarczanami a kwaśnymi siarczanami. Kationit jest regenerowany jak w układach konwencjonalnych kwasem siarkowym, natomiast do regeneracji anionitu używa się wody surowej (jeżeli jej alkalizność jest wystarczająco wysoka) lub wody alkalizowanej mlekiem wapiennym. Regeneracja wodą powoduje rozcieńczenie i zobojętnienie kwasu w złożu oraz przejście anionitu ponownie w formę siarczanową.

Jeżeli zasadowość wody surowej przekracza 10% całej mineralizacji (optimum 20%), możliwe jest uzupełnienie układu jeszcze jedną kolumną (rys. 4-33) ze złożem słabo kwaśnego kationitu, którą łączy się w szereg jako kolumnę pierwszą. Kolumna

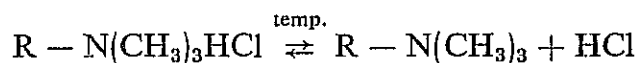
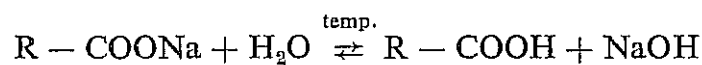


Rys. 4-33. Odsalanie wody w trójkolumnowym układzie złożów słabo kwaśnego kationitu, silnie kwaśnego kationitu i silnie zasadowego anionitu, według procesu „Sul-bi-Sul”

ze słabo kwaśnym kationitem może być łączona w obieg zamknięty z kolumną anionowymienną, co sprzyja przesunięciu równowagi w stronę tworzenia siarczanów, a więc regeneruje złożę anionitu tak długo, jak długo w wodzie obiegowej znajduje się choćby szczątkowa alkalizność.

W procesie „Sul-bi-Sul” możliwe jest również ekonomiczne odsalanie wody do ok. 3 g soli/dm³ w wodzie uzdatnianej. Woda regenerująca anionit poza wspomnianą zasadowością powinna mieć znaczną przewagę siarczanów nad chlorkami.

Bardzo nowatorską propozycję, jednak daleką od technicznej realizacji, przedstawili badacze australijscy w procesie nazwanym „Sirotherm”. Zastosowano tu kationit słabo kwaśny i anionit słabo zasadowy i wykorzystano zwiększoną hydrolizę ich soli w podwyższonej temperaturze wg reakcji:



Tak więc naprzemienne przepuszczanie zimnej i ciepłej wody zmineralizowanej przez złożę mieszane obu jonitów powoduje powstanie dwóch strumieni, zimnego rozcieńzonego (zdejonizowanego) i gorącego stężonego (solanki). W praktyce jednak napo-

tyka się duże trudności operacyjne, a przesunięcie równowagi obu reakcji w prawo jest ograniczone i pozwala na wykorzystanie ok. 25% całkowitej pojemności złoża.

Mimo przedstawionych trudności i zastrzeżeń zastosowanie procesu Sirotherm może rokować nadzieje przy sprzężeniu go z dużymi jednostkami energetycznymi, zwłaszcza z energetyką termojądrową, dopuszczającą wody słone w obiegach chłodniczych. W innym przypadku opłacalność procesu jest uzależniona od odzyskiwania ciepła i opanowania techniki frakcjonowanej odbioru wody dejonizowanej.

Wreszcie zastosowanie ciągłej wymiany jonowej, zwłaszcza według układu *Higginsa*, pozwala z jednej strony ograniczyć ilości ścieków, a z drugiej znacznie obniżyć zużycie regenerantów, przesuwając w dość istotny sposób w stosunku do pracy na złożu stacjonarnym granice opłacalności i technicznej efektywności tego procesu w zastosowaniu do odsalania wody.

4.6.3. Regulacja składu wody w obiegach otwartych i zamkniętych

Z problemów związanych z odnową wody dla celów pitnych i spożywczych na czoło wysuwa się nadmierna ilość dwóch składników: azotanów i fluorków.

O ile samo usunięcie azotanów przy użyciu anionitów silnie zasadowych nie następcza problemu, o tyle konieczna jest staranna kontrola składu wody pitnej, aby równocześnie nie nastąpiło zbyt dalekie jej zdemineralizowanie.

Selektywne usunięcie z wody nadmiaru fluorków przy użyciu anionitów jest trudne ze względu na ich niską selektywność, stąd stosuje się metodę pośrednią obsadzając kationit siarczanem glinu, który selektywnie sorbuje jony fluorkowe.

Nadmiar poszczególnych jonów może działać toksycznie w procesach produkcji środków spożywczych, na przykład nadmiar azotanów truje drożdże w procesie piwowarskim. Stąd szereg technologii środków spożywczych stosuje dejonizację wody (surowiec) używając wymienniczy jonowych.

Szkodliwe dla wielu technologii jony mogą być również wprowadzone do obiegu i znajdować się w efekcie w wodzie obiegowej za pośrednictwem chemikaliów. W ten sposób kwas solny może wprowadzić do technologii środków spożywczych, fotochemicznych czy farmaceutycznych niepożądane ilości żelaza. Dlatego odżelazianie kwasu solnego od poziomu ok. 10 mg/dm³ do poziomu ok. 1 mg/dm³ jest konieczne i prowadzone przy użyciu silnie zasadowego anionitu, który sorbuje kompleks (FeCl₄)⁻ powstający w środowisku kwasu solnego. Do regeneracji wystarczy woda wodociągowa, która rozcieńczając roztwór otaczający jonit, rozkłada kompleks wydzielając chlorek żelazowy, wymywany ze złoża. Pogłębiający się deficyt wody przemysłowo użytecznej z jednej strony i duże koszty jej uzdatniania z drugiej powodują, że dla wielu technologii wprowadza się zamknięte obiegi wodne.

Przykład istotnego problemu technicznego mogą stanowić wieże chłodnicze. Podgrzana woda chłodząca jest przepuszczana przez wieże, w których następuje odparowanie i ochłodzenie. Odparowaniu towarzyszy rozpuszczanie zanieczyszczeń, które po przekroczeniu iloczynu rozpuszczalności tworzą pokłady kamienia na powierzchniach wymiennika ciepła. Ogranicza się działanie tego efektu przez częściowe wymie-

nianie kondensatu na nowo doprowadzoną wodę uzdatnioną. W nowoczesnej technologii obiegów chłodniczych stosuje się dodatek chromianów, wielozasadowych fosforanów lub cynku, które to związki inhibują proces korozji. Obecność tych związków, a zwłaszcza chromianów w wodzie obiegów chłodniczych wymaga stałej kontroli i zabezpieczenia przed niekontrolowanym zrzutem do odbiornika. Odzyskiwanie chromianów prowadzi się na złożu silnie zasadowego anionitu, regenerowanego mieszaniną wodorotlenku i chlorku sodowego (ok. 1 : 2 cz. mas.). Zwiększeniu pojemności złoża sprzyja kwasowość 4,5 ÷ 5,0 pH. Uzyskuje się pełne zawrócenie chromianów do obiegu chłodniczego.

Jeszcze lepsze efekty daje włączenie dejonizacji do obiegu chłodniczego przez ciągłe uzdatnianie wody znajdującej się w obiegu, co pozwala uniknąć wzrostu stężenia soli w kondensacie i okresowego otwierania obiegu. Nie występuje zatem ani problem utraty cennych chromianów czy innych inhibitorów korozji, ani też intoksykacja odbiornika.

Skomplikowane problemy zasilania i opróżniania obiegów ciepłych i chłodniczych komplikują się jeszcze bardziej w przypadku energetyki jądrowej, gdzie do już sygnalizowanych trudności dochodzą problemy związane z radioaktywnością.

Problem składa się co najmniej z dwóch oddzielnych zagadnień. Pierwsze to usunięcie radionuklidów z podstawowych obiegów wody i wody ciężkiej, aby zapobiec radiolizie wody i procesom korozyjnym. Drugie zagadnienie to odnowa wody — jej całkowita dezaktywizacja.

Proces wymiany jonowej zasadniczo doskonale spełnia warunki zaawansowanej dejonizacji, ale redukcja objętości (ok. 1 : 50), jaka jest tu możliwa, ciągle pozostawia po procesie regeneracji złożeń zbyt wielką objętość ścieków radioaktywnych.

Stąd powszechnie stosowaną praktyką jest używanie złożeń jednorazowych, które po obsadzeniu są albo przechowywane w warunkach stosowanych do izolacji cząstek radioaktywnych, albo spalane i w zredukowanej objętości „bezpiecznie” magazynowane.

W tych warunkach rozwinęła się preparatyka specjalnych złożeń do celów nuklearnych. Są to złoża mieszane (ok. 1,5 obj. anionitu na 1 obj. kationitu) jonitów o dobrych własnościach sorpcyjnych w jednej operacji, a więc o równowadze maksymalnie przesuniętej w stronę sorpcji. Czasem dla wód o określonym składzie stosuje się złożo kationitu przed złożem mieszanym, którego anionowymienny składnik jest dużo droższy od kationowymiennego, przedłużając przez to okres pracy złoża mieszane.

Istnieje jeszcze szereg obiegów przemysłowych, które używają bardzo dużych ilości wody myjącej. Do takich należą obiegi przemysłu produkcji włókien syntetycznych, galwanotechnika i obróbka powierzchni metali, przemysł spożywczy, przemysł tekstylny i pralnictwo oraz wiele innych. W większości tych technologii problem odnowy wody towarzyszy dużo ważniejszemu ekologicznie i ekonomicznie problemowi odzyskiwania i recykulacji cennych składników.

W tym miejscu można jeszcze krótko wspomnieć o pralniczych obiegach przemysłowych, stosujących w zasadniczych kąpielach piorących znaczne ilości środków powierzchniowo czynnych, które przechodzą następnie do dużych objętości wód płucznych.

Chodzi tu głównie o odzyskanie wody płucznej i niedopuszczenie detergentów do odbiorników wód powierzchniowych.

Dobre efekty sorpcji detergentów anionowych osiągnięto na złożach silnie zasadowych anionitów, jednak regeneracja wymagała użycia kwaśnych roztworów polarnych rozpuszczalników organicznych typu alkoholi. Przy użyciu anionitów słabo zasadowych w formie chlorkowej lub wodorotlenowej uzyskano gorsze parametry sorpcji, ale regeneracja była możliwa przez proste wymywanie umożliwiające zatężenie detergentów, a nawet ich zawrócenie do procesu pralniczego. Z reguły jednak wymiana jonowa poprzedzana jest konwencjonalnymi technikami usuwania detergentów z wody.

Inna grupa związków powierzchniowo czynnych, mianowicie flotanty, może być w podobny sposób usuwana ze ścieków.

4.6.4. Odzyskiwanie cennych składników i odnowa wody

Nie ma praktycznie ostrej granicy między procesem odzyskiwania cennych składników ze ścieków a odnową wody. Zasadnicza różnica sprowadza się do dużo większych możliwości technicznych bezpośredniego zawracania odzyskanych składników do produkcji, ale przede wszystkim do ekonomiki procesu kształtującej się znacznie korzystniej niż w tych operacjach, w których głównym efektem jest odzyskanie wody.

Z reguły korzystnie nakłada się tu, na dwa poprzednie elementy, również możliwość wyeliminowania lub znacznego ograniczenia konwencjonalnych urządzeń i technik unieszkodliwiania ścieków z całym zwykłym balastem szlamów i osadów ściekowych.

Tak więc techniki tej grupy są najbardziej spektakularne i korzyści ekonomiczne są tak oczywiste, iż pozwalają na stosunkowo łatwe przewyciężenie oporów towarzyszących zawsze wprowadzaniu nowej, oryginalnej technologii.

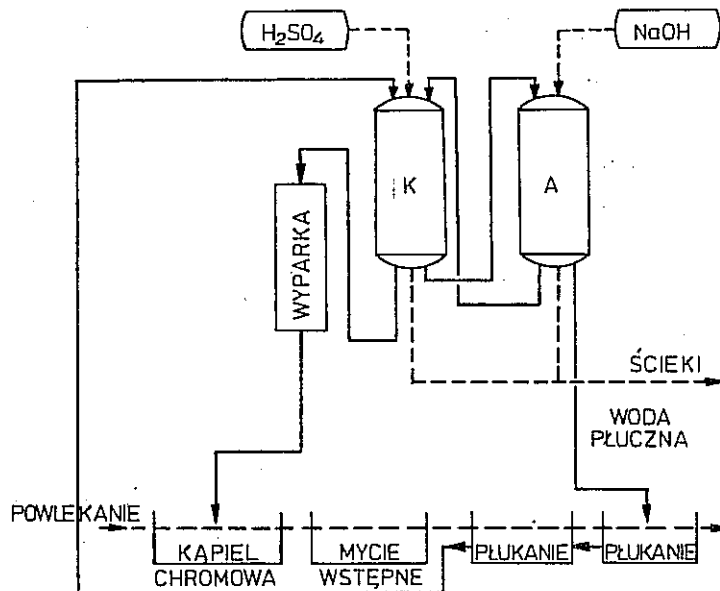
Jeżeli już mowa o technologii, to techniki odzyskiwania cennych składników są lub powinny być absolutnie integralnymi elementami tych technologii.

Im bardziej uda się oddzielić indywidualny ściek, a więc ująć go bezpośrednio w miejscu powstawania i tam zlokalizować odzyskiwanie cennego składnika, tym proces będzie technicznie łatwiejszy i bardziej ekonomiczny. Niejednokrotnie niedopuszczenie do zmieszania różnych ścieków, a nawet do uśrednienia stężeń różnych ścieków o identycznym składzie jest warunkiem technicznego i ekonomicznego powodzenia operacji odzyskiwania składników ściekowych.

Zwłaszcza dwie technologie operują dużymi objętościami wód płucznych odprowadzając znaczne ilości cennych składników jonowych; są to wytwarzanie powłok galwanicznych i przedzenie włókien syntetycznych. Stosowana woda myjąca jest w obu przypadkach wodą dejonizowaną o stosunkowo wysokiej czystości, niosącą praktycznie tylko składniki wymyte w procesie technologicznym; ich odzyskanie pozwala na zawrócenie wody do technologii, a więc zamknięcie lub częściowe zamknięcie jej obiegu. Odzyskanie takie, proste na drodze wymiany jonowej, jest nieosiągalne lub bardzo trudne w konwencjonalnych technikach strąceniowych unieszkodliwiania składników ściekowych.

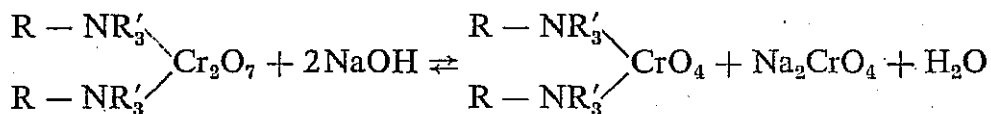
Druga metoda stosuje jako złożę zasadnicze anionit silnie zasadowy, poprzedzony dla dekationizacji przez złożę kationitu. Kwas chromowy jest tu zateżony na złożu anionitu i przeprowadzony w wyniku regeneracji 15% wodorotlenkiem sodowym w chromian sodowy. Ten ostatni przeprowadzany jest ponownie w kwas na złożu kationitu w formie kwaśnej i ewentualnie w razie potrzeby dodatkowo zateżony wypar-
nie (rys. 4-34).

Od tego momentu proces według dostępnych danych [2] przebiega właściwie samorzutnie. Mimo że anionit jest regenerowany wodorotlenkiem sodowym, nie znajduje się w żadnej fazie cyklu (poczynając od drugiego cyklu) w formie wodorotlenowej. Formą



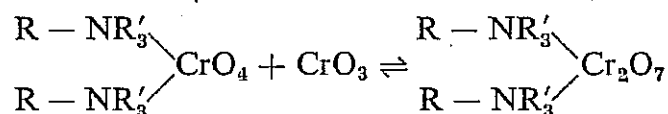
Rys. 4-34. Odzyskiwanie i oczyszczanie kwasu chromowego ze ścieków na złożach jonitowych

wyczerpaną złoża jest postać dwuchromianowa i wodorotlenek sodowy jest ilościowo wykorzystywany do przeprowadzenia jonu dwuchromianowego w dwa jony chromi-
anowe, z których jeden jako w dalszym ciągu dwuwartościowy pozostaje przyłączony do anionitu, natomiast drugi tworzy cząstkę chromianu sodowego wg reakcji:



Chromian sodowy przeprowadzany jest na złożu kationitu z formy kwaśnej ponownie w kwas chromowy, ale już o dużo wyższym stężeniu, które w razie potrzeby może być jeszcze podwyższone przez odparowanie.

Anionit znajdujący się teraz w czynnej formie chromianowej może pracować jako drugi człon dejonizacji wychwytyjąc kwas chromowy z identyczną wydajnością, co pierwotne złożę w formie wodorotlenowej:



[Niezliczone zabiegi chemiczne i techniczne dokonywane są dla jak najefektywniejszego wychwycenia związków chromu i ich zawrócenia do obiegu. Niektóre z tych

koncepcji mają charakter kompleksowy łącząc na przykład utleniające właściwości kwasu chromowego z oksydacyjną neutralizacją innego, jeszcze bardziej toksycznego składnika ścieków galwanizerskich, jaki stanowią cyjanki.

Same cyjanki są również wychwytywane ze ścieków przy użyciu złożów wymienniczy jonowych. Najczęściej stosowany jest układ: kationit silnie kwaśny, anionit słabo zasadowy i anionit silnie zasadowy. Osiąga się ponad 95% odnowę wody i koncentrację ścieków, w których cyjanki są jednak w dalszym ciągu w pierwotnej toksycznej formie (jony CN^-) i wymagają dezaktywacji przez konwencjonalne silne utlenianie.

Podobny problem co chrom stanowi nikiel, drugi z powszechnie stosowanych metali w powłokach galwanicznych. Tu sprawa jest stosunkowo jeszcze prostsza, gdyż przy użyciu układu kationit — anionit wychwytuje się na pierwszym złożu nikiel, a na drugim siarczany, chlorki i borany. Odnowiona woda może być zawrócona do procesu mycia, a nikiel jest regenerowany konwencjonalnie kwasem siarkowym i w postaci siarczanu zawracany do obiegu.

Inny wariant odzyskiwania chromu został zrealizowany przy zagospodarowaniu ścieków z anodowego utleniania aluminium, które prowadzi się w roztworze kwasu chromowego zawierającym 5÷8% CrO_3 . Ścieki te zawierają kationy glinowe, żelazowe oraz różnej wartościowości jony chromu wraz z kwasem chromowym. Kationy usuwa się na złożu kationitu i wyregenerowuje w postaci siarczanów, które kierowane są do neutralizacji strąceniowej. Kwas chromowy zasorbowany na anionicie zostaje zdesorbowany wodorotlenkiem sodowym w postaci chromianu sodowego i, jak to już opisywano, przeprowadzony ponownie w kwas chromowy na kationicie. Kwas chromowy zawracany jest do utleniania anodowego.

W procesach elektrochemicznych, w tym galwanotechnicznych, stosowane są również metale szlachetne: złoto, platyna i srebro. Celowość ich odzyskiwania jest bezdyskusyjna i tym razem nie wiąże się ona z odnową wody, której proporcjonalne objętości są znikome.

Złoto w ściekach galwanicznych występuje pod postacią kompleksu cyjankowego $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, który jest z dużą łatwością wychwytywany przez dowolny anionit. Regeneracja złota możliwa jest na drodze eluacyjnej przez traktowanie roztworem rodanku i elektrolityczne odzyskiwanie złota z roztworu poregeneracyjnego. W praktyce jednak wartość odzyskiwanego złota jest tak niewspółmiernie wysoka w stosunku do wartości jonitu, że nie ryzykuje się najmniejszych strat i anionit, po obsadzeniu kompleksem złota, suszy się i spala, wytapiając metal.

Platyna tworzy w warunkach ściekowych kompleks $[\text{PtCl}_6]^-$, który jest tak silnie sorbowany przez anionity, że w tym przypadku pozostaje właściwie jedynie stosowana praktyka spalania obsadzonego złoża.

Identyczne postępowanie jest aktualne dla sorpcji srebra z roztworów pogałwanicznych, lecz podstawowy problem odpadów srebra związany jest z przemysłem fotochemicznym i obróbką materiałów fotograficznych.

W tym przypadku sytuacja komplikuje się, bo nie ma się do czynienia z jednorodnym związkiem srebra, lecz w roztworze lub zawieszynie znajdują się obok siebie rozpuszczalne tiosiarczany i koloidalne chlorki, bromki i jodki. Możliwe jest wirowanie srebra koloidalnego oraz wiązanie srebra jonowego w kompleksy cyjankowe

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ sorbowane na złożu anionitu słabo zasadowego oraz tiosiarczanowe $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)]^{-4}$ sorbowane na anionicie silnie zasadowym i regenerowane alkalicznym roztworem cyjanku sodowego. Srebro koloidalne może być również usunięte przez sorpcję na silnie zasadowym anionicie makroretykularnym.

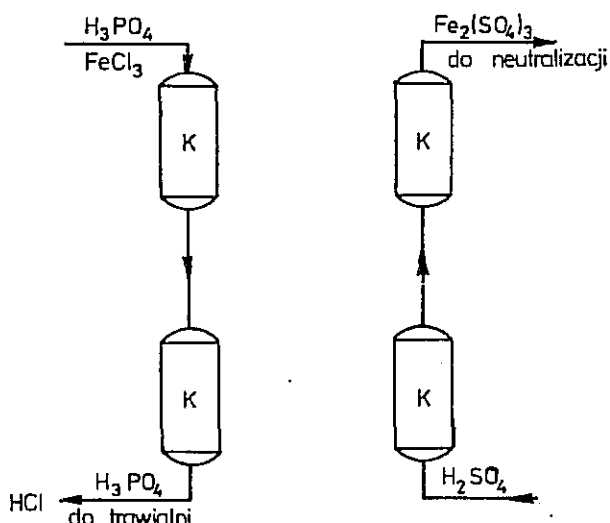
Nie tylko wyczerpane kąpiele fotochemiczne, ale również, a czasami przede wszystkim, wody płuczne po procesie utrwalania wynoszą duże ilości srebra, czynnika cennego, a przy tym toksycznego.

W tym przypadku stosuje się anionit, na którym osadzono jony tiosiarczanowe (wymieniacz jonowo-redoksowy, por. rozdz. 7), tworzące bardzo silne kompleksy ze srebrem, ilościowo zatrzymywanych na złożu. Regenerację złoża prowadzi się stężonym roztworem tiosiarczanu, z którego srebro odzyskiwane jest elektrolitycznie.

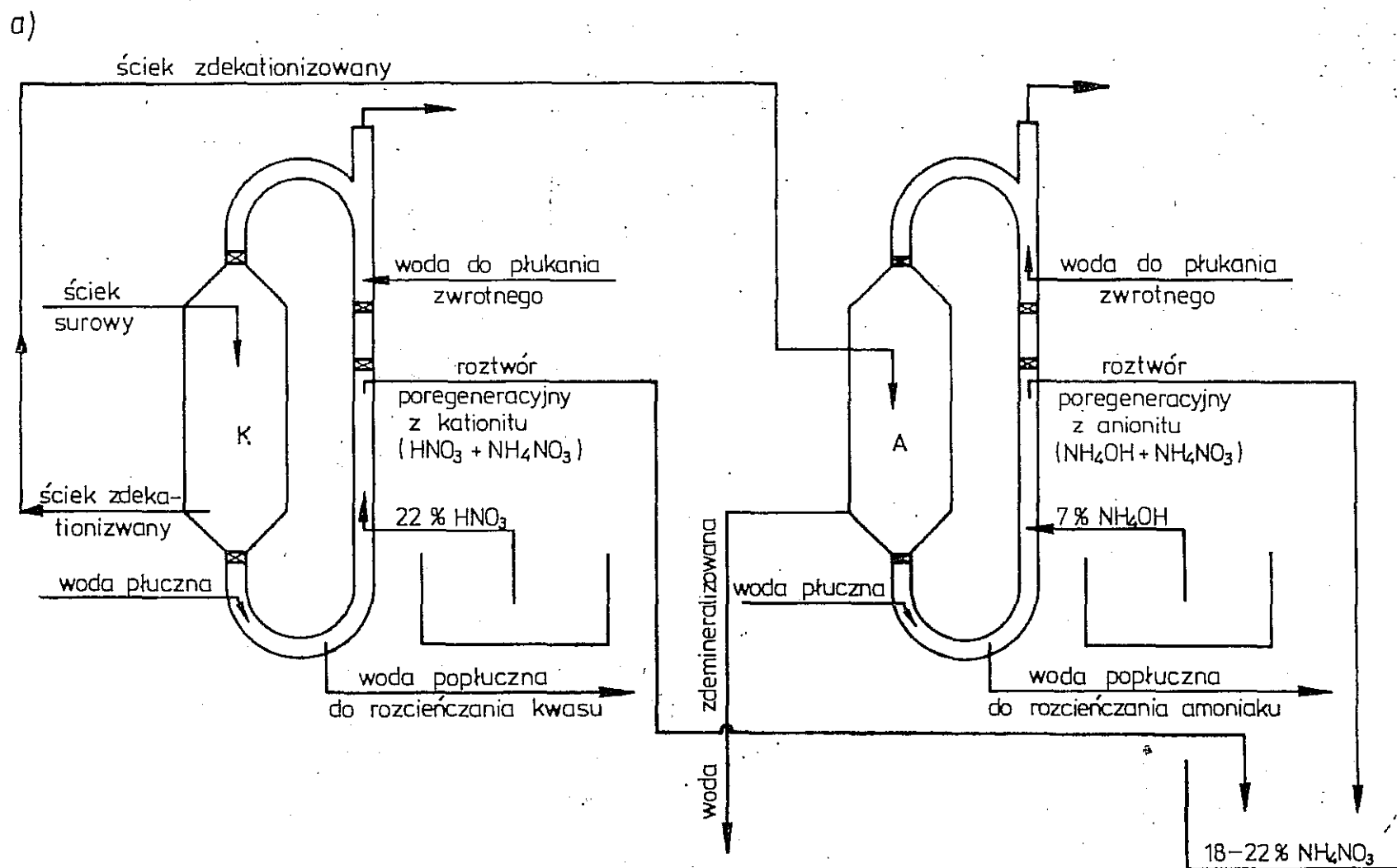
Problem na lokalnie dużą skalę przedstawiają również zrzuty kwaśnych ścieków z procesów trawienia metali przed różnymi zabiegami powłokotwórczymi. Stosowany dawniej do trawienia kwas siarkowy jest obecnie powszechnie zastępowany przez dużo droższy kwas fosforowy. W obu przypadkach w procesie trawienia kwas jest silnie zanieczyszczany tlenkami metali i metalami, co powoduje neutralizację kwasu i zanik aktywności technologicznej. Kwasy takie są odprowadzane do strąceniowej neutralizacji i bezpowrotnie tracone, wytwarzając równocześnie spore ilości szlamów.

Zastosowanie kationitów w formie wodorowej pozwala, zwłaszcza dla kwasu fosforowego, który jest stosunkowo słabo zdysocjowany, na wychwycenie żelaza nawet przy stężeniach kwasu fosforowego przekraczających 10%. Kwas fosforowy może być zawrócony do trawienia, a kationit jest regenerowany tanim kwasem siarkowym i ściek kierowany do neutralizacji, co redukuje wielokrotnie objętości odpadów po-neutralizacyjnych. Dla pracy ciągłej stosuje się układ czterokolumnowy o parami szeregowo połączonych złożach kationitów, które w takim układzie na przemian pracują i równolegle są regenerowane (rys. 4-35).

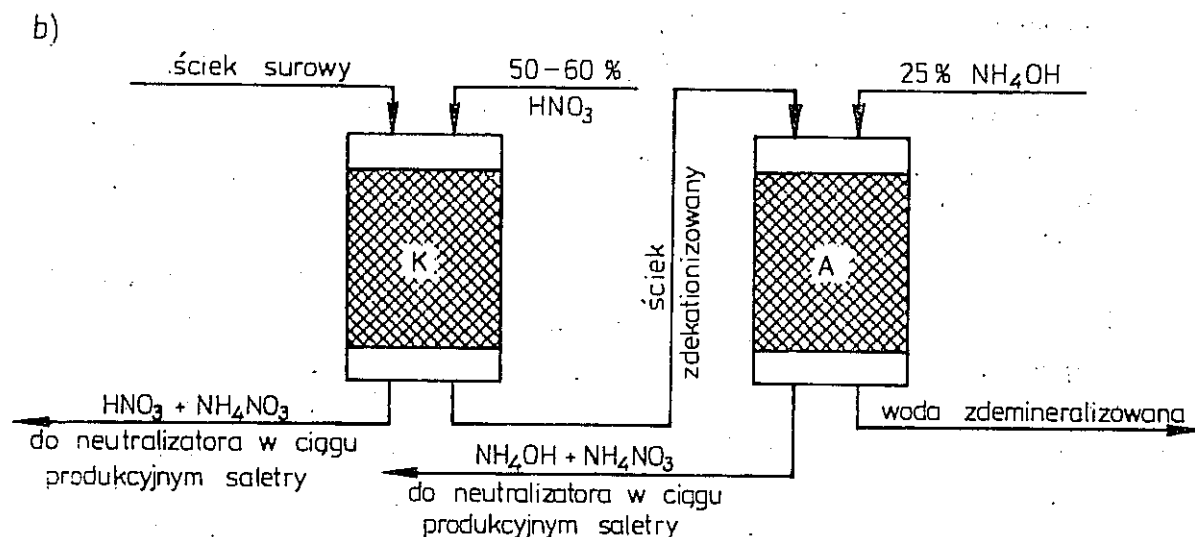
Procesy sorpcji metali na wymieniaczach jonowych wchodzi na dużą skalę do technologii hydrometalurgicznych, gdzie przede wszystkim uran sorbowany jest na anionitach w postaci szeregu kompleksów siarczanowych, a obok niego tor czy molibden oraz na drodze jonowymiennej elucacji chromatograficznej cały szereg pierwiastków ziem rzadkich. Prace te jednak tylko pośrednio dotyczą ochrony wód powierzchniowych



Rys. 4-35. Odzyskiwanie i oczyszczanie kwasu fosforowego ze ścieków w układzie czterokolumnowym złożów kationitowych



Rys. 4-36a. Dwupiętlicowa instalacja do produkcji salety amonowej ze ścieków przemysłu azotowego



Rys. 4-36b. Dwukolumnowa instalacja do produkcji saletry amonowej ze ścieków przemysłu azotowego

przed zanieczyszczeniem omawianymi metalami, które zresztą występują w ściekach w minimalnych ilościach i są przede wszystkim przedmiotem zainteresowań samej technologii metalurgicznej, stąd nie będą bliżej omawiane.

Zwłaszcza w procesach hydrometalurgicznych poczesne miejsce zaczynają zdo-
bywać jonity ciekłe (por. rozdz. 3). Operacyjnie stosowane procesy zachodzą według
zasad zbliżonych do ekstrakcji.

Jednym z zastosowań o dużym znaczeniu ekologicznym i ekonomicznym jest wpro-
wadzenie wymiany jonowej do oczyszczania wybranych ścieków z przemysłu azoto-
wego.

Przy produkcji amoniaku i saletry amonowej powstają znaczne ilości silnie zanie-
czyszczonych kondensatów zawierających głównie jony amonowe i azotanowe. Oczy-
szczanie tego rodzaju ścieków przy użyciu wymiennicy jonowych sprowadza się do
demineralizacji wody do poziomu umożliwiającego jej wykorzystanie jako wody zde-
mineralizowanej na terenie zakładu oraz do zawrócenia roztworów poregeneracyj-
nych do obiegów technologicznych.

Z produkcją dużych zakładów przemysłu azotowego wiąże się z reguły wytwarzanie
saletry amonowej, dlatego też powstała koncepcja kierowania do tej właśnie techno-
logii roztworów z regeneracji jonitów.

Proces wymiany jonowej prowadzony jest na złożach silnie kwaśnego kationitu re-
generowanego kwasem azotowym i słabo zasadowego anionitu regenerowanego amo-
niakiem.

Pierwszy proces w skali technicznej zrealizowany został przy użyciu pętlicowej in-
stalacji jonitowej (rys. 4-36a). Stosując do regeneracji kationitu 22% kwas azotowy,
a do regeneracji anionitu 7% amoniak, otrzymano, po zmieszaniu roztworów pore-
generacyjnych, około 22% roztwór saletry amonowej.

W drugiej ze znanych przemysłowych metod stosuje się do regeneracji kationitu
50÷60% kwas azotowy, a do regeneracji anionitu 25% roztwór amoniaku (rys.
4-36b).

W Uniwersytecie M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie podjęto badania nad ustaleniem optymalnych stężeń regenerantów dla tego procesu stwierdzając, że najlepsze efekty uzyskuje się przy stężeniu kwasu ok. 33% i amoniaku ok. 10%.

Wartość odzyskanej wody i otrzymanej saletry amonowej poważnie przekracza koszty amortyzacji i eksploatacji instalacji. Osiąga się całkowite zatrzymanie toksycznych składników wód.

Duże znaczenie dla ochrony środowiska ma zastosowanie wymiany jonowej czy, szerzej patrząc, sorpcji w technologiach produkcji środków spożywczych oraz preparatyce organicznej.

Zastosowanie wymiany jonowej w procesach demineralizacji cukru, syropów, gliceryny, żelatyny, w procesach dekoloryzacyjnych, w mleczarstwie i serowarstwie, w preparatyce środków leczniczych, tworzyw sztucznych i ich środków pomocniczych itp. z reguły wiąże się z dużo „czystsza” technologią w sensie toksyczności, ładunku i łatwości dalszej przeróbki produktów odpadowych.

4.7. Ciągła wymiana jonowa w neutralizacji gazów przemysłowych

Przemysłowe produkty odpadowe odprowadzane do atmosfery mają charakter dwufazowy, składają się z cząstek fazy stałej w postaci pyłów o różnym charakterze i granulacji oraz z fazy gazowej, którą stanowią nieorganiczne i organiczne gazy o różnej toksyczności. Na znacznie mniejszą skalę występuje trzecia faza ciekła w postaci par i mgieł, stanowiących nieznaczny margines w problematyce neutralizacji produktów gazowych.

Rozwinięte i zaawansowane techniki suchego i mokrego odpyłania sprowadzają dziś problem odpyłania przemysłowych produktów gazowych do zagadnień efektywności technicznej i ekonomicznej oraz właściwej eksploatacji urządzeń.

Zupełnie inaczej przedstawiają się sprawy neutralizacji i, co również ważne, poneutralizacyjnego zagospodarowania produktów gazowych.

Z wszystkimi procesami spalania tak energetycznego, jak komunalnego, przemysłowego czy motoryzacyjnego, zasilanymi powietrzem atmosferycznym zawierającym ok. 80% azotu, wiąże się powstawanie w tych procesach wysoce toksycznych tlenków azotu sumarycznie oznaczanych jako NO_x .

Z większością procesów spalania paliw, zwłaszcza płynnych i stałych, wiąże się równocześnie spalanie zawartej w nich siarki do dwutlenku siarki, gazu również toksycznego i działającego korodująco na tworzywa metalowe i ceramiczne oraz zakwaszającego glebę i niszczącego wszystkie formy biosfery tak samo jak tlenki azotu. Dwutlenek siarki powstaje oczywiście również w dużych ilościach i stężeniach w technologiach przemysłowych, zwłaszcza produkcji kwasów.

Inny uciążliwy składnik gazów przemysłowych związany głównie z hutnictwem aluminium i szkła oraz produkcją nawozów sztucznych to fluorowodór, który sam jest silnym kwasem.

Istnieje jeszcze szereg innych uciążliwych gazów odlotowych o słabszej kwasowości, jak siarkowodór czy dwusiarczek węgla.

Kwaśny charakter wszystkich wymienionych gazów spowodował powstanie w pracowni autora koncepcji neutralizacji tych gazów na złożach wymienniczy anionowych. W pracach współautorstwa *Gostomczyka* i *Głowiaka* [29], [32], [34], [36] przebadano od skali laboratoryjnej do pełnoprzemysłowej szereg parametrów sorpcji gazów kwaśnych na złożach anionitów, poczynając od konwencjonalnego układu złoża stacjonarnego regenerowanego okresowo do ostatecznej wersji ciągłej sorpcji z równoczesną współprądową regeneracją przez zraszanie alkaliczne.

Podstawowy problem techniczny, który należało rozwiązać, to minimalizacja oporów hydraulicznych złoża, tak aby przepływ gazów mógł się odbywać bez dodatkowego sprężania lub przy jak najmniejszych nakładach energetycznych na transport gazu.

W tym celu zmniejszono wysokość złoża do 1—3 cm, dzieląc równocześnie złożo na warstwy w układzie wielopółkowym, aby utrzymać minimalny konieczny czas kontaktu kwaśnych gazów z jonitem.

Drugi krok na drodze zmniejszenia oporów hydraulicznych był dużo trudniejszy, gdyż wiązał się z zastosowaniem jonitów o niekonwencjonalnej granulacji w stosunku do jonitów stosowanych w technologii wody i ścieków, a mianowicie o średnicy 4÷6 mm. Wymaga to syntezy specjalnych jonitów, których preparatyka jest bardzo utrudniona ze względu na znane zjawiska szoku osmotycznego przy tak dużym uziarnieniu.

Najpoważniejszym problemem technologicznym była niekonwencjonalna sorpcja połączona w jednej operacji z regeneracją prowadzoną współprądowo. Osiągnięte efektywności sorpcji (tabl. 4-4) są bardzo wysokie mimo niezmiernie krótkich czasów kontaktu.

Mechanizm tego procesu nie doczekał się jeszcze pełnej interpretacji. Przy wspomnianych krótkich czasach kontaktu i stosowanej bardzo dużej granulacji jonitu

Tablica 4-4

Parametry sorpcji gazów kwaśnych na jonitach

Gaz	Czas kontaktu s	Prędkość przepływu gazu m/s	Ilość sorbentu kg/kg gazu	Rodzaj anionitu	Gęstość zraszania N/m ²	Opory przepływu m ² /(m ² ·h)	Wydajność sorpcji %
SO ₂	0,006	5	0,3	Zerolit S-1095	12,45	5300	94,7
HF	0,01	2,9	0,2	FFD*	0,25	2300	99,7
NO ₃	0,12	0,5	0,8	FFD*	12,66	423,5	90,1

* FFD — anionit m-fenylendwuaminowoformaldehydowy z syntez autora

należy odrzucić możliwość dyfuzji reagujących cząstek do wnętrza ziarna jonitu i założyć mechanizm powierzchniowy. Jeżeli jest tak istotnie, to ilość grup jonoczynnych na niezbyt rozwiniętej powierzchni zewnętrznej ziaren jonitu jest za mała, aby mógł

wchodzić w grę mechanizm czystej wymiany jonowej, i ma się przypuszczalnie do czynienia z procesem alkalicznej sorpcji o mechanizmie katalitycznym.

Potwierdzeniem takiej hipotezy jest właśnie równoczesność procesów sorpcji i desorpcji. Dalszym potwierdzeniem może być stwierdzenie większej efektywności działania anionitów silnie zasadowych od słabo zasadowych, co, jak już wiadomo, jest zasadniczo sprzeczne z wszystkimi obserwacjami zgromadzonymi w pracy z anionitami jako sorbentami w środowisku wodnym.

W każdym razie jednoznacznie stwierdzono dodatni wpływ polielektrolitycznego charakteru anionitów na proces alkalicznej sorpcji gazów kwaśnych, porównując rezultaty sorpcji z uzyskanymi w identycznych warunkach ruchowych, przy użyciu tych samych kopolimerów o tej samej granulacji i porowatości co kopolimery stanowiące bazę stosowanych anionitów, lecz nie zawierających grup jonogennych.

Przebadano również szeroko zakres stężeń i natężeń zraszania złoża czynnikiem alkalicznym, nim wybrano optymalny wariant ciągłej regeneracji.

Wreszcie podjęto badania nad zagospodarowaniem produktów poregeneracyjnych. Wiele ze stosowanych dziś technik neutralizacji gazów kwaśnych nie rozwiązuje tego problemu w skali środowiska. Usuwając gazy kwaśne z produktów odlotowych, neutralizuje się je wypuszczając w postaci soli do atmosfery, wprowadza się je do ścieków, które ulegają wtórnemu rozpuszczeniu i infiltrowują do gruntu. Jest to oczywiście rozwiązanie połowiczne w sensie ekologicznym, a również w aspekcie ekonomicznym nie wytrzymuje kryteriów zastosowania na szeroką skalę.

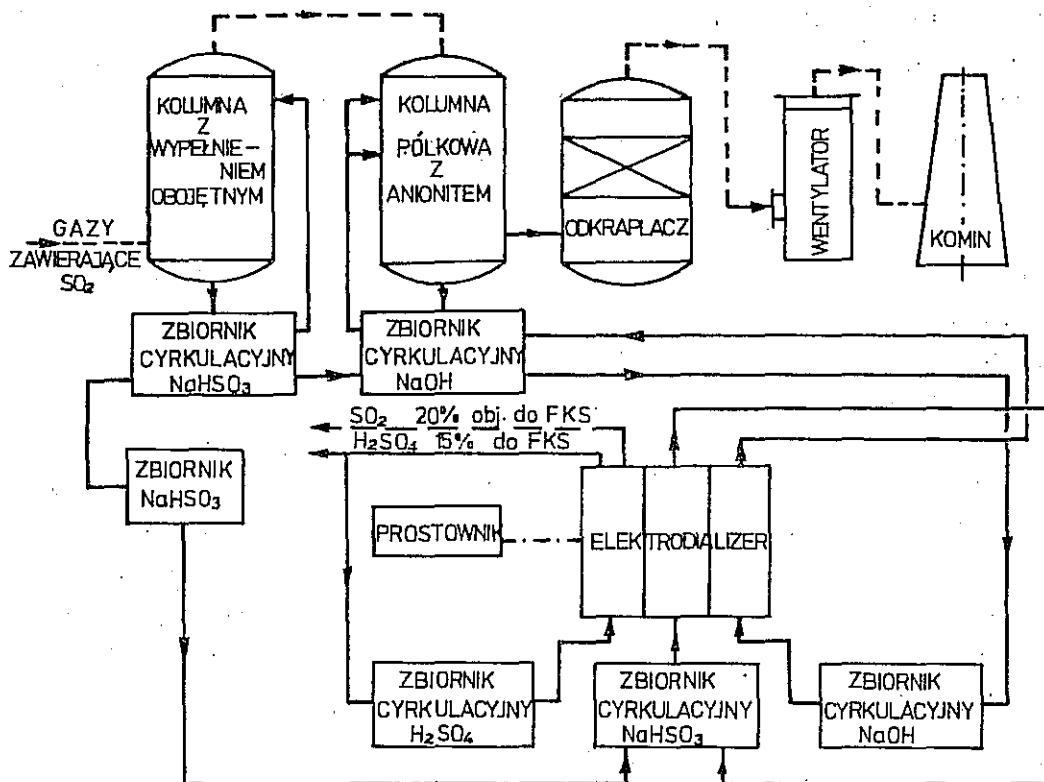
Z przedstawionych względów w procesie jonitowym dobiera się taki czynnik zasadowy, aby otrzymane produkty poregeneracyjne mogły być zawrócone do obiegów technologicznych zakładu emitującego gazy bądź to w formie bezpośredniej, bądź pośredniej. Optymalna postać bezpośredniej recyrkulacji jest jednak często nieosiągalna i wtedy rachunek ekonomiczny powinien zdecydować o przydatności poregeneracyjnego produktu odpadowego w innej technologii lub jako produktu handlowego względnie o dalszej przeróbce.

Gdy w grę wchodzi pośrednia forma zawrócenia produktów poregeneracyjnych do obiegu technologicznego, mogą być rozważane najrozmaitsze metody przekształcenia produktów odpadowych lub ich rozkładu.

W ramach badań jonitowej metody sorpcji gazów kwaśnych opracowywany jest również proces membranowego rozkładu soli poregeneracyjnych na czynnik kwaśny zawracany do obiegu technologicznego (rys. 4–37) oraz czynnik alkaliczny zawracany do obiegu regeneracyjnego kolumny sorpcyjnej.

W omawianych badaniach i pracach wdrożeniowych zajmowano się sorpcją na anionitach gazów będących bezwodnikami kwasowymi, jednak według identycznego schematu mogą przebiegać procesy sorpcji na kationitach gazów będących bezwodnikami zasad. Typowym przykładem może być tu sorpcja amoniaku, który jako bezwodnik wodorotlenku amonu (NH_4OH) może być sorbowany na złożu kationitowym regenerowanym przez zraszanie kwaśne.

Ponieważ wspomniana sorpcja gazów o słabej dysocjacji kwasowej nie została jeszcze opracowana w skali przemysłowej, postanowiono zaprezentować metodę na przykładzie instalacji do neutralizacji dwutlenku siarki, tlenków azotu i fluorowodoru.



Rys. 4-37. Sorpcja dwutlenku siarki na wielowarstwowym złożu anionitu w układzie obejmującym membranową regenerację ścieków posorpcyjnych

4.7.1. Sorpcja dwutlenku siarki

Metoda jonitowa może być stosowana do oczyszczania gazów odlotowych o dowolnym (spotykanym w praktyce) stężeniu dwutlenku siarki, a także odznacza się bardzo dużą tolerancją na wahania tego stężenia, tolerując jednocześnie ewentualne domieszki SO_3 i mgły kwasu siarkowego. Również inne gazy, które mogą znaleźć się w produktach gazowych, nie przeszkadzają sorpcji SO_2 , a niejednokrotnie są wraz z tlenkami siarki neutralizowane, jednak komplikuje to znacznie utylizację produktów poregeneracyjnych.

Zapylenie gazu jest w równym stopniu szkodliwe co zawiesiny w procesach wymiany jonowej w środowisku wodnym, dlatego nieodzowne jest wstępne odpylenie gazu.

Również podwyższona temperatura przekraczająca $60^\circ C$ jest szkodliwa dla złoża anionitu, zwłaszcza jeżeli jest to silnie zasadowy anionit z czwartorzędowymi grupami amoniowymi, podatnymi na degradację i destrukcję. Dlatego gazy przed kontaktowaniem na złożu muszą być także wstępnie chłodzone.

Pierwszy stopień instalacji przedstawionej na rys. 4-7 stanowi płuczka lub inne urządzenie kontaktowe, gdzie surowy gaz spotyka się w przeciwprądzie z regeneracyjnym roztworem, który przeszedł już przez właściwą kolumnę jonowymienną. Roztwór taki zawiera głównie siarczyn sodowy (jeżeli regenerantem jest wodorotlenek sodowy) i resztkowe ilości wodorotlenku sodowego, który w tej operacji zostaje zobojętniony, a roztwór poregeneracyjny odprowadzony do zbiornika magazynowego. Wstępnie oczyszczony gaz przechodzi z góry kolumny kontaktowej na górę właściwej

dwupółkowej kolumny jonowymiennej i spotyka się we współprądzie ze świeżym roztworem regenerantu — wodorotlenku sodowego, przechodząc z nim przez półkowe złożo anionitu (stosowano polikondensacyjny anionit słabo zasadowy otrzymany w reakcji chlorowodoru m-fenylenodwuaminy z formaldehydem) o uziarnieniu 4÷6 mm w warstwach ok. 3 cm. Gazy przechodzą do komina, a roztwór poregeneracyjny okresowo zasila wstępną kolumnę kontaktową.

Schemat instalacji uwzględnia również wspomniany już element odbudowy soli otrzymanej po procesie regeneracji do składników zawracanych do obiegów technologicznego i regeneracyjnego. Rozkład może być prowadzony termicznie, elektrolitycznie lub innymi metodami.

Ponadto przeprowadzono pomyślne próby zastosowania, jako pierwszego stopnia, kolumny wypełnionej kulami z ekspandowanego polietylenu. Na takim złożu zachodzi doskonale kontaktowanie faz oraz równoczesne wysokosprawne odpylenie gazu.

Stwierdzono, co prawda, uniwersalność jonitowej metody sorpcji gazów kwaśnych, jednak zapylenie, temperatura i duże objętości odlotowych produktów spalania nastroczają jeszcze sporo trudności technicznych, które muszą być wyeliminowane, aby efektywnie zastosować tę metodę w energetyce.

Energetyka mimo olbrzymiego globalnego zrztu tlenków siarki i azotu do atmosfery ma jednak dzięki wysokim kominom stosunkowo dobre warunki rozcieńczania gazów. Sytuacja w przemyśle jest pod tym względem przeważnie dużo gorsza. Są to źródła niższe lub wręcz bardzo niskie, odprowadzające gazy o nieustabilizowanym i dużo wyższym od energetycznych stężeniu. Właśnie głównie dla takich emisji metoda jonitowa jest szczególnie wartościowa i atrakcyjna.

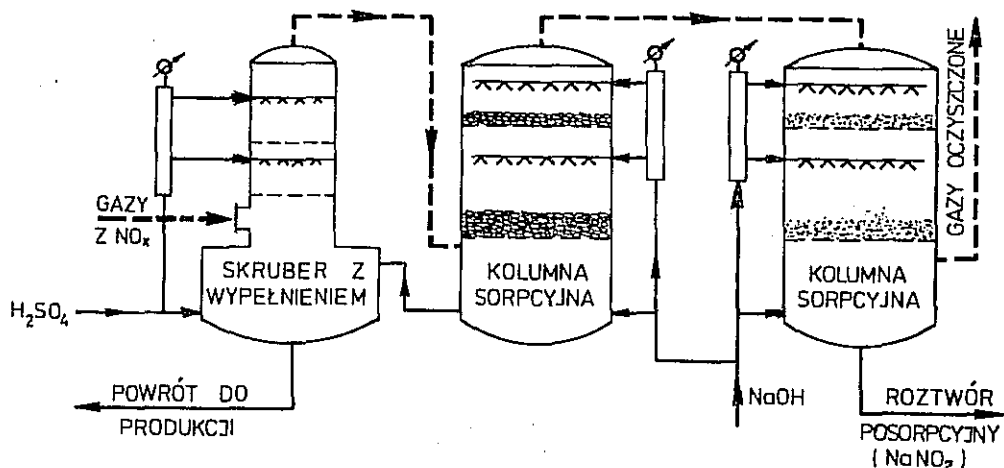
4.7.2. Sorpcja tlenków azotu

To wszystko, co powiedziano o dwutlenku siarki, w większości odnosi się również do tlenków azotu.

Zastosowanie metody jonitowej opartej na identycznych zasadach, co opisane dla dwutlenku siarki, dotyczy w pierwszym rzędzie przemysłu, a dopiero w perspektywie może objąć energetykę.

Na podstawie badań w skali pilotowej zaprojektowano pełnotechniczną instalację do neutralizacji i utylizacji tlenków azotu z produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową.

Instalacja przedstawiona na rys. 4-38 składa się ze skrubera wypełnionego kulami polietylenowymi o średnicy 2 cm, zraszany 2÷5% roztworem kwasu siarkowego, który cyrkulując w obiegu zamkniętym wzbogaca się w kwasy do stężenia właśnie odpowiadającego 5% H_2SO_4 , co pozwala na zawrócenie roztworu cyrkulującego do wieży produkcyjnej i wymienienie roztworu w skruberze. Tymczasem wstępnie oczyszczony gaz przechodzi na dół kolumny kontaktowej zawierającej kule polietylenowe rozłożone na dwóch półkach w warstwach po ok. 1 m. Złoża półkowe tej kolumny zraszane są również tym samym roztworem, który znajduje się w obiegu skrubera wstępnego i gromadzony jest w jego zbiorniku dennym. Gaz po przeciwprądowym



Rys. 4-38. Sorpcja tlenków azotu w instalacji zawierającej kolumnę z polimerycznym wypełnieniem obojętnym oraz kolumnę półkową z anionem

kontakcie z wypełnieniem kulowym przechodzi na górę właściwej kolumny jonitowej, która pracuje w identycznym układzie, co omawiana już kolumna do sorpcji SO_2 .

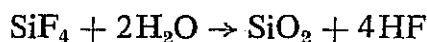
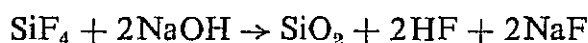
We wstępnym dwuczłonowym kontaktowaniu na złożu obojętnym następuje ok. 80% sorpcja mgły kwasu siarkowego i ok. 50% sorpcja tlenków azotu, które łącznie zostają zawrócone do produkcji. W kolumnie jonowymiennej następuje dalsza sorpcja tlenków azotu do łącznej sprawności przekraczającej 90%.

W instalacji pilotowej nie udało się dotychczas osiągnąć efektów sorpcji z badań laboratoryjnych i ułamkowotechnicznych, na co niewątpliwy wpływ ma częsta zmiana stężenia i stosunku tlenków azotu ($\text{NO}_2:\text{NO}$) w gazach rzeczywistych pochodzących z procesu produkcyjnego.

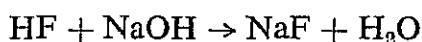
4.7.3. Sorpcja związków fluoru

Szacunkowy rachunek wykazuje, że krajowa emisja fluoru w postaci gazów odprowadzanych z przemysłu nawozów fosforowych (superfosfat) sięga 50 t/d, co w pełni uzasadnia podjęcie prac wdrożeniowych metody jonitowej właśnie w tej technologii.

Fluor emitowany jest tu w postaci mieszaniny fluorowodoru i czterofluorku krzemu, który również przeprowadzany jest w trakcie sorpcji alkalicznej we fluorowódor wg reakcji:

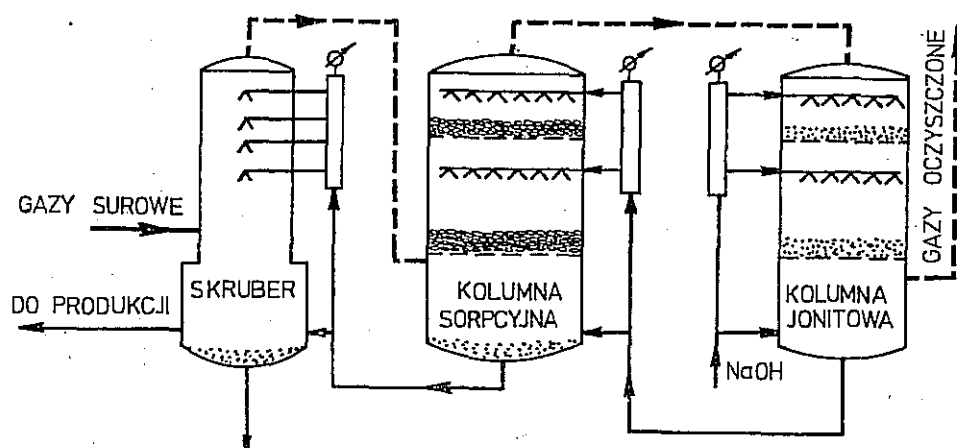


W drugim stadium sorpcji fluorowódor i fluorek sodu przechodzą w kwaśny fluorek sodu:



Instalacja przemysłowa (rys. 4-39) zawiera zasadniczo te same elementy konstrukcyjne co instalacja do sorpcji tlenków azotu. Surowy gaz jest przeciwprądowo zraszany w skruberze wstępnym roztworem wodorotlenku sodu zawierającym do 4% fluorku sodu, który to roztwór znajduje się w obiegu łącznym z drugą kolumną zawie-

rającą obojętne wypełnienie w postaci kul polietylenowych. Gaz wchodzący od dołu kolumny kontaktuje się z przeciwprądowo zraszonym wypełnieniem i z góry kolumny odprowadzany jest na górę kolumny jonowymiennej do współprądowej sorpcji na



Rys. 4-39. Sorpcja związków fluoru w instalacji zawierającej kolumnę półkową z anionitem

złożu anionitu zraszonym 4÷2% roztworem wodorotlenku sodowego. Gaz opuszczający kolumnę z wypełnieniem obojętnym zawiera jeszcze ok. 10^{-4} kg HF/m³, a więc stężenie możliwe do usunięcia tylko na bardzo aktywnych sorbentach, do których należą anionity.

W wyniku przedstawionych powyżej reakcji w zbiornikach dennych skrubera wstępnego oraz kolumny z wypełnieniem obojętnym zbiera się wydzielona krzemionka, która przepompowywana jest do operacji dekantacji i mycia oraz pakowania jako produkt finalny. Roztwór z dekantacji podawany jest do wież produkcyjnych kwasu fluorokrzemowego. Roztwór posorpcyjny kierowany jest do odzysku fluorku sodu, a ługi pokryształizacyjne zwracane są do obiegu zraszania skrubera.

Parametry trzech opisanych procesów przemysłowych w skali pilotowej zebrano w tabelicy 4-4. Wynika z niej, że z sorbowanych metodą jonitową gazów kwaśnych najlepsze efekty osiąga się w przypadku fluorowodoru, a najgorsze przy sorpcji tlenków azotu.

Równocześnie najlepsze warunki recyrkulacji składników istnieją przy związkach fluoru, a najtrudniejsze przy sorpcji dwutlenku siarki.

Wydaje się, że przy dalszych badaniach i udoskonalaniu metod jonitowej sorpcji gazów kwaśnych wymiennicze jonowe mają szansę odegrać w technice neutralizacji tych gazów równie poważną rolę, jak odgrywają w procesach dejonizacyjnych w środowisku wodnym.

Jeszcze więcej badań wymaga dopracowanie sorpcji na jonitach gazów słabo dysocjujących, a problem ten jest nie mniejszej wagi, jeżeli uwzględni się wysoką toksyczność wielu z tych związków oraz ich zapach, nawet w stężeniach dużo poniżej dopuszczalnych norm. Ewentualne powodzenie w sorpcji związków odorotwórczych ma nie tylko znaczenie estetyczne, ale również poważne znaczenie społeczne ze względu na uciążliwość tych substancji.

5. PROCESY MEMBRANOWE

5.1. Podstawowe pojęcia i zjawiska membranowe

Trudno precyzyjnie określić, od kiedy datuje się znajomość istoty podstawowych mechanizmów transportu membranowego — przechodzenia przez przepony, błony, diafragmy, filmy czy membrany (tak nazywano ten rodzaj bariery) rozpuszczalnika bądź cząstek rozpuszczonych w roztworze. Można co najwyżej datować pierwsze zastosowania praktyczne i techniczne procesów membranowych.

Membranowe procesy rozdziału składników roztworów rzeczywistych, odbywające się na poziomie molekularnym lub jonowym, rządzone są przez dawno poznane prawa fizyczne i jedynie ich opis matematyczny ulega stałej ewolucji.

Aby dobrze zrozumieć istotę technologicznie użytecznych zjawisk membranowych, konieczne jest przynajmniej krótkie omówienie fenomenologii transportu membranowego, przypomnienie definicji podstawowych zjawisk i określenie zasadniczych kierunków rozwoju teorii i praktyki procesów membranowych.

Osmoza jest to zjawisko transportu rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną (przepuszczalną dla cząstek rozpuszczalnika, a nieprzepuszczalną dla cząstek substancji rozpuszczonej), w którym siłą napędową są różnice aktywności rozpuszczalnika w roztworach rozgraniczonych membraną. Czysta osmoza zachodziłaby tylko przy membranie całkowicie nieprzepuszczalnej dla cząstek substancji rozpuszczonej. W praktyce tak idealny proces nie istnieje i osmoza jest zaburzona przez równoległe zachodzącą *dyfuzję* cząstek rozpuszczonych, która wpływa na stan różnicy aktywności po obu stronach membrany. Mamy w tym przypadku do czynienia z tzw. normalnym transportem osmotycznym.

Jeżeli membrana półprzepuszczalna rozdziela roztwór od czystego rozpuszczalnika lub dwa roztwory o różnym stężeniu, to dążność do wyrównania stężeń spowoduje przepływ rozpuszczalnika z roztworu bardziej rozcieńczonego, czyli bogatszego w rozpuszczalnik, do roztworu po przeciwnej stronie membrany. Wywarcie ciśnienia po stronie roztworu bardziej stężonego będzie zmniejszało osmotyczny przepływ rozpuszczalnika do momentu jego całkowitego zahamowania.

Jeżeli membrana rozgranicza roztwór od czystego rozpuszczalnika wchodzącego w skład tego roztworu, to ciśnienie zewnętrzne (P) równoważące przepływ osmotyczny w takim układzie jest *ciśnieniem osmotycznym* (π) charakterystycznym dla danego roztworu i niezależnym od membrany, jeżeli ma ona własności półprzepuszczalne.

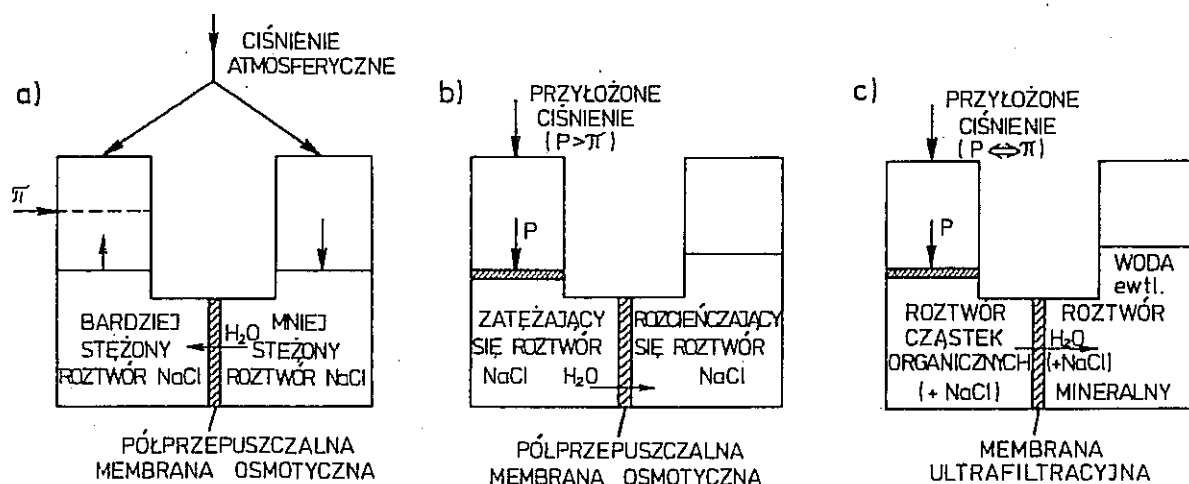
Dalsze zwiększanie ciśnienia po stronie roztworu spowoduje przepływ rozpuszczalnika od fazy roztworu do fazy rozpuszczalnika, względnie przy dwóch roztworach od bardziej stężonego do bardziej rozcieńczonego, a więc w kierunku przeciwnym do naturalnie osmotycznego. To zjawisko stało się podstawą *odwróconej osmozy* jako no-

wej techniki rozdziału cząstek substancji rozpuszczonej od rozpuszczalnika, w warunkach istnienia ciśnienia osmotycznego. Separacja odbywa się na poziomie molekularnym, u jej podłoża leży chemiczny charakter cząstek rozpuszczonych. Proces jest też nazywany *hiperfiltracją*.

Jeżeli w identycznym transporcie rozpuszczalnika z roztworu bardziej stężonego do roztworu o mniejszym stężeniu nie występuje przeciwcisnienie osmotyczne, to proces taki nosi nazwę *ultrafiltracji*. Separacja jest tu oparta na fizycznym odsiewaniu cząstek substancji rozpuszczonej i cząstek zawieszonych przez membranę o odpowiedniej porowatości, przy czym jest ona na tyle duża, że nie hamuje transportu takich soli jak chlorek sodowy.

Schemat transportu osmotycznego, odwróconej osmozy i ultrafiltracji pokazano na rys. 5-1.

Do określenia transportu rozpuszczalnika przez membranę stosowany jest też czasem termin *permeacja*, ale nie jest on właściwie precyzyjnie zdefiniowany i należy



Rys. 5-1. Schemat ideowy zjawisk membranowych: normalnego transportu osmotycznego (a), odwróconej osmozy (b) i ultrafiltracji (c)

go odnosić raczej do opisu przenikania gazów przez membrany lub do procesów rozdziału rozpuszczalników. Terminem tym określa się też transport cieczy z odbiorem do fazy gazowej lub parowej.

Jeżeli rozpuszczalnik wchodzący w skład roztworów rozdzielanych membraną ma charakter polarny lub tworzy asocjaty z cząstkami polarnymi rozpuszczonymi w roztworze, to istotnym zjawiskiem może być *elektroosmoza*, w której siłą napędową przenoszenia rozpuszczalnika przez membranę jest przyłożone pole elektryczne.

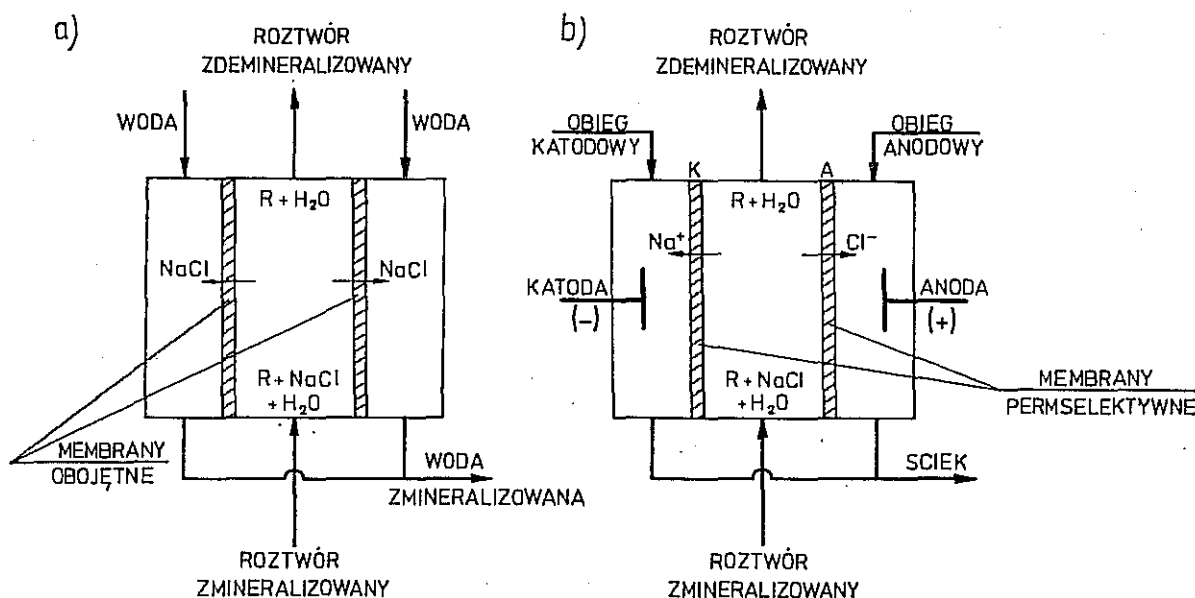
O dyfuzyjnym transporcie cząstek rozpuszczonych już wspomniano. Szczególnym przypadkiem transportu dyfuzyjnego jest *dializa* wywołana przez różnice aktywności cząstek substancji rozpuszczonej w roztworach po obu stronach membrany. I znów idealna dializa występowałaby przez membranę przepuszczalną dla cząstek substancji rozpuszczonej, a całkowicie nieprzepuszczalną dla rozpuszczalnika; w praktyce tak „czysty” proces nie zachodzi i jest zakłócany właśnie przez zjawiska osmotycznego transportu rozpuszczalnika.

Jeżeli cząstki substancji rozpuszczonej mają charakter jonowy lub polarny, przy-

łożenie pola prądu stałego w kierunku poprzecznym do membrany spowoduje przemieszczanie się cząstek zgodnie ze znakiem ich ładunku elektrycznego. Zjawisko to nosi nazwę *elektrodializy*. Omawiany transport jonów, bo o niego głównie w tym procesie chodzi, może odbywać się w kierunku zgodnym z gradientem stężeń, a więc naturalną dializą, lub przeciwnym. W tym ostatnim przypadku dyfuzja będzie zmniejszała efektywność elektrodializy. Niekorzystny wpływ na kształtowanie się równowagi w procesie elektrodializy będzie oczywiście wywierał również osmotyczny i elektroosmotyczny transport rozpuszczalnika.

Różnice między dializą i elektrodializą przedstawia schematycznie rys. 5-2.

Tłoczenie roztworu zawierającego składniki jonowe przez membranę zawierającą grupy kationo- i anionoczynne powoduje przepływ cząstek substancji rozpuszczonej, a zatrzymanie rozpuszczalnika w procesie zwanym *piezodializą* lub *dializą ciśnieniową*.



Rys. 5-2. Schemat ideowy membranowych zjawisk: dializy (a) i elektrodializy (b)

5.2. Zarys rozwoju technik membranowych

Pierwsze wzmianki o badaniu zjawisk dyfuzji cząstek przez membranę pochodzą z roku 1748, kiedy to *Nollet* śledził procesy biegnące w błonie pochodzenia zwierzęcego. Ale dopiero ponad wiek później, bo w roku 1867, *Traube* spreparował membranę sztuczną.

Również w tym okresie pojawia się, bodaj pierwszy raz, pojęcie dializy wprowadzone przez *Grahama* dla określenia procesu rozdziału, przy użyciu diafragmy, substancji o charakterze koloidalnym — makrocząsteczkowym, od znacznie mniejszych cząstek zwanych krystaloidami. Wydaje się jednak, że najwcześniej znanym zabiegiem technologicznym z tego zakresu była ekstrakcja cukru za pomocą membrany, która zatrzymywała cząstki koloidalne.

Na początku ubiegłego stulecia pojawia się również pojęcie osmozy — zjawiska

obserwowanego przez biochemików i biofizyków, którzy starali się za jego pomocą wyjaśnić procesy metaboliczne i oddechowe organizmów roślinnych i zwierzęcych.

Początkowo rozróżniano eksosmozę, stosując ten termin dla określenia transportu cząstek substancji rozpuszczonej przez membranę, oraz endosmozę rozumianą jako przenoszenie wody. Ostateczne pojęcie osmozy przyjęło się dla oznaczenia przenikania przez membranę rozpuszczalnika.

Pierwsze badania ilościowe procesów membranowych przypisuje się *Pfefferowi*, który stosował przegrodę w postaci żelazocyjanku miedzi osadzonego w porach porcelany. Ten typ diafragm był szeroko stosowany na przełomie ostatnich stuleci, a prowadzone badania dotyczyły znowu cukru, z tym że w tym przypadku demineralizowano go, uwalniając w procesie dializy od takich elektrolitów jak chlorek sodowy.

Wraz z poznaniem zjawisk dializy i osmozy rozpoczęły się poszukiwania najdogodniejszych rozwiązań aparaturowych, zarówno pod względem materiału membranowego, jak też konstrukcji komór początkowo przeważnie budowanych ze szkła.

W celu intensyfikacji procesu wprowadza się mieszanie roztworów, a także element pola elektrycznego jako siły napędowej procesu.

Przegląd wczesnych prac nad osmozą i dializą pochodzi od *Findleya* [25], a obejmujący również późniejsze badania od *Ferry* [23] i *Craiga* [15].

Michaelis śledząc procesy zachodzące w niespęcnionej membranie nitrocelulozowej stwierdził jej selektywną przepuszczalność dla kationów przy zatrzymywaniu anionów znajdujących się w roztworze. Obserwacja ta tak dalece odbiegała od współczesnego stanu wiedzy, że wykryte zjawisko zostało przypisane zanieczyszczeniom membrany, a był to w istocie pierwszy opisany eksperyment ujawniający jonoselektywne właściwości membran, które stały się podstawą do opracowania blisko 15 lat później założeń procesu elektrodializy wielokomorowej.

Wraz z zastosowaniem pola elektrycznego jako siły motorycznej ruchu cząstek elektrycznie czynnych przez membranę, zaczynają się mnożyć prace nad badaniem i wykorzystaniem zjawisk elektroosmozy i elektrodializy. Bardzo obszernego przeglądu tych prac dokonali *Prausnitz* i *Reitstoetter* [59].

Przegrody, stosowane w omawianych wczesnych pracach nad elektroosmozą i elektrodializą, miały charakter elektrycznie obojętnych, należąc do typu nieselektywnych membran półprzepuszczalnych. Dopiero w roku 1939 *Manegold* i *Kalauch* na podstawie poznanych już własności wymienniczy jonowych wysunęli postulat spreparowania i zastosowania w procesie elektrodializy membran o charakterze jonoselektywnym, spodziewając się znacznej intensyfikacji i zwiększenia wydajności prądowej tego procesu. Mimo braku jeszcze podówczas odpowiedniego materiału membranowego powstaje koncepcja elektrodializera wielokomorowego wyposażonego w membrany jonoselektywne.

Rozpoczyna się dość burzliwy rozwój badań nad procesem elektrodializy, którym początek dała hipoteza *Billitera*, przewidująca możliwość zastosowania elektrodializy do demineralizacji wody. Prace nad odsalaniem wody morskiej i wód dołowych (kopalnianych) podjęte w początkach lat pięćdziesiątych były prowadzone szerokim frontem przez całe to dziesięciolecie, jednak nie doczekały się przemysłowego zastosowania na wielką skalę. Na przeszkodzie rozpowszechnieniu tej metody, po której spo-

dziewano się, że wyprze. wszystkie stosowane poprzednio, a zwłaszcza metody wy-parne, stały nie tylko trudności techniczne i technologiczne, ale przede wszystkim konkurencyjność innej, nowszej i jeszcze bardziej obiecującej techniki membranowej, jaką okazała się odwrócona osmoza.

Prześledzenie rozwoju prac nad elektrodialitycznym odsalaniem wody umożliwiają monografie w całości lub w części poświęcone temu zagadnieniu [44], [67], [76], [78].

Zapoczątkowanie prac nad odsalaniem wody na drodze odwróconej osmozy zahamowało na pewien czas badania nad elektrodializą, ale wkrótce dostrzeżono możliwości szerokiego wykorzystania tego zjawiska w procesach elektrochemicznych, w technologiach chemicznych, w procesach demineralizacji i rozdziału składników roztworu, a zwłaszcza w unieszkodliwianiu i zagospodarowywaniu ścieków przemysłowych przez odzyskiwanie cennych składników i odnowę wody.

Tak więc badania nad elektrodializą przy użyciu membran jonoselektywnych weszły w nową fazę, przenosząc się wreszcie z laboratoriów do skali pilotowej, a niejednokrotnie do produkcji wielkoprzemysłowej.

Tymczasem już w roku 1950 *Biget* zaobserwował zatrzymywanie soli przez żel acetylocelulozowy; ale przypisywał temu zjawisku charakter nie separacyjny, lecz absorpcyjny.

Koncepcja wykorzystania membran do odsalania oparta na przekonaniu, że zachodzi tu proces ultrafiltracji, pochodzi od *Reida* oraz jego współpracowników.

Stan wiedzy w chwili powstawania koncepcji odwróconej osmozy jako techniki odsalania wody podają przeglądy *Clarka* [13] i *Shedlovskiego* [66].

Ostatnie dziesięciolecie przyniosło zupełnie nową, przypisywaną *Mertenowi*, koncepcję odsalania wody przy użyciu tzw. membran mozaikowych w procesie piezodializy, która łączy w pewnym sensie cechy elektrodializy i odwróconej osmozy, biorąc z pierwszej jonowy transport substancji rozpuszczonej przez membranę, z drugiej zaś ciśnieniowy napęd tego procesu.

Ponieważ zachodzi tu transport nie wody, lecz soli, istnieją teoretyczne możliwości osiągnięcia dużo większych stężeń po stronie koncentratu niż w procesach odwróconej osmozy czy zwłaszcza elektrodializy.

5.3. Budowa membran

Właściwe zrozumienie zjawisk zachodzących w membranie i jej bezpośrednim otoczeniu możliwe jest jedynie po dokładnym zaznajomieniu się z jej budową wewnętrzną, z tymi elementami budowy, które decydują o przenoszeniu, przepuszczaniu lub zatrzymywaniu cząstek obojętnych lub jonowych, rozpuszczalnika oraz substancji rozpuszczonej. Dlatego przed omówieniem istoty poszczególnych zjawisk fizykochemicznych, towarzyszących transportowi wody przez membrany, należy przynajmniej pobieżnie przedstawić i scharakteryzować podstawowe typy znanych i stosowanych membran.

Ścisła i jednoznaczna definicja pojęcia membrana jest praktycznie niemożliwa, jeżeli definicja ta miałaby oddawać wszystkie właściwości fizykochemiczne materiału

oraz cechy technologicznie użyteczne przegrody, jaką stanowi membrana dla separowanych roztworów.

W roku 1967 *Eisenman* i współpracownicy przedstawili klasyfikację membran (rys. 5-3) stosowanych jako sztuczne przegrody (choć pochodzenie tych membran jest czasami naturalne) opartą na kryteriach rodzaju materiału, z którego membrany te zostały utworzone. W klasyfikacji uderza nieproporcjonalnie mały udział membran bez grup czynnych, pamiętać jednak należy, że jak to wynika z przedstawionego rysu historycznego, główny rozwój zastosowań membran obojętnych, związany z operacjami ultrafiltracyjnymi przypada na ostatnie dziesięciolecie. Tak więc schemat *Eisenmana* w bardzo krótkim czasie mocno się zdezaktualizował, co może być jeszcze jednym świadectwem ciągle burzliwego rozwoju syntezy i zastosowań materiałów membranowych.

Membrany sztuczne oparte na naturalnych produktach organicznych i nieorganicznych mogą być bardzo przydatne w procesach rozdzielczych, a przy tym są relatywnie tanie, gdyż koszt produktu naturalnego i jego ewentualnej modyfikacji jest zawsze niższy od produktów pełnej syntezy organicznej materiału polimerycznego. Lecz z drugiej strony możliwości budowania membran o określonej strukturze i związanych z nią właściwościami są problemem skomplikowanym, wymagającym z reguły zastosowania szeregu monomerów i polimerów oraz zaawansowanych technik przetwórczych.

Z przedstawionego schematu i wielu przekazanych już informacji wynika, że z punktu widzenia zastosowań separacyjnych interesujące są oba typy membran — mające centra aktywne i nie mające tych centrów.

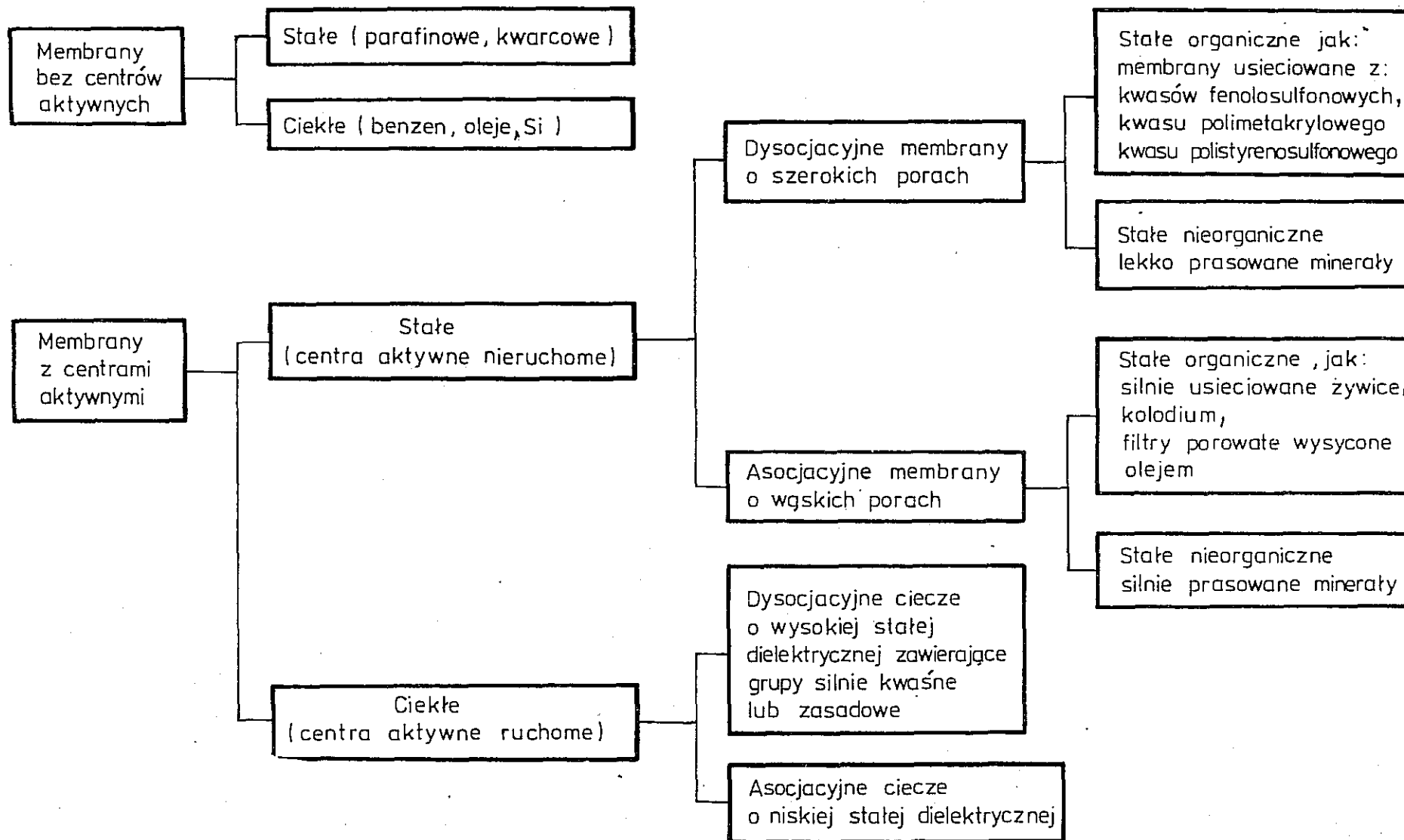
Oba wspomniane typy membran są osiągalne na jednej z następujących dróg syntezy:

- w reakcjach polimeryzacji z użyciem monomeru lub monomerów zawierających grupy czynne lub ich nie zawierających,
- w reakcjach polikondensacji związków w większości zawierających już określone grupy funkcyjne,
- przez modyfikację chemiczną lub fizyczną względnie fizykochemiczną matrycy polimeru naturalnego lub syntetycznego.

Większość polimerów naturalnych w ich pierwotnej formie ma cząstki o charakterze liniowym. Membranotwórcze polimery syntetyczne mogą być uzyskiwane również w postaci liniowej, gdy w reakcję wchodzi monomery dwufunkcyjne, ale większość polimerów liniowych zawierających hydrofilne centra aktywne jest rozpuszczalna w wodzie i stąd nieprzydatna jako materiał membranotwórczy, przeznaczony do pracy w środowisku wodnym.

Tak więc membrany syntetyczne są oparte na usieciowanych kopolimerach otrzymanych w syntezie z udziałem przynajmniej jednego składnika wielofunkcyjnego, zapewniającego nierozpuszczalną strukturę przestrzenną.

Przedstawienie szerszego zakresu prac nad preparatyką membran nie leży w podstawowym nurcie niniejszej monografii. Tak więc należy ograniczyć się do najbardziej reprezentatywnych struktur chemicznych, które stosowane są w standardowych membranach używanych w omawianych procesach technologicznych, odsyłając do materiału ilustracyjnego przedstawionego w rozdziale 2.



Rys. 5-3. Klasyfikacja membran stosowanych jako sztuczne przegrody

Przed podaniem wspomnianych przykładów budowy chemicznej membran trzeba jeszcze skomentować dość powszechnie stosowany podział membran na jednorodne i niejednorodne. Według takiego podziału do homogennych należą membrany wytworzone z „czystych” polimerów lub kopolimerów, a do heterogennych membrany, w których polimer wiąże materiał aktywny (np. pył wymiennicza jonowego), lub też aktywny polimer wspierany jest przez inne materiały nadające mu pożądane cechy wytrzymałościowe i odpornościowe. Brak jednak zgodności co do zakwalifikowania do jednej z grup takich materiałów, jak membrany utworzone przez chemiczną modyfikację innego materiału foliowego, membrany utworzone przez mechaniczne działanie na monomery foliotwórcze czy membrany uzyskane w procesach fotochemicznych i radiochemicznych.

Nieporozumienia biorą się z mieszania lub nieprecyzyjności określania kryteriów podziału, które nazywa się chemicznymi lub fizycznymi. Dlatego trzeba stwierdzić, że może być tu mowa jedynie o podziale fizycznym w sensie makrojednorodności fazy membrany, gdyż w dosłownym sensie fizycznym żadna membrana syntetyczna nie jest jednorodną fazą ciągłą.

Uwzględniając przedstawione zasady klasyfikacji najcenniejsze właściwości tak w procesach osmotycznych, jak też dyfuzyjnych będą miały membrany jednorodne, przy czym w pierwszym przypadku będą to membrany przeważnie typu obojętnego, nie zawierające grup funkcyjnych, w drugim zaś membrany jonoczynne tzw. permselektywne, w polskim piśmiennictwie określane jako selektywne lub jonoselektywne.

Wśród jednorodnych membran osmotycznych dominują, jako materiał foliotwórczy, pochodne celulozy, głównie jej octany o różnym stopniu acetylacji i azotany, izo-maślany czy mieszanecstry octanowo-maślanowe i inne. Poza estrami celulozy badano przydatność ultrafiltracyjną takich polimerów jak polioctan i polichlorek winylu oraz alkohol poliwinylowy i keton poliwinylowometylowy, różnorodne poliamidy, kopolimery eteru metylowowinylowego z bezwodnikiem maleinowym, kopolimery chlorku winylu z octanem winylu, a także celofan oraz wiele innych polimerów i kopolimerów.

Najnowsze prace z zakresu syntezy, mające na celu poprawę cech pierwotnych membrany lub utrzymanie tych cech w trakcie technologicznej eksploatacji, sięgają do takich metod jak szczepienie styrenu na folii acetylocelulozowej, syntezy membran typu aromatycznych poliamidów i poliamidohydrazyn, sulfonowanych polieterów aromatycznych, membran poliakrylowych i szeregu innych.

Mimo powolnego odchodzenia od octanów celulozy jako jedyne go materiału, który zdominował cały obszar zastosowań membran obojętnych w operacjach ultrafiltracyjnych, syntezy tej grupy membran są ciągle dużo prostsze od preparatyki jednorodnych membran jonoczynnych stosowanych w procesach elektrodializy i piezodializy.

Teoretycznie może znaleźć tu zastosowanie wiele polimerów otrzymywanych w procesie produkcji wymienniczy jonowych. W praktyce technologiczne warunki pracy membran, zwłaszcza wytrzymałość i elastyczność, przy pożądanej niewielkiej grubości decydują o dużych ograniczeniach stosowalności polimerów zawierających jonoczynne centra aktywne w preparatyce membran jonoselektywnych.

Ze standardowo otrzymywanych membran na największą skalę produkowane są

Tablica 5-1

Membrany do odwróconej osmozy (OO) i ultrafiltracji (UF) — standardowe produkty handlowe

Nazwa handlowa	Producent	Baza polimeryczna	Typ budowy	Przepływ wody cm ³ / /cm ² · min	Eliminacja %	Typ procesu	Zastosowanie
1	2	3	4	5	6	7	8
Amfion RO-AA	AMF	acetylocelul.	anizotrop.	0,05	97—98	OO	odsalanie wody, oczyszczanie ścieków, procesy chemiczne
Amfion RO-AB		„	„	0,08	94—95	OO	„
CA-Typ A	General Atomic	„	„	0,001	b.d.	OO	„
CA-Typ B		„	„	0,007	b.d.	OO	„
CA-Typ C		„	„	0,003	b.d.	OO	„
Diafle UM-1	Amicon	polielektrolit, złożony	„	0,5	80	UF	oczyszczanie ścieków
Diafle UM-2		„	„	0,2	50	UF	„
Diafle UM-3		„	„	0,1	90	UF	„
Diafle PM-10		aromatyczna	b.d.	3,9	70—100	UF	„
Diafle PM-30		„	„	10,4	60—100	UF	„
Diafle XM-60		podstawne olefinowe	anizotrop.	1,0	100	UF	„
Diafle XM-100		„	„	3,9	b.d.	UF	frakcjonowanie specjalne
Gel Cellophame H·W	Du Pont, Union Carbide	celulozowe	homogenne	0,003	b.d.	UF	„
HA	Millipore	estry celul.	izotropowe	55,5	b.d.	UF	usuwanie bakterii
VF		„	„	3,7	b.d.	UF	oczyszczanie ścieków
Pelicon PSAC		„	anizotrop.	0,4	40—60	UF	„
Pelicon PSED		„	„	1,4	50	UF	„
HFA 100	Abcor	celulozowe	b.d.	0,1	100	UF	„
HFA 300		„	b.d.	2,2	20	UF	„
P	Schleicher i Schuell	„	homogenna	0,08	różne	UF	b.d.
PEM	Gelman	acetylocel.	izotrop.	0,02	„	UF	b.d.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nuclepure T2/A	General Elec. Paterson Candy Int. Ltd.	poliwęglany pochodne celul.	izotrop. b.d.	125,5 b.d.	b.d. do 95	UF UF	b.d. oczyszczanie ścieków
T4/		”	”	”	”	UF	”
T5/		”	”	”	”	UF	”
T6/		”	”	”	”	UF	”
T7/		”	”	”	”	UF	”
T1/12		”	”	”	97	OO	odsalamie wody i ścieków, oczyszczanie ścieków
T2/15		”	”	”	93	OO	”
T2/30		”	”	”	80	OO	”
T2/40		”	”	”	50	OO	oczyszczanie ścieków, procesy przemysłowe
Typ „Loeb” wygrzewane w 85°	różni producenci	acetylocel.	anizotrop.	0,7	97—98	OO	odsalamie wody
Typ „Loeb” wygrzewane w 70°	”	”	”	0,7	90	OO	”
Typ „Loeb” niekondycjo- nowane	”	”	”	0,7	25	OO	”
b.d. — brak danych							

Tablica 5-2

Selektywne membrany elektrodialityczne — standardowe produkty handlowe

Nazwa handlowa	Producent	Typ membrany	Liczby przenoszenia przeciwnionów	Oporność właściwa ohm · cm ²	Grubość 10 ⁻⁵ m	Wytrzymałość kg/cm ²
1	2	3	4	5	6	7
Amfion C-60	American Machine and	kationowymienna	0,80 (0,5/1,0 N KCl)	5(0,6N KCl)	12	3,2
Amfion C-100	Foundry Comp.	”	0,90 ”	7 ”	6	4,2

1	2	3	4	5	6	7
Amfion C-311	Asahi Chemical Ind. Co. Ltd.	kationowymienna	0,95 (0,5/1,0 N KCl)	2,5 (0,6N KCl)	11	7
Amfion C-322		"	0,95 "	2,0 "	9	6,3
Amfion A-60		anionowymienna	0,80 "	6 "	12	3,2
Amfion A-100		"	0,90 "	8 "	7	3,5
Aciplex K-101		kationowymienna	0,91 (0,25/0,5 N NaCl)	3 (0,5N NaCl)	21	3,2
Aciplex A-101		anionowymienna	0,98 "	1,9 "	21	3,2
ACI CK-1		kationowymienna	0,85 "	1,4 "	9	2,4
ACI DK-1		"	0,85 "	1,8 "	9	2,4
ACI CA-1		anionowymienna	0,92 "	2,1 "	9	2,3
ACI DA-1		"	0,92 "	3,5 "	9	2,3
Ionac MC-3142	Ionac Chemical Co.	kationowymienna	0,94 (0,5/1,0N NaCl)	12 (0,1N NaCl)	8	14
Ionac MC-3235		"	0,95 (0,1/0,2N NaCl)	18 "	12	11,5
Ionac MC-3470		"	0,98 "	35 "	8	14
Ionac MA-3148		anionowymienna	0,90 (0,5/1,0N NaCl)	20 "	8	14
Ionac MA-3236		"	0,93 "	120 "	12	11,5
Ionac MA-3475R		"	0,90 "	11 "	14	14
Ionac IM-12		"	0,96 (0,1/0,2N NaCl)	12 "	6	10
Ionics CR-61	Ionics Inc.	kationowymienna	0,93 "	11 "	23	8
Ionics AR-111 A		anionowymienna	0,98 "	11 "	24	8,7
Neosepta CL-2,5T	Tokuyama Soda Co. Ltd.	kationowymienna	0,98 (0,5 NaCl)	3 (0,5N NaCl)	6	5,5
Neosepta CLS-25T		"	0,98 "	3 "	6	5,5
Neosepta AV-4T		anionowymienna	0,98 "	4 "	7	10,5
Neosepta AVS-4T	"	0,98 "	5 "	7	9,8	
Selemion CMV	Asahi Glass Co. Ltd.	kationowymienna	0,93 (0,5/1,0N NaCl)	3,5 "	15	8
Selemion CSV		"	0,92 "	12 "	31	8
Selemion AMV		anionowymienna	0,95 "	4,5 "	14	7
Selemion ASV		"	0,95 "	5 "	15	7
Selemion DMV		"	0,96 "	b.d.	23	7

membrany zawierające jako nośnik grup jonoczynnych, zarówno kationoczynnych jak i anionoczynnych, szkielet kopolimerów styrenu z dwuwinylobenzenem, najczęściej szczepiony na foliach polietylenowych lub policzterofluoroetylenowych (teflonowych), wzmacnianych jeszcze dodatkowo osnową tkaninową dla poprawy właściwości wytrzymałościowych.

Przy otrzymywaniu membran dla procesu piezodializy stosowane są najróżniejsze techniki. Wprowadzenie do szkieletu polimeru (lub kopolimeru) dwu rodzajów grup jonoczynnych rozmieszczonych w postaci mozaiki w materiale membranowym dawałoby pożądaný efekt transportu jonów obu znaków, ale jest stosunkowo skomplikowane. Stąd stosuje się kopolimery blokowe, które formuje się w membranę metodą wylewania folii zawierającej roztwory kopolimerów w odpowiednich rozpuszczalnikach, które po odparowaniu dają folię podatną na wprowadzenie odpowiednich grup jonoczynnych. Możliwe jest również mieszanie pyłów kationitu i anionitu z polimerycznym lepiszczem i formowanie heterogennej membrany analogicznej do znanych wczesnych membran kationoczynnych i anionoczynnych; ale podobnie jak tamte miały niezadowalające właściwości elektrotransportowe mechaniczne i fizyczne, tak również tego typu membrany piezodialityczne nie znalazły jeszcze praktycznego zastosowania.

Wreszcie mozaikową strukturę membrany można osiągnąć przez prosty zabieg techniczny, składając parami arkusze membran kationo- i anionoczynnych perforowanych tak, aby po złożeniu nastąpiło przesunięcie otworów względem siebie i utworzenie obszarów transportu kationów i anionów.

Typy stosowanych standardowych membran osmotycznych i jonoselektywnych przedstawiają tablice 5-1 i 5-2.

5.4. Jakościowy i ilościowy opis zjawisk membranowych

Mimo zainteresowania błoną komórkową i badaniami jej fenomenologii, tylko niewielka część syntez membran sztucznych związana jest z otrzymaniem modeli membran naturalnych lub analogów tych membran. Przeważająca liczba syntez miała na celu osiągnięcie jak najdoskonalszych membran przydatnych w zastosowaniach technicznych. Stąd planowanie struktury membran związane było z dwoma czynnikami: osiągalnymi monomerami ich polimeryzacyjną podatnością oraz transportowymi właściwościami finalnej membrany wynikającymi z jej separacyjnych funkcji i działających sił napędowych procesu.

Dwa typy sił motorycznych, potencjał elektryczny i ciśnienie, mogą być rozpatrywane jako technicznie użyteczne, celem przyspieszenia transportu membranowego zachodzącego już w pożądanym kierunku lub odwrócenia i prowadzenia z efektywną szybkością tych procesów transportowych, których pierwotny, naturalny kierunek przebiegu jest sprzeczny z technologicznie koniecznym.

Membranowy transport selektywny jako podstawa jakiegokolwiek separacji zależy od struktury matrycy lub, inaczej mówiąc, szkieletu wielkdrobinowego czy też od jakości i ilości centrów aktywnych, bardzo często od obu tych czynników łącznie.

Zastosowanie i wykorzystanie jednej z wymienionych sił napędowych procesu za-

- Transport membranowy napędzany przez ciśnienie może być stosowany do:
- rozdziału dwóch lub większej liczby składników roztworu,
 - rozdziału cząstek rozpuszczonych od rozpuszczalnika, przeważnie wody,
 - zateżnienia cząstek substancji rozpuszczonej.

Cele te mogą być zrealizowane przy użyciu membran obojętnych, nie zawierających specjalnie wprowadzonych do ich struktury grup funkcyjnych. Oczywiście możliwe jest, ale z reguły nieopłacalne, zastosowanie membran selektywnych. W obu przypadkach membrana działa separacyjnie na poziomie cząsteczkowym (stąd nazwa dla tego typu separatorów, sita molekularne) albo na poziomie ponadcząsteczkowym.

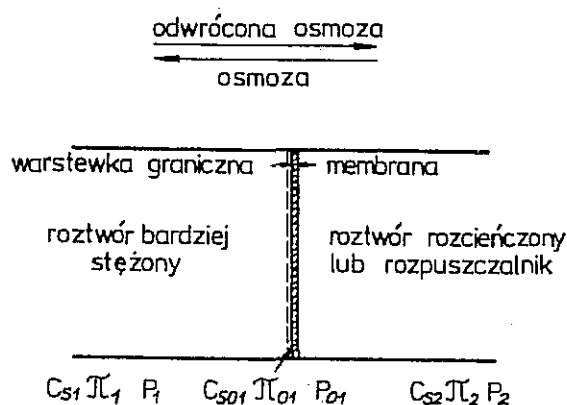
Jeżeli w wyniku rozgraniczenia dwóch roztworów nie pojawia się znaczące ciśnienie osmotyczne, które hamowałoby przenikanie rozpuszczalnika przez membranę od bardziej stężonego do bardziej rozcieńczonego roztworu, a więc przeciw gradientowi stężeń, to taki proces jest ultrafiltracją. Gdy jednak potencjał chemiczny wzrasta, ciśnienie osmotyczne rosnące proporcjonalnie zaczyna hamować ciśnieniowy transport rozpuszczalnika, działając w kierunku przeciwnym do pożądanego technicznie. Pokonanie rosnącego ciśnienia osmotycznego jest właśnie istotą procesu odwróconej osmozy.

Jak więc widać, wartość ciśnienia osmotycznego, określającego wielkość przyłożonego ciśnienia zewnętrznego tylko dla zrównoważenia ciśnienia osmotycznego, nie licząc nadciśnienia koniecznego dla osiągnięcia technicznie uzasadnionej prędkości przepływu rozpuszczalnika, jest podstawową wielkością obliczeniową. Punktem wyjściowym wszelkich rozważań musi więc być termodynamika procesu osmozy [14], [43], [47], [80], [82].

5.4.1. Transport osmotyczny

Zjawiska osmotyczne rozpatruje się zazwyczaj na modelu membrany idealnie półprzepuszczalnej, rozgraniczającej roztwór zawierający cząstki jednej lub wielu substancji rozpuszczonych w rozpuszczalniku, który znajduje się po drugiej stronie membrany, samodzielnie lub w roztworach rozcieńczonych w stosunku do stężenia po stronie przeciwnej. W warunkach braku równowagi tylko rozpuszczalnik będzie przedostawał się przez membranę w kierunku roztworu bardziej stężonego.

Model transportu osmotycznego przedstawia rys. 5-5, na którym wyróżniono ob-



Rys. 5-5. Model transportu osmotycznego

szary po obu stronach membrany (1 i 2) i obszary graniczne przy samej membranie (01 i 02).

Każdy składnik roztworów przedstawionych w omawianym modelu będzie odznaczał się indywidualnym potencjałem chemicznym.

Potencjał chemiczny i -tego składnika roztworu (μ_i) jest zależny od ciśnienia (P) panującego w roztworze i od warunków stężeniowych

$$\mu_i = V_i P + \mu_i^c \quad [5-1]$$

gdzie: V_i — cząstkowa objętość molowa składnika i ,

μ_i^c — składowa potencjału chemicznego zależna od stężenia.

Wychodząc od podstawowego równania *Gibbsa-Duhema* dla stanu izotermicznego i podstawiając wartość μ_i z równania [5-1] otrzymuje się wyrażenie:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i^c = 0 \quad [5-2]$$

w którym n_i jest liczbą moli składnika i .

Przy założeniu, że w takim modelowym układzie rozpuszczalnikiem jest woda, i oznaczeniu jej potencjału chemicznego przez μ_w , dla stanu równowagi, kiedy to przepływ osmotyczny wody zostanie zahamowany przez dodatnie ciśnienie przyłożone po stronie roztworu bardziej stężonego, będą spełnione warunki stałości ciśnienia i stałości stężeń, przez co stały będzie również potencjał chemiczny wody

$$d\mu_w = 0 \quad [5-3]$$

a zatem równanie [5-1] dla wody przyjmie postać:

$$d\mu_w = V_w dP + d\mu_w^c = 0 \quad [5-4]$$

lub

$$d\mu_w^c = -V_w dP \quad [5-5]$$

a także równanie [5-2] dla roztworu wodnego można zapisać:

$$\sum_{j=1}^{k-1} n_j d\mu_j^c = -n_w d\mu_w^c \quad [5-6]$$

przy czym suma obejmuje wszystkie składniki oprócz i -tego, w tym przypadku rozpuszczalnika, czyli wody, a po podstawieniu wartości składowej stężeniowej (μ_w^c) z równania [5-5] otrzyma się

$$\sum_{j=1}^{k-1} n_j d\mu_j^c = n_w V_w dP \quad [5-7]$$

Przy dużym rozcieńczeniu, z jakim ma się do czynienia w rozważanym modelu, udział objętościowy wody jest prawie równy całkowitej objętości molowej roztworu (V) i po przekształceniu

$$dP = \sum_{j=1}^{k-1} \frac{n_j}{V} d\mu_j^c \quad [5-8]$$

ułamek ilości moli składnika j przez objętość (n_j/V) jest stężeniem molowym tego składnika (c_j), a więc

$$dP = \sum_{j=1}^{k-1} c_j d\mu_j^e \quad [5-9]$$

Ciśnienie, które jest równoważone przez przeciwciśnienie P utrzymujące stan „zamrożenia” przepływu, jest właśnie ciśnieniem osmotycznym (π), zdefiniowanym przez *van't Hoffa* w jego teorii roztworów rozcieńczonych

$$d\pi = RT dc_s \quad [5-10]$$

w którym c_s jest stężeniem molowym składnika rozpuszczonego w roztworze.

Wobec równości

$$dP = d\pi \quad [5-11]$$

można napisać, że

$$d\pi = \sum_{j=1}^{k-1} c_j d\mu_j^e \quad [5-12]$$

Jeżeli w roztworze znajdują się cząstki tylko jednej substancji rozpuszczonej, to równanie [5-12] upraszcza się do postaci

$$d\pi = c_s d\mu_s^e \quad [5-13]$$

która podstawiona do równania [5-10] i przekształcona daje

$$d\mu_s^e = RT d\ln c_s \quad [5-14]$$

co po scałkowaniu i podstawieniu do równania [5-1] daje równanie potencjału chemicznego i -tego składnika w postaci

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + V_i P + RT \ln c_i \quad [5-15]$$

gdzie μ_i^0 — stała całkowania zależna od temperatury.

Przechodząc od modelowych rozważań stanu idealnego do roztworu rzeczywistego, wprowadza się współczynniki aktywności poszczególnych składników roztworu (γ_i), których iloczyny ze stężeniami odpowiednich składników dają aktywności (a_i).

$$a_i = \gamma_i c_i \quad [5-16]$$

i w ten sposób potencjał chemiczny składnika roztworu rzeczywistego przybiera postać

$$\mu_i = \mu_i^0 + V_i P + RT \ln \gamma_i c_i \quad [5-17]$$

przy czym cały czas zakłada się niezależność V_i od P .

Wracając do stosunków w roztworze wodnym można dla tego układu wyliczyć ciśnienie osmotyczne na podstawie znajomości aktywności lub współczynników osmotycznych (Φ), z których można z kolei wyliczyć aktywności dla układu dwuskładnikowego według równania

$$\ln a_{rv} = - \left(\frac{\nu m_s}{55,506} \right) \Phi \quad [5-18]$$

w którym ν jest liczbą moli jonów na mol substancji rozpuszczonej, m_s zaś jej molar-

nością, w molach na 1 kg rozpuszczalnika, bądź dla układu wieloskładnikowego według zależności

$$\ln a_w = - \left(\frac{\sum m_i}{55,506} \right) \Phi \quad [5-19]$$

Ciśnienie osmotyczne wylicza się ze wzoru

$$\pi = - \left(\frac{RT}{V} \right) \ln a_w \quad [5-20]$$

lub

$$\pi = \left(\frac{RT}{V} \right) \left(\frac{\nu m_s}{55,506} \right) \Phi \quad [5-21]$$

Jak więc widać, cząstkowa objętość molowa jest niezależna od ciśnienia i stężenia oraz równa całkowitej objętości molowej.

Dla temperatury 25°C (298K) ciśnienie osmotyczne roztworów wodnych przybiera wartość (w atm)

$$\pi = 24,4 \nu \cdot m_s \cdot \Phi \quad [5-22]$$

5.4.2. Fenomenologiczny rachunek przepływów

Transport membranowy jest zazwyczaj opisywany przy użyciu aparatu matematycznego termodynamiki procesów nieodwracalnych opartego na zasadach *Onsagera*, na jego równaniach fenomenologicznych.

Onsager postuluje liniową zależność między strumieniami termodynamicznymi J_i poszczególnych składników i oraz siłami termodynamicznymi X_i , tzw. bodźcami termodynamicznymi skoniugowanymi z odpowiednimi przepływami

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2 + L_{13} X_3 + \dots + L_{1n} X_n, \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2 + L_{23} X_3 + \dots + L_{2n} X_n, \\ J_3 &= L_{31} X_1 + L_{32} X_2 + L_{33} X_3 + \dots + L_{3n} X_n, \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ J_n &= L_{n1} X_1 + L_{n2} X_2 + L_{n3} X_3 + \dots + L_{nn} X_n, \end{aligned} \quad [5-23]$$

którą można również ująć sumarycznie

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad [5-24]$$

Jeżeli chodzi o siły (X_i) występujące w układzie, sprzężone z przepływami, to na ich wybór nałożony jest warunek, aby wypadkowy iloczyn $J_i X_i$ miał wymiar produkcji entropii lub obniżenia energii swobodnej w czasie.

Najistotniejszą cechą współczynników fenomenologicznych zebranych w przedsta-

wionym układzie [5-23] jest ich symetryczność, czyli przemiennność, którą można zapisać

$$L_{ij} = L_{ji} \text{ przy } i \neq j \quad [5-25]$$

Sformułowanie to określa się też często jako pierwszą zależność *Onsagera*. W zakresie przepływów oznacza to, że sprzężenie między dwoma parametrami i oraz j jest całkowicie zwrotne, czyli że współczynnik fenomenologiczny dla i -tego przepływu przy sile j jest identyczny ze współczynnikiem dla przepływu j -tego przy sile i .

Oczywiście w mocy pozostaje wspomniany warunek zmiany entropii (S), który wyraża się sumą

$$\Delta S = \sum_{i=1}^n J_i X_i \quad [5-26]$$

Druga zależność sprecyzowana przez *Onsagera* opiera się na założeniu, że wymaganiu wzrastającej entropii ($\Delta S > 0$), przy dowolnej liczbie przepływów i sił działających, musi towarzyszyć spełnienie dwóch warunków

$$L_{ii} \geq 0 \quad [5-27]$$

oraz

$$\begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2n} \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ L_{n1} & L_{n2} & \cdots & L_{nn} \end{vmatrix} = |L| \geq 0 \quad [5-28]$$

stąd

$$L_{ii} L_{jj} \geq L_{ij}^2 \quad [5-29]$$

Oznacza to, że współczynnik fenomenologiczny L_{ij} dla przepływu i przy sile j może mieć dowolny znak, ale jego wartość bezwzględna jest określona przez wielkość współczynnika L_{ii} , a więc dla i -tego przepływu przy sile i . Interpretacja skrajnej możliwości, w której $L_{ii} = 0$ i oczywiście również $L_{ij} = 0$, jest następująca: jeżeli składnik roztworu nie będzie przenikał przez membranę pod bezpośrednim działaniem sił, to nie będzie on poruszał się przez membranę w ogóle.

Wychodząc z równania przepływu [5-24], transport i -tego składnika roztworu przez membranę można przedstawić

$$J_i = L_{ii} X_i + \sum_j L_{ij} X_j \quad [5-30]$$

Pierwszy czynnik oznacza, że i -ty składnik będzie poruszać się zgodnie z kierunkiem działania siły, a L_{ii} będzie zawsze dodatnie. Suma wyraża zależność pomiędzy przepływem składnika i a siłami działającymi na pozostałe składniki j .

Przytoczone rozumowanie dotyczące przepływów przez membranę jest słuszne pod warunkiem dokonania właściwego wyboru działających sił, np. przy przepływie pojedynczych składników roztworu w warunkach izotermicznych

$$X_i = -\Delta\mu_i + Y_i \quad [5-31]$$

w którym Y_i jest siłą zewnętrzną złożoną z elektrycznych i mechanicznych oddziaływań na składnik i .

W szczególnym przypadku braku jakichkolwiek sił zewnętrznych równanie [5-29] redukuje się do prostej zależności dyfuzyjnej

$$J_i = -L_{ii}\Delta\mu_i \quad [5-32]$$

Jeżeli ma się do czynienia z równoczesnym przepływem więcej niż jednego składnika roztworu, a jest to obraz stanu rzeczywistego, gdyż w praktyce przepływ jednego składnika pociąga za sobą przepływ innych, to współczynnik fenomenologiczny L_{ij} jest wtedy dodatni, gdy przepływ składnika i odbywa się w kierunku zgodnym z siłami działającymi na składnik j .

W stosunkowo prostym układzie, z jakim ma się do czynienia w procesach ultrafiltracyjnych, można przyjąć, że L_{ij} będzie zawsze dodatni. Jedynymi siłami zewnętrznymi działającymi na układ i powodującymi przepływ są różnice stężeń i różnica ciśnień, a więc, jak to widać z równania [5-17], obie składowe potencjału chemicznego, co dla procesu izotermicznego i izobarycznego w sensie otoczenia daje zależność

$$\Delta\mu_i = \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial c_i}\right)_{P,T} \Delta c_i + V_i \Delta P \quad [5-33]$$

tak więc brak innych sił zewnętrznych i człon Y_i równania [5-31] jest równy zeru.

5.4.3. Dyfuzyjny i lepkościowy model przepływu

Przepływ przez membranę może być rozpatrywany na podstawie dwóch skrajnie różnych modeli, z których jeden można określić jako dyfuzyjny, wychodzący z podstawowych założeń braku wzajemnego powiązania między przepływem poszczególnych składników roztworu przez membranę, natomiast drugi jako lepkościowy, w którym zasadniczą cechą jest sprzężenie między przepływem rozpuszczalnika (wody) i substancji rozpuszczonej.

Założeniem upraszczającym, dopuszczalnym w modelu dyfuzyjnym procesu ultrafiltracji, może być zastąpienie współczynnika fenomenologicznego L_{ii} w równaniu [5-32] przez takie wielkości, jak stężenie wody w membranie (\bar{c}_w), jej ruchliwość w membranie (\bar{u}_w) i grubość samej membrany (d). Tak skonkretyzowane równanie [5-32] przybiera postać

$$J_w = -\bar{c}_w \bar{u}_w \frac{\Delta\mu_w}{d} \quad [5-34]$$

lub po podstawieniu wartości $\Delta\mu_w = V_w(\Delta P - \Delta\pi)$ [5-35]

$$J_w = -c_w u_w V_w \frac{\Delta P - \Delta\pi}{d} \quad [5-36]$$

Dla roztworu rozcieńczonego powinien być spełniony warunek

$$\left(\frac{\partial u_w}{\partial c_w}\right)_{P,T} = \frac{RT}{\bar{c}_w} \quad [5-37]$$

a więc zgodnie z prawem *Ficka* ruchliwość wody w membranie może być utożsamiana z jej współczynnikiem dyfuzji (\bar{D}_w)

$$\bar{D}_w = \bar{u}_w RT \quad [5-38]$$

i równanie [5-36] można przedstawić

$$J_w = -\bar{c}_w \bar{D}_w V_w \frac{\Delta P - \Delta \pi}{RTd} \quad [5-39]$$

Dyfuzyjne przenikanie substancji rozpuszczonej przez membranę można według analogicznego rozumowania przedstawić w postaci

$$J_s = -\bar{D}_s \frac{\Delta \bar{c}_s}{d} \quad [5-40]$$

Jeżeli wprowadzi się współczynnik podziału (K_s , por. [5-61]) substancji rozpuszczonej przez membranę, charakterystyczny dla stanu stałego przepływu, to równanie [5-40] ulegnie przekształceniu

$$J_s = -\bar{D}_s K_s \frac{\Delta c_s}{d} \quad [5-41]$$

Dla przepływu lepkościowego, jak już powiedziano, charakterystyczne jest wzajemne oddziaływanie wody i substancji rozpuszczonej, a stan taki osiąga się w membranach o dostatecznie dużych porach. W tych warunkach całkowity przepływ objętościowy definiowany jest przez prawo *Poiseuille'a*

$$\beta \lambda = -H \frac{dP}{dy} = -\frac{\beta r^2 dP}{8\eta dy} = -\frac{\beta r^2 \bar{P}}{8\eta \tau d} \quad [5-42]$$

gdzie: λ — szybkość przemieszczania się środka masy cieczy wypełniającej pory, czyli konwekcja,

β — ułamek czynnej powierzchni membrany,

H — przenikalność hydrodynamiczna membrany,

η — lepkość cieczy wypełniającej pory,

r — średnica porów w przeliczeniu na średnicę cylindryczną,

τ — współczynnik krętości porów wskazujący, o ile ich faktyczna długość jest większa od grubości membrany,

y — najkrótsza droga między powierzchniami membrany, a więc praktycznie równa grubości membrany d .

Przy stałym promieniu porów i pominięciu zmian lepkościowych wynikających ze zmiany gęstości roztworu przy zmianach stężeń ruchliwość powinna być stała w całym przekroju membrany. Przepływ substancji rozpuszczonej będzie więc zależny od ruchliwości cieczy i dyfuzji substancji rozpuszczonej, co oddaje równanie

$$J_s = \bar{c}_s \lambda + d_s \quad [5-43]$$

Dyfuzyjny przepływ substancji rozpuszczonej (d_s) przypadający na jednostkową powierzchnię membrany jest równy zgodnie z prawem *Ficka*

$$d_s = -D_{sw} \frac{d\bar{c}_s}{dy} \quad [5-44]$$

w którym D_{sw} jest współczynnikiem dyfuzji substancji rozpuszczonej w wodzie.

Po wprowadzeniu wartości d_s do równania [5-43] otrzymuje się

$$J_s = -D_{sw} \frac{d\bar{c}_w}{dy} + \bar{c}_s \lambda \quad [5-45]$$

Rozpatrując praktyczne znaczenie obu przedstawionych modeli przepływowych można stwierdzić, że przepływ dyfuzyjny jest atrakcyjny z punktu widzenia selektywności rozdziału wody i soli, natomiast lepkościowy zapewnia dostatecznie duże szybkości transportu wody.

Jeżeli współczynnik rozdziału K_s jest różny od ułamka czynnej powierzchni membrany β , to można spodziewać się wpływu porowatości membrany na ciecz wypełniającą pory przy równoczesnym braku wpływu na transport wewnątrz porów względnie nawet z wpływem na ten transport.

Tak więc membrany rzeczywiste mają właściwości przepływowe pośrednie między modelem dyfuzyjnym a lepkościowym. Sprowadzając to stwierdzenie na grunt właściwości osmotycznych membran acetylocelulozowych, można z pewnym przybliżeniem powiedzieć, że przepływ przez porowate tzw. normalne membrany osmotyczne (których bliższa charakterystyka zostanie podana przy omawianiu technologicznych parametrów procesu odwróconej osmozy) po ich uformowaniu ma charakter lepkościowy. W miarę termicznego „porządkowania” struktury wewnętrznej takiej membrany przepływ zmienia się coraz bardziej na dyfuzyjny. Membrana o właściwościach pośrednich charakteryzuje się porowatością, przy której rozmiary porów są za małe dla swobodnego przenikania cząstek substancji rozpuszczonej, ale równocześnie pory te wypełnione są rozpuszczalnikiem niosącym pewną ilość cząstek substancji rozpuszczonej.

Aby opisać taki stan przepływu, można posłużyć się równaniem [5-43] zastępując w nim jednak poprzedni człon dyfuzyjnego przepływu substancji rozpuszczonej przez

$$d_s = \lambda_{sw} \bar{c}_s \left[- \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \bar{c}_s} \right)_{P, T} \frac{d\bar{c}_s}{dy} + Y_s \right] \quad [5-46]$$

w którym siła zewnętrzna Y_s jest w tym wypadku siłą tarcia cząstek substancji rozpuszczonej o materiał membrany, określoną równaniem

$$Y_s = -\bar{\chi}_s \mu_s = -\frac{\bar{\chi}_s J_s}{\bar{c}_s} \quad [5-47]$$

w którym $\bar{\chi}_s$ jest współczynnikiem tarcia między cząstkami substancji rozpuszczonej a membraną.

Jeżeli ruchliwość cząstek substancji rozpuszczonej w wodzie przedstawi się jako odwrotność współczynnika tarcia między nimi (χ_{sw}), a równocześnie wprowadzi współczynnik b zdefiniowany jako

$$b = 1 + \frac{\chi_s}{\chi_{sw}} \quad [5-48]$$

otrzyma się równanie [5-43] w postaci

$$J_s = -\frac{\bar{c}_s}{\chi_{sw}b} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \bar{c}_s} \right)_{P,T} \frac{d\bar{c}_s}{dy} + \frac{\bar{c}_s}{b} \lambda \quad [5-49]$$

a w warunkach roztworu rozcieńczonego przy założeniu analogicznym do [5-37], lecz dla cząstek substancji rozpuszczonej wzór [5-49] ulega przekształceniu

$$J_s = -\frac{RTd\bar{c}_s}{\chi_{sw}dy} + \frac{\bar{c}_s}{b} \lambda \quad [5-50]$$

5.4.4. Zmiany różnic potencjałów jako kryterium przepływu

Omówione dwa skrajne modele rozpatrywania przepływów przez membranę oraz wynikający z nich stan rzeczywisty, a więc głównie porowatość związana ze strukturą wewnętrzną membrany, są jednym ze sposobów podejścia do zagadnienia transportu cząstek wody i cząstek substancji rozpuszczonej.

Z innego punktu widzenia traktowany jest problem przepływów w rozważaniach, w których głównym kryterium jest zmiana różnicy potencjałów obu składników — wody i substancji rozpuszczonej, przy przejściu przez membranę.

Jeżeli $\Delta\mu_w$ i $\Delta\mu_s$ są dostatecznie małe, można pominąć wpływ zmian ciśnienia i stężeń na współczynniki fenomenologiczne L i przyjąć wartość tych współczynników dla średnich ciśnień i stężeń. Wtedy równanie przepływu przez przekrój membrany o grubości d można zapisać dla wody w postaci

$$J_w = -L_{ww} \frac{\Delta\mu_w}{d} - L_{ws} \frac{\Delta\mu_s}{d} \quad [5-51]$$

a dla cząstek substancji rozpuszczonej

$$J_s = -L_{sw} \frac{\Delta\mu_w}{d} - L_{ss} \frac{\Delta\mu_s}{d} \quad [5-52]$$

Uwzględniając pierwszą zależność *Onsagera* [5-25] przepływ cząstek substancji rozpuszczonej można zapisać

$$J_s = \frac{L_{ws}}{L_{ww}} J_w - L_{ss} \left[1 - \left(\frac{L_{ws}}{L_{ww}} \right)^2 \frac{L_{ww}}{L_{ss}} \right] \frac{\Delta\mu_s}{d} \quad [5-53]$$

W warunkach ultrafiltracji różnice potencjałów po obu stronach membrany są znaczne w związku z dużymi różnicami stężeń i trzeba zastosować bardziej skomplikowane równanie różniczkowe dla przepływu wody

$$J_w = -L_{ww} \frac{d\mu_w}{dy} - L_{ws} \frac{d\mu_s}{dy} \quad [5-54]$$

i dla cząstek substancji rozpuszczonej

$$J_s = -L_{sw} \frac{d\mu_w}{dy} - L_{ss} \frac{d\mu_s}{dy} \quad [5-55]$$

a ostatecznie z obu równań

$$J_s = \frac{L_{ws}}{L_{ww}} J_w - L_{ss} \left[1 - \left(\frac{L_{ws}}{L_{ww}} \right)^2 \frac{L_{ww}}{L_{ss}} \right] \frac{d\mu_s}{dy} \quad [5-56]$$

Aby z równań [5-53] i [5-56] móc wyliczyć wartości transportu cząstek wody czy substancji rozpuszczonej, konieczna jest znajomość poszczególnych współczynników fenomenologicznych; przedstawiają się one następująco

$$L_{ww} = \frac{\bar{c}_w \bar{D}_w}{10^3 RT} \quad [5-57]$$

$$L_{ss} = \frac{\bar{c}_s \bar{D}_s}{10^3 \nu RT} \quad [5-58]$$

$$L_{sw} = L_{ws} = \frac{\bar{D}_{ws} \bar{c}_w \bar{c}_s}{10^6 RT} \quad [5-59]$$

5.4.5. Istotne parametry ultrafiltracyjnego odsalania wody

Z przytoczonych rozważań termodynamicznych wynikają bezpośrednie istotne konsekwencje dla procesu odwróconej osmozy.

Proces ultrafiltracyjnego odsalania wody będzie w dalszym ciągu rozpatrywany jako układ dwuskładnikowy woda—sól, bez względu na to, że nie ma się do czynienia wyłącznie z chlorkiem sodowym jako jednorodną substancją rozpuszczoną. Po ciśnieniowej stronie membrany można rozróżnić dwa obszary: obszar roztworu (1) o parametrach stężeniowych c_{s1} lub m_{s1} , wywołujących ciśnienie osmotyczne π_1 , oraz obszar przymembranowej warstewki granicznej (01) o odpowiednich parametrach c_{s01} lub m_{s01} i π_{01} .

Jeżeli zachowany jest warunek półprzepuszczalności membrany, na jej drugą stronę (2) będzie przechodził roztwór bardzo rozcieńczony o stężeniu c_{s2} lub m_{s2} , wywołujący ciśnienie osmotyczne π_2 . Jeżeli dalej spadek ciśnienia następuje tylko w przekroju membrany, ciśnienie panujące w roztworze stężonym P_1 i w warstewce granicznej P_{01} są równe, a przy dostatecznym mieszaniu również $c_{s1} = c_{s01}$ i $\pi_1 = \pi_{01}$.

Przepływ wody, jak to wykazano, jest w przybliżeniu proporcjonalny do działającego ciśnienia

$$P = (P_1 - P_2) - (\pi_1 - \pi_2) = \Delta P - \Delta \pi \approx P_1 - \Delta \pi \quad [5-60]$$

J_w byłby całkowicie proporcjonalny do P przy nieskończonym rozcieńczeniu roztworu. Dla membran rzeczywistych

$$\Delta \pi \rightarrow 0 \text{ gdy } \Delta P \rightarrow 0 \text{ i } J_w \rightarrow 0$$

Dla procesu ultrafiltracyjnego ważnym parametrem jest eliminacja soli. Aby ją wyliczyć, należy zdefiniować współczynnik podziału (K_s) substancji rozpuszczonej przez membranę. Jest to ilość moli soli na 1 kg wody w fazie membrany (\bar{m}_s) do ilości moli soli na 1 kg wody w fazie roztworu (m_s), przy czym występujące we wzorze indeksy 01

oznaczają jak poprzednio warstewki graniczne roztworu i membrany po stronie roztworu stężonego (ciśnieniowej), a indeksy 02 odpowiednie warstewki graniczne po przeciwnej stronie membrany

$$K_s = \frac{\bar{m}_{s01}}{m_{s01}} = \frac{\bar{m}_{s02}}{m_{s02}} \quad [5-61]$$

natomiast eliminacja soli

$$R_s = 1 - \frac{m_{s02}}{m_{s01}} = 1 - \frac{K_s}{\frac{\bar{m}_{s01}}{m_{s02}}} \quad [5-62]$$

Jeżeli energiczne mieszanie eliminuje efekt warstewki granicznej, równania [5-61] i [5-62] sprowadzają się do postaci

$$K_s = \frac{\bar{m}_{s1}}{m_{s1}} = \frac{\bar{m}_{s2}}{m_{s2}} \quad [5-63]$$

i

$$R_s = 1 - \frac{m_{s2}}{m_{s1}} = 1 - \frac{K_s}{\frac{\bar{m}_{s1}}{m_{s2}}} \quad [5-64]$$

Zużycie energii w procesie ultrafiltracji jest sumą szeregu czynników, z których tylko dwa: termodynamiczne minimum energii i zużycie energii w wyniku polaryzacji stężeniowej są interesujące z fenomenologicznego punktu widzenia. Pozostałe to nakłady energetyczne na zapewnienie technologiczne pożądaných szybkości przepływu, nakłady na pompowanie związane z utrzymaniem szybkości komorowych zapobiegających powstawaniu polaryzacji stężeniowej i inne.

Termodynamiczne minimum energii jest określone przez stosunek aktywności wody w solance (a_{w1}) do aktywności wody w permeacie (a_{w2}) i przez procent wody odebranej po bezciśnieniowej stronie membrany. Przy założeniu nieskończonych wymiarów przedziału, z którego pobierana jest woda, zależność energii swobodnej od aktywności ma postać

$$f = -RT \ln a_w \quad [5-65]$$

Dla celi o określonych wymiarach wielkość potrzebnej energii określa się przez całkowanie krzywych aktywności wody w funkcji stężenia soli

$$f = -RT \int \ln a_w dn_w \quad [5-66]$$

5.4.6. Wpływ sorpcji wody na jej transport

Poważny wpływ na wielkość transportu osmotycznego wody mają zjawiska sorpcyjne. Sorpcja wody będzie z jednej strony wpływała na zaburzenia dyfuzyjnego modelu przepływu zmieniając zarówno wartości stężenia wody w membranie, jak też współczynnika K_s , co widoczne jest z równania [5-61], z drugiej strony będzie w decy-

dujący sposób kształtowała pozorną wielkość porów wpływając tym samym na zasadnicze parametry modelu lepkościowego.

Ilościowe ujęcie tego, wydawałoby się prostego, zagadnienia nie jest ani łatwe, ani jednoznaczne. Dla modelu lepkościowego, w którym membrana odznacza się określoną porowatością, zawartość wody w regularnie porowatym materiale membranowym jest określona przez aktywność wody, mianowicie

$$\ln a_w = - \frac{2\sigma V_w \cos \omega}{rRT} \quad [5-67]$$

gdzie: σ — napięcie powierzchniowe,

ω — kąt zwilżania mierzony między wodą a ścianą poru wobec pary wodnej o aktywności a_w .

Powyżej tej wartości aktywności pory są wypełnione wodą.

W przypadku membran o budowie wewnętrznej zbliżonej do idealnie jednorodnych, kiedy to bardzo małe rozmiary pozornych porów nie pozwalają wnikać do nich wodzie, siły, które powodowały poprzednio zwilżalność ścian porów, obecnie będą powodowały adsorpcję powierzchniową w postaci molekularnych warstewek wody.

Do opisu matematycznego zjawisk adsorpcyjnych służą znane izotermy adsorpcji *Freundlicha*, *Langmuira* i rozwinięta na ich podstawie teoria B-E-T.

Problemy równoczesnej sorpcji mają głębszy sens przy membranach o grupach jonoczących i będą wobec tego omówione w ramach dyskusji własności membran jonowymiennych.

5.4.7. Przepływ przez membrany jonoczączne

Zjawiska zachodzące w membranach jonowymiennych są tylko w znikomym stopniu związane z membranową formą polimeru, a główną ich przyczyną jest obecność grup jonoczących.

Z tego względu do membran jonowymiennych w bardzo dużym zakresie będzie miał zastosowanie opis jakościowy i ilościowy przedstawiony przy charakteryzowaniu wymienników jonowych w poprzednim rozdziale, a obecnie przedyskutowane będą jedynie zjawiska bezpośrednio wynikające z membranowego charakteru omawianego procesu.

W przypadku rozpatrywania przepływu przez membrany mające grupy jonoczączne możliwe są trzy podejścia modelowe, z których każde kolejne jest chronologicznie późniejsze i bardziej skomplikowane.

Pierwszy model rozpatruje ewentualność, w której pory są dostatecznie duże, aby grupy jonoczączne mogły być przyłączone do ścian porów.

W drugim przypadku pozorne pory są dostatecznie małe, aby materiał membranowy traktować jako jednorodną mieszaninę trwale przyłączonych grup jonoczących i jonowych cząstek ruchliwych, ale jeszcze dostatecznie duże, aby nie uwzględnić wzajemnego oddziaływania mechanicznego między ścianami porów a przepływającymi jonami.

Wreszcie trzeci model uwzględnia dodatkowo obok warunków modelu drugiego również mechaniczne efekty tarcia jonów o kanały porów.

Tak więc jeżeli pominiemy efekty tarcia, które nie są zasadniczą składową w zjawisku przenikania przez tego typu membrany, można rozważać problem na modelu drugim.

Stężenia kationów \bar{c}_+ i anionów \bar{c}_- w membranie jonoczynnej, którą będzie się dalej utożsamiać z membraną jonowymienną, nie są jednakowe, zatem konieczne jest rozpatrywanie ich przepływów indywidualnie. Jeżeli nie działa żadne pole zewnętrzne, to

$$\frac{J_+}{M_+} = \frac{J_-}{M_-} \quad [5-68]$$

i przy założeniu, że

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{c}_+} \right)_{P,T,\psi} = \frac{RT}{\bar{c}_+} \quad [5-69]$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{c}_-} \right)_{P,T,\psi} = \frac{RT}{\bar{c}_-} \quad [5-70]$$

odpowiednie przepływy dla kationów będą wynosiły

$$J_+ = u_+ \left[-RT \frac{d\bar{c}_+}{dy} - \bar{c}_+ Y_+ \right] \quad [5-71]$$

a dla anionów

$$J_- = u_- \left[-RT \frac{d\bar{c}_-}{dy} + \bar{c}_- Y_- \right] \quad [5-72]$$

Przy pominięciu sił mechanicznego oddziaływania Y przepływ jest zależny wyłącznie od różnicy potencjałów elektrostatycznych ψ i odpowiednio dla kationów i anionów wynosi

$$Y_+ = -F \frac{d\psi}{dy} \quad [5-73]$$

$$Y_- = -F \frac{d\psi}{dy} \quad [5-74]$$

przy czym F — stała Faradaya.

Po podstawieniu odpowiednio do równań [5-71] i [5-72]

$$J_+ = -u_+ RT \frac{d\bar{c}_+}{dy} - u_+ \bar{c}_+ F \frac{d\psi}{dy} \quad [5-75]$$

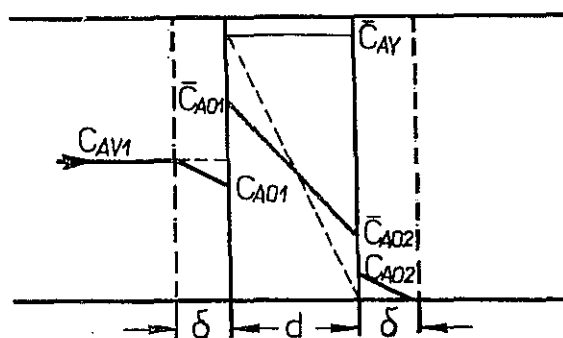
i

$$J_- = -u_- RT \frac{d\bar{c}_-}{dy} - u_- \bar{c}_- F \frac{d\psi}{dy} \quad [5-76]$$

Z dwóch ostatnich równań można wyprowadzić dalsze korelacje przepływowe, w zależności od zmieniających się stężeń poszczególnych jonów oraz ich ruchliwości, a także stężeń grup jonowymiennych odpowiedniego znaku w membranie.

5.4.8. Transport dyfuzyjny

Rozważania przepływów dyfuzyjnych będą przeprowadzane na modelu zbliżonym do przedstawionego przy omawianiu transportu osmotycznego, z tym że główną uwagę zwraca się tu na transport przez membranę oraz warstewki graniczne powstające



Rys. 5-6. Model transportu dyfuzyjnego

na jej powierzchni. Model taki, w którym nowymi elementami są grubości warstewek granicznych (δ), przedstawiony jest na rys. 5-6.

Przy równym stężeniu roztworów po obu stronach membrany rodzaj zachodzącej dyfuzji będzie zależny od rodzaju cząstek znajdujących się w roztworach. Zachodzące zjawiska mogą mieć charakter omówionych już procesów autodyfuzji lub dyfuzji wymiennej — interdyfuzji.

Jeżeli stężenie w rozgraniczonych roztworach jest różne, zachodzi transport stężeniowy zgodny z kierunkiem różnicy stężeń.

Cząstkami dyfundującymi przez membranę mogą być zarówno elektrolity jak też nieelektrolity, wreszcie oba wymienione rodzaje. Bez względu na rodzaj dyfundujących cząstek zasadniczy wpływ na ich transport przez membranę będzie miało tworzenie się na powierzchni membran warstewek granicznych, których grubość będzie zależna między innymi od intensywności mieszania roztworu: ale nawet przy bardzo energicznym mieszaniu nie da się ich całkowicie wyeliminować.

Przypływ dyfuzyjny będzie więc zależny zarówno od szybkości dyfuzji w samej membranie, jak też w warstewkach granicznych, wypadkowa szybkość dyfuzji będzie uzależniona od tempa dyfuzji powolniejszej.

5.4.8.1. Autodyfuzja. Zjawisko to polega na dyfuzji przez membranę cząstek elektrolitów — współjonów, względnie przeciwjonów, jeżeli jest to membrana jonowymienna, albo cząstek nieelektrolitów.

Jeżeli układ jest w równowadze, autodyfuzja zachodzi między roztworami po obu stronach membrany i to w obu kierunkach równocześnie. W rozważanym systemie równowagi nie występują w układzie żadne różnice aktywności, potencjałów elektrycznych czy ciśnień. Jeżeli membrana jest jonowymienna, dominujący będzie przepływ przeciwjonów jej grup jonoczynnych, który można ująć zapisem podobnym do równania [5-40]

$$J_A = -D_A \frac{dc_A}{dy} \quad [5-77]$$

w którym A — przeciwjony grup jonoczynnych membrany, co obowiązuje zarówno dla samej membrany jak też warstwek granicznych, a stąd

$$J_A = D_A \frac{c_{AY1} - c_{A01}}{\delta} = \bar{D}_A \frac{\bar{c}_{A01} - \bar{c}_{A02}}{d} = D_A \frac{\bar{c}_{A02}}{\delta} \quad [5-78]$$

W warunkach równowagi dla warstwek granicznych, czyli wobec braku oporów dyfuzyjnych na granicy faz

$$\frac{c_{A01}}{c_{AY1}} = \frac{\bar{c}_{A01}}{\bar{c}_{AY}} \quad [5-79]$$

i

$$\frac{c_{A02}}{c_{AY1}} = \frac{\bar{c}_{A02}}{\bar{c}_{AY}} \quad [5-80]$$

przy czym Y to współjony grup jonoczynnych membrany, a stąd

$$J_A = - \frac{\bar{D}_A \bar{c}_{AY}}{d \left(\frac{1 + 2\bar{D}_A \bar{c}_{AY} \delta}{D_A c_{AY} d} \right)} \quad [5-81]$$

Równanie to obowiązuje dla wszystkich rodzajów cząstek, które mogą przecho-
dzić przez membranę na drodze autodyfuzji. Można na jego podstawie określić rów-
nież, które stadium jako najwolniejsze będzie decydowało o całkowitej szybkości
autodyfuzji.

Jeżeli o szybkości dyfuzji decyduje jej tempo w membranie, czyli

$$\frac{D_A c_{AY1} d}{\bar{D}_A \bar{c}_{AY} \delta} \gg 2, \text{ to } J_A = \frac{\bar{D}_A \bar{c}_{AY}}{d} \quad [5-82]$$

a gdy szybkość dyfuzji podporządkowana jest jej biegowi w warstewce granicznej, czyli

$$\frac{D_A c_{AY1} d}{\bar{D}_A \bar{c}_{AY} \delta} \ll 2, \text{ to } J_A = \frac{D_A c_{AY1}}{2} \quad [5-83]$$

Z równania [5-81] wynika jeszcze jedna istotna możliwość, mianowicie wyliczenia
grubości warstewki granicznej, określonej również jako warstewka dyfuzyjna *Nernsta*,
a to

$$\delta = \frac{D_A c_{AY1}}{2} \left(\frac{1}{J_A} - \frac{d}{\bar{D}_A \bar{c}_{AY}} \right) \quad [5-84]$$

Dla membran jonowymiennych wypływa z procesów autodyfuzji jeszcze jedna
istotna konsekwencja: możliwość określenia selektywności, o czym będzie jeszcze
mowa.

5.4.8.2. Dyfuzja elektrolitów. W tym modelu układ stanowi membrana rozgranicza-
jąca dwa roztwory tego samego elektrolitu, składającego się z jednego kationu i jed-
nego anionu o różnym stężeniu po obu stronach membrany, tak że elektrolit dyfundu-
je z roztworu o wyższym stężeniu do roztworu bardziej rozcieńczonego.

Na transport dyfuzyjny ruchliwych jonów przez membranę będą wpływały różnice ich współczynników aktywności (γ), bez względu na stałość współczynników dyfuzji czy stężeń grup jonoczynnych membrany (X). W tych warunkach przepływ ruchliwego kationu będzie określony przez równanie

$$J_+ = -\bar{D}_+ \left(\frac{d\bar{c}_+}{dy} + z_+ \bar{c}_+ \frac{F}{RT} \frac{d\psi}{dy} + \bar{c}_+ \frac{d \ln \bar{\gamma}_+}{dy} \right) \quad [5-85]$$

i analogiczny przepływ anionu

$$J_- = -\bar{D}_- \left(\frac{d\bar{c}_-}{dy} + z_- \bar{c}_- \frac{F}{RT} \frac{d\psi}{dy} + \bar{c}_- \frac{d \ln \bar{\gamma}_-}{dy} \right) \quad [5-86]$$

z których z_+ i z_- są elektrochemicznymi wartościami odpowiednio kationu i anionu.

Układ spełnia jeszcze dodatkowo następujące warunki

— elektroneutralności, jeżeli

$$z_+ \bar{c}_+ + z_- \bar{c}_- + (\pm X) = 0 \quad [5-87]$$

— braku przepływu prądu, jeżeli

$$z_+ J_+ + z_- J_- = 0 \quad [5-88]$$

— stanu pseudostacjonarnego, jeżeli

$$J_+, J_- = \text{const} \quad [5-89]$$

Z równań [5-85] do [5-89] wynika stechiometryczna równoważność między przepływem kationu i anionu, której zaburzenie spowoduje przeniesienie resztkowego ładunku elektrycznego.

Ponieważ ruchliwości jonów, zależne od ich wielkości, są różne, w praktyce jon ruchliwy będzie „starał się” poruszać szybciej, co jednak spowoduje powstawanie potencjału dyfuzyjnego hamującego jon szybszy, a przyspieszającego jon powolniejszy, ponownie równoważąc przepływ.

5.4.8.3. Dyfuzja wymienna — interdyfuzja. Dyfuzja wymienna jest pewnym konkretnym przypadkiem dyfuzji elektrolitycznej. Po przeciwnych stronach membrany znajdują się tu dwa różne elektrolity, o tym samym stężeniu i o identycznym jednym z jonów — kationie lub anionie, np. chlorek sodowy i chlorek potasowy lub chlorek sodowy i siarczan sodowy. W warunkach dużego rozcieńczenia, kiedy to można pominąć różnice aktywności, jony przemieszczają się przez membranę w wyniku różnic ich ruchliwości. Jeżeli ma się do czynienia z membraną jonowymienną, to jedynie przeciwjony będą przez nią przenoszone, a współjony zostaną wyłączone. Układ wymienionych dwóch chlorków jest typowym układem bijonowym, dla którego można napisać równania przepływu poszczególnych kationów identyczne z równaniem [5-85], jedynie uproszczone o składową sumy uwzględniającą aktywność.

5.4.8.4. Dyfuzja nieelektrolitów i dyfuzja mieszana. Jeżeli w przypadku przepływu jonów przez membranę istnieje sprzężenie między ich przepływami, wynikające wła-

śnie z ładunków elektrochemicznych, to przy elektrycznie obojętnych cząstkach nie-elektrolitów takiego powiązania brak i przepływ można zdefiniować przez równanie

$$J_s = -D_s \left[\frac{d\bar{c}_s}{dy} + \bar{c}_s \frac{d \ln \bar{\gamma}_s}{dy} \right] + \bar{c}_s \lambda \quad [5-90]$$

bogatsze od prezentowanego już równania [5-45] o składową uwzględniającą współczynnik aktywności. Jeżeli \bar{D}_s i $\bar{\gamma}_s$ przyjmie się za stałe i pominie λ , to równanie [5-90] będzie można przedstawić w postaci

$$J_s = \frac{\bar{D}_s}{d} (\bar{c}_{s01} - \bar{c}_{s02}) = \frac{\bar{D}_s K_s}{d} (c_{s01} - c_{s02}) \quad [5-91]$$

Z równania [5-91] wynika proporcjonalność dyfuzyjnego przepływu cząstek nie-elektrolitów do współczynników dyfuzji w membranie, różnicy stężeń w przekroju membrany i współczynnika rozdziálu oraz odwrotna proporcjonalność do grubości membrany. Bardzo częstym rzeczywistym rodzajem dyfuzji jest jednoczesne przechodzenie cząstek elektrolitów i nieelektrolitów. W takim przypadku obserwuje się dość ograniczone wzajemne oddziaływanie cząstek obu rodzajów. Z jednej strony różnica potencjałów elektrycznych wywołana przez dyfuzję elektrolitów może co najwyżej wpłynąć na konwekcyjne przenoszenie rozpuszczalnika, z drugiej zaś strony dyfuzja nieelektrolitu nie zmienia stanu różnicy potencjałów elektrycznych. Sfera wzajemnych oddziaływań ogranicza się do niezbyt istotnych zmian we współczynnikach aktywności oraz w pęcznieniu. Duże różnice w przenikaniu przez membranę mogą być doskonale wykorzystane do rozdzielania obu rodzajów cząstek.

Rozpatrując prosty układ, gdy elektrolit i nieelektrolit dyfundują z roztworu, w którym oba znajdują się w jednakowym stężeniu c_{s1} , do czystego rozpuszczalnika, pomijając współczynniki aktywności i przyrównując K_s do jedności dla roztworu rozcieńczonego, w którym c_{s1} jest dużo mniejsze od X , otrzyma się zależność:

dla membran kationowymiennych:

$$\frac{J_s}{z_+ J_+} = \frac{\bar{D}_s}{\bar{D}_-} \left(\frac{X}{c_{s1}} \right)^{-\frac{z_-}{z_+}} \quad [5-92]$$

dla membran anionowymiennych

$$\frac{J_s}{z_- J_-} = \frac{\bar{D}_s}{\bar{D}_-} \left(\frac{X}{c_{s1}} \right)^{-\frac{z_+}{z_-}} \quad [5-93]$$

Ułamek przepływu rośnie ze wzrostem stężenia grup jonoczących w membranie i z rozcieńczeniem roztworu, a także gdy wartościowość przeciwjonów jest mniejsza niż współjonów. Stąd do oddzielenia nieelektrolitu od elektrolitu o kationie dwuwartościowym i anionie jednowartościowym znacznie bardziej nadaje się membrana anionowymienna od kationowymienną o identycznej pojemności jonowymienną, natomiast jeżeli elektrolit będzie stanowił kation jednowartościowy i anion dwuwartościowy, to bardziej przydatna okaże się membrana kationowymienna.

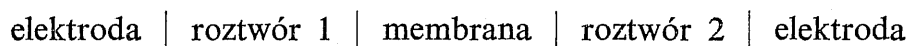
5.4.9. Potencjał elektryczny

Potencjał elektryczny, który powstaje między dwoma roztworami o różnym stężeniu składników względnie o różnym składzie, jest przedmiotem szeroko zakrojonych badań. Układ, w którym przegroda między tymi roztworami ma charakter selektywnie przepuszczalny w stosunku do składników roztworu, jest jednym z szeregu możliwych wariantów, a zjawiska występujące w tym układzie stosują się do ogólnych praw rządzących potencjałem elektrycznym i w tych kategoriach są rozpatrywane.

W procesach membranowych różnica potencjałów występuje zarówno między poszczególnymi fazami, jak w obrębie jednej fazy i tak w stanach statycznych, jak też dynamicznych, a także zarówno w warunkach przyłożenia zewnętrznego pola, jak i w warunkach w tym sensie bezprądowych.

Ze względu na dominujące parametry wywołujące różnicę napięć wyróżnia się szereg potencjałów, z których w kontekście omawianego przedmiotu najistotniejszymi są: potencjał membranowy i związane z nim potencjały dyfuzyjny oraz *Donnana*, a dalej potencjał stężeniowy, potencjał przepływu czy potencjał nieizotermiczny.

Jeżeli ma się do czynienia z najprostszym układem



w którym membrana rozgranicza dwa roztwory, a w nich zanurzone są elektrody pomiarowe, to powstaje ogniwo. Potencjał między dwoma roztworami składa się w rzeczywistości z dwóch potencjałów *Donnana* (E_{don}), potencjałów międzyfazowej warstewki granicznej, występujących na granicy faz: roztwór 1 — membrana i membrana — roztwór 2, oraz potencjału dyfuzyjnego (E_d) wynikającego z różnicy stężeń po obu stronach membrany.

5.4.9.1. Potencjał międzyfazowej warstewki granicznej — potencjał *Donnana*. Definicje potencjału *Donnana* podano już, omawiając fenomenologię wymienniczy jonowych.

Potencjał *Donnana* przedstawiany jest w różnych sformułowaniach, ale dla oddania istoty zjawisk w warunkach membranowych najprzydatniejszą postacią jest

$$E_{don} = \psi - \bar{\psi} = -\frac{RT}{z_i F} \ln \frac{\bar{a}_i}{a_i} = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{\bar{c}_i \bar{\gamma}_i}{c_i \gamma_i} \quad [5-94]$$

Jeżeli rozpatrzy się równowagę sorpcji elektrolitu AY i równowagę wymiany jonowej dla dwóch przeciwjonów A i B , to dla wszystkich wymienionych ruchliwych jonów będzie obowiązywała równość modułu aktywności $(\bar{a}_i/a_i)^{1/z_i}$ bez względu na to, czy są to przeciwjony czy też współjony grup jonoczynnych wymiennicza, tak więc

$$\left(\frac{\bar{a}_A}{a_A}\right)^{1/z_A} = \left(\frac{\bar{a}_B}{a_B}\right)^{1/z_B} = \left(\frac{\bar{a}_Y}{a_Y}\right)^{1/z_Y} \quad [5-95]$$

skąd

$$(\bar{a}_A)^{-z_Y} (\bar{a}_Y)^{z_A} = (a_A)^{-z_Y} (a_Y)^{z_A} \quad [5-96]$$

i

$$\frac{(\bar{a}_A)^{z_B}}{(\bar{a}_B)^{z_A}} = \frac{(a_A)^{z_B}}{(a_B)^{z_A}} \quad [5-97]$$

Przedstawione zależności pozostają w mocy bez względu na obecność dalszych cząstek w układzie.

5.4.9.2. Potencjał stężeniowy. Jeżeli membrana jest separatorem dwóch roztworów tego samego elektrolitu o różnym stężeniu jako efekt różnic szybkości dyfuzji przeciwjonów i współjonów powstaje ogniwo stężeniowe. Każdy nadmiar przeciwjonów przedyfundowanych przez membranę pociągnie za sobą reszkowy ładunek i wywoła różnicę potencjałów.

Jeżeli membrana jonoczynna ma charakter kationowymienny, potencjał elektryczny w roztworze rozcieńczonym jest bardziej dodatni niż w roztworze stężonym. Jeśli zaś roztwory rozdziela membrana anionoczynna, to bardziej dodatni potencjał obserwuje się po stronie roztworu stężonego. Ta różnica potencjałów elektrycznych jest właśnie potencjałem stężeniowym.

Membrana jonowymienna umieszczona między roztworami rozcieńczonymi stanowi nieprzekraczalną barierę dla elektrolitu, tak że nie ma mowy o termodynamicznym procesie nieodwracalnym i energia swobodna układu zmienia się na energię elektryczną, a potencjał osiąga wartość termodynamicznie graniczną.

Potencjał stężeniowy można wyliczyć z równań [5-85] do [5-89], traktując go jako różnicę dwóch potencjałów elektrycznych w przekroju membrany

$$\bar{E}_a = \bar{\psi}_2 - \bar{\psi}_1 = -\frac{RT}{z_A F} \left[\ln \frac{\bar{a}_{A2}}{\bar{a}_{A1}} - (z_Y - z_A) \int_1^2 \bar{t}_Y d \ln \bar{a}_{\pm} \right] \quad [5-98]$$

gdzie \bar{t}_Y — liczba przenoszenia jonu Y przez membranę.

5.4.9.3. Potencjał membranowy. W układzie, w którym membrana rozdziela dwa roztwory elektrolityczne, pole elektryczne równoznaczne z potencjałem dyfuzyjnym utrzymuje stan elektrycznego zubożenia i równowagę wahań przepływów przeciwnie naładowanych cząstek. Wielkość i znak potencjału zależy od charakteru membrany i cząstek dyfundujących.

Jeżeli membrana ma charakter elektrycznie obojętny, powstały potencjał jest identyczny z różnicą potencjałów rozdzielanych roztworów. Jeżeli zaś membrana ma charakter jonoczynny, wielkość potencjału jest zależna od stężenia roztworu poza membraną, a jego znak, od rodzaju grup jonoczynnych.

Niektóre rodzaje membran wykazują nadspodziewanie wysoki potencjał mimo braku odpowiednich grup jonoczynnych: wynika on w tym przypadku z sorpcyjnych właściwości makrostruktury, która może wiązać cząstki jonowe jednego znaku, co czyni ją kationo- względnie anionoselektywną.

Ponieważ z definicji potencjał membranowy jest różnicą potencjałów elektrycznych po obu stronach membrany, więc będzie się składał z sumy wszystkich potencjałów, jakie w takim układzie mogą wystąpić, zatem w konkretnym przypadku, jak już powiedziano, z potencjału dyfuzyjnego w samej membranie, zależnego od potencjałów stężeniowych, i dwu potencjałów donnanowskich między membraną a bezpośrednio z nią sąsiadującymi roztworami po obu stronach

$$\bar{E} = \psi_2 - \psi_1 = \bar{E}_a + E_{don1} - E_{don2} = -\frac{RT}{z_A F} \left[\ln \frac{a_{A2}}{a_{A1}} - (z_Y - z_A) \int_1^2 \bar{t}_Y d \ln \bar{a}_{\pm} \right] \quad [5-99]$$

a w postaci ogólnej

$$\bar{E} = \sum_i \bar{t}_i \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{i2}}{c_{i1}} \quad [5-100]$$

Dla membran półprzepuszczalnych selektywnych $\bar{t}_Y = 0$ i równanie [5-99] upraszcza się do postaci

— dla membran idealnie kationoselektywnych

$$\bar{E} = -\frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} \quad [5-101]$$

— dla membran idealnie anionoselektywnych

$$\bar{E} = \frac{RT}{z_- F} \ln \frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}} \quad [5-102]$$

przy czym indeksy oznaczają w dalszym ciągu strony membrany, ale ujęto je w nawiasy, aby nie przypisać im omyłkowo znaczenia wartościowości jonu.

5.4.9.4. Membranowy potencjał nieizotermiczny. Dotychczasowe rozważania dotyczyły we wszystkich przypadkach membran rozdzielających roztwory o jednakowej temperaturze, a więc stanu izotermicznego. W praktyce procesów membranowych dosyć często występują roztwory o różnej temperaturze.

Jeżeli membrana rozgranicza roztwory o różnych temperaturach, to nawet przy identycznym składzie roztworów powstanie pewien potencjał elektryczny, który w warunkach równoczesnych jednakowych ciśnień hydrostatycznych po obu stronach membrany będzie wyrażony równaniem

$$d\psi = -\frac{1}{F} \sum_i \bar{t}_i Q_i d \ln T \quad [5-103]$$

gdzie Q_i = ciepło przeniesienia cząstki i .

5.4.9.5. Potencjał przepływu. Jeżeli membrana rozgranicza roztwory o identycznym składzie, a więc nie występuje różnica stężeń w membranie, to przepływ jonów przedstawia zależność

$$J_i = -z_i \bar{c}_i \bar{u}_i \frac{\Delta \bar{\psi}}{d} + \bar{c}_i \lambda \quad [5-104]$$

Tak więc na ciecz znajdującą się w membranie działają dwie siły: różnica potencjałów elektrycznych i różnica ciśnień.

Szybkość transportu konwekcyjnego λ , inaczej określaną jako szybkość przemieszczenia się środka masy, definiuje równanie:

$$\lambda = -\frac{\Delta \bar{P}}{\rho_0 d} + (\pm \bar{u}_0) \frac{\Delta \bar{\psi}}{d} \quad [5-105]$$

gdzie: ρ_0 — opór właściwy przepływu membrany,

$$\Delta \bar{P} = \bar{P}_2 - \bar{P}_1$$

\bar{u}_0 — ruchliwość cieczy w membranie równa $FX/\rho_0\varepsilon$.

Z równań [5-104] i [5-105] wynikają warunki:
elektroneutralności, gdy

$$\sum_i z_i \bar{c}_i + (\pm X) = 0 \quad [5-106]$$

stanu bez przepływu prądu, gdy

$$\sum_i z_i J_i = 0 \quad [5-107]$$

Dla układu o jednakowych roztworach po obu stronach membrany nie ma również różnic w potencjałach *Donnana* i ciśnieniach pęcznienia na granicach roztwór 1—membrana i membrana — roztwór 2, a zatem $\Delta \bar{P}$ i $\Delta \bar{\psi}$ równoważą różnicę ciśnień hydrostatycznych ΔP .

W tych warunkach istniejąca w układzie różnica potencjałów elektrycznych $\Delta \psi$ jest właśnie potencjałem przepływu i na podstawie równań [5-104] i [5-107] wynosi:

$$\Delta \psi = \frac{\pm X}{\rho_0 \left(\sum_i z_i^2 \bar{c}_i \bar{u}_i + X \bar{u}_0 \right)} \Delta P = \frac{\pm XF}{\rho_0 \bar{\kappa}} \Delta P \quad [5-108]$$

gdzie $\bar{\kappa}$ — przewodnictwo właściwe membrany.

Tak więc potencjał przepływu jest proporcjonalny do różnicy ciśnień hydrostatycznych po obu stronach membrany oraz odwrotnie proporcjonalny do jej właściwego oporu przepływu.

5.4.10. Polaryzacja stężeniowa

Polaryzacja jest zjawiskiem występującym zarówno w elektrochemiczno-dyfuzyjnym układzie elektrodialitycznego działania membran jonowymiennych, jak też w osmotycznym systemie membran obojętnych stosowanych do ultrafiltracji. W obu przypadkach zjawisko jest wysoce niepożądane z technicznego punktu widzenia, a jego przyczyną są różnice stężeń między średnim stężeniem całego roztworu po jednej stronie membrany a stężeniem w przymembranowej warstewce granicznej po tej samej stronie. Mechanizm powstawania tego zjawiska jest jednak różny dla membran osmotycznych i elektrodialitycznych i z tych względów musi być oddzielnie omówiony.

5.4.10.1. Polaryzacja stężeniowa w procesie odwróconej osmozy. Jeżeli, jak powiedziano, zjawisko polaryzacji jest wynikiem różnicy stężeń w obrębie jednego roztworu, a więc efektem jego niejednorodności, jest oczywiste, że może być eliminowane lub w znacznej mierze ograniczone przez mieszanie. Zatem rodzaj przepływu — jego szybkości w bezpośrednim sąsiedztwie membrany — będzie w decydujący sposób determinował wielkość zjawiska polaryzacji stężeniowej. Z tych względów zazwyczaj

rozpatruje się zjawiska polaryzacji stężeniowej membran osmotycznych oddzielnie dla modelu przepływu laminarnego, a osobno dla modelu przepływu turbulentnego.

Ponieważ rzeczywiste membrany osmotyczne mają określone zdolności eliminacji cząstek substancji rozpuszczonej, jej stężenie po bezciśnieniowej stronie membrany (c_{s2}) będzie zależne od stężenia w warstewce granicznej po stronie roztworu stężonego (c_{s1}). Jeżeli roztwór nie jest mieszany, wtedy c_{s01}/c_{s1} dąży do c_{s01}/c_{s02} , a zatem c_{s02} dąży do c_{s1} i faktycznie eliminacja substancji rozpuszczonej spada do zera. Ale efektywność rozdziału maleje bardzo poważnie już dużo wcześniej, przed osiągnięciem opisanego stanu granicznego.

Najprostszy model przepływu laminarnego przyjmuje jako wyjściowe następujące parametry: membrana ma kształt rury, której oba wewnętrzne wymiary, a więc długość i średnica, są dużo większe od podwójnej grubości ścianki $2d$, szybkość przemieszczania cieczy w rurze przy jej ściance wynosi v_0 ; dla obszaru asymptotycznego, w którym rozkład stężeń nie zmienia się, przyjmuje się średnie stężenie c_{s101} , jakie panowałoby po dokładnym wymieszaniu całości cieczy w rurze.

Przy powyższych założeniach można określić dwie wielkości: stosunek c_{s01}/c_{s101} oraz stosunek $v_0 d/D_s$ stanowiący odpowiednik liczby *Pecleta* dla przenoszenia masy.

W obszarze asymptotycznym polaryzacja stężeniowa

$$\varphi_l = \frac{c_{s01}}{c_{s101}} - 1 \quad [5-109]$$

będzie zależna od liczby *Pecleta*.

Stwierdzono wykreślnie, że krzywa zależności φ_l od liczby *Pecleta* jest parabolą w rzeczywistości asymptotyczną dążącą do jedności dla dużych wartości liczb *Pecleta* i podano przybliżoną korelację

$$\varphi_l \simeq \frac{1}{3} \left(\frac{v_0 d}{D_s} \right)^2 \quad [5-110]$$

Ponieważ jednak przy dużych liczbach *Pecleta* większość wody przechodzi przez ścianki rury, zanim zostanie osiągnięty graniczny profil stężeniowy, rozpatruje się zjawisko polaryzacji, przyjmując jako stężenie odniesienia początkowe stężenie roztworu podawanego do rury, zamiast średniego stężenia po ustaleniu się profilu granicznego. W tym przypadku polaryzacja

$$\varphi_l = \frac{c_{s01}}{c_{s1}} - 1 \quad [5-111]$$

a zamiast liczby *Pecleta* wprowadza się parametr zastępczy

$$\varphi_l \simeq \frac{1}{3} \left(\frac{v_0 d}{D_s} \right)^2 \frac{v_0 l}{v d} \quad [5-112]$$

gdzie: l — odległość w rurze, równoznaczna z długością rury,

v — średnia szybkość przemieszczania się cieczy w rurze.

Przy przepływie laminarnym w procesie odsalania jedyną siłą, która dąży do usunięcia soli z wnętrza rury, jest dyfuzja cząsteczkowa, a przepływ określa tylko czas przebywania roztworu w rurze, nie naruszając warstewki granicznej. Aby ten stan

niekorzystny dla procesu odsalania naruszyć, należy szybkości przepływu tak dostosować do wymiarów wewnętrznych rury, aby liczby *Reynoldsa* osiągnęły wartości krytyczne dla przepływu turbulentnego. Nawet w warunkach przepływu turbulentnego nie następuje całkowite zrywanie warstewki granicznej i utrzymuje się pewna zależność transportu masy od dyfuzji, tak że rozpatruje się model niecałkowitej turbulencji, którego podstawowym parametrem jest współczynnik przeniesienia masy zdefiniowany jako stosunek przepływu masy przez membranę do różnicy stężeń po jej obu stronach. Parametr ten można wyrazić ułamkiem

$$\frac{\bar{v}_0 c_{s10}}{c_{s01} - c_{s10}} = \frac{\bar{v}_0}{\varphi_t} \quad [5-113]$$

gdzie: \bar{v}_0 — szybkość przemieszczania się w membranie,

c_{s10} — stężenie roztworu poza resztkową dyfuzyjną warstewką graniczną c_{s01} .

Równocześnie polaryzacja stężeniowa dla przepływu turbulentnego wynosi

$$\varphi_t = \frac{c_{s01}}{c_{s10}} - 1 \quad [5-114]$$

Istnieje szereg korelacji częściowo empirycznych, które definiują warunki turbulentnego przepływu w procesie ultrafiltracji w zależności od różnych liczb charakterystycznych jak *Reynoldsa*, *Stantona*, *Schmidta* i innych.

Poza zwiększeniem szybkości przepływu do granic turbulencji stosowane są jeszcze inne metody zrywania warstewki granicznej. Jednym ze sposobów jest poziome sytuowanie membrany w formie arkusza, tak aby tworząca się warstewka graniczna, której gęstość jest oczywiście większa od gęstości pozostałego roztworu, znalazła się po dolnej stronie membrany. Dochodzi do takiego momentu, w którym narastająca warstewka jest zrywana pod wpływem własnego ciężaru. Stosowane jest jeszcze umieszczanie w poszczególnych przedziałach urządzeń do mechanicznego mieszania, ale to rozwiązanie, na razie przyjęło się raczej w elektrodializie. Opracowywana jest również nowa technika intensywnego mieszania komorowego przy użyciu głowic ultradźwiękowych w celu zaburzania warstewek polaryzacyjnych [94].

5.4.10.2. Polaryzacja stężeniowa w procesie elektrodializy. Zjawisko polaryzacji stężeniowej w przypadku membran jonowymiennych może być rozpatrywane na modelu przedstawionym na rys. 5-6, z tym że po obu stronach membrany zostaną dodatkowo umieszczone elektrody, z których jedna będzie katodą, a druga anodą. Jeżeli w takim układzie po obu stronach membrany znajdzie się roztwór tego samego elektrolitu o różnym stężeniu, przepływ przez membranę ruchliwych jonów — składników elektrolitu będzie wyrażony równaniami

dla kationu

$$\bar{J}_+ = \bar{T}_+ \frac{I}{F} \quad [5-115]$$

dla anionu

$$\bar{J}_- = -\bar{T}_- \frac{I}{F} \quad [5-116]$$

gdzie: I — gęstość prądowa,

\bar{T}_{\pm} — liczby transportu odpowiednio kationów lub anionów,
a odpowiednie przepływy jonów w roztworze (np. roztwór 1)

$$J_+ = T_+ \frac{I}{F} \quad [5-117]$$

$$J_- = -T_- \frac{I}{F} \quad [5-118]$$

Dla membrany kationoczynnej $\bar{T}_+ > T_+$, stąd przepływ kationów w roztworze pod działaniem pola elektrycznego jest stanowczo za wolny, aby wyrównać szybkość ich ubywania w wyniku transportu przez membranę jako przeciwjonów. Równocześnie z przeciwnej strony membrany z roztworu 2 usiłują przez nią przejść aniony, które jako współjony grup jonoczynnych membrany zostają przez nią odrzucone.

Tak więc $\bar{T}_+ - T_+ = -(\bar{T}_- - T_-)$ i w warstewce granicznej po stronie 1 powstaje niedobór kationów, które przedyfundowały, oraz niedobór anionów, które nie przedostały się przez membranę, natomiast po stronie 2 membrany te właśnie jony tworzą warstewkę o podwójnym stężeniu. Powstała różnica stężeń wywołuje oczywiście dyfuzję skierowaną przeciwnie do kierunku „prądowego” przepływu jonów. Analogicznie przedstawia się sytuacja dla membrany anionoczynnej.

W stanie stałego przepływu ustala się transport dyfuzyjny przez powstałą warstewkę graniczną, odpowiadający równaniu

$$\left(\bar{T}_+ - T_+\right) \frac{I}{F} = -\left(\bar{T}_- - T_-\right) \frac{I}{F} \quad [5-119]$$

który można też zgodnie z prawem *Ficka* przedstawić

$$\frac{(c_1 - c_{01})D}{\delta_1} = \frac{D_s}{\delta_2 c_{02} - c_2} \quad [5-120]$$

stąd równanie opisujące polaryzację dla dowolnej membrany tak kationo- jak też anionowymiennej ma postać

$$\frac{dc}{dy} = \frac{(\bar{T}_{\pm} - T_{\pm})I}{FD_s} = \frac{(c_1 - c_{01})}{\delta_1} \quad [5-121]$$

przy czym znak dodatni stosuje się, jeżeli strona 1 jest stroną dializatu, natomiast znak ujemny, jeżeli jest ona stroną koncentratu, w procesie elektrodializy.

Występowanie w elektrodializie po stronie koncentratu w warstewkach granicznych niższego stężenia niż w roztworach zasadniczych spowoduje następujące efekty:

— jeżeli $c_{01} \ll c_1$ w przedziale dializatu, wywoła to znaczne zwiększenie oporności elektrycznej,

— jeżeli po powyższym założeniu równocześnie c_{01} zdąży do zera, to znaczna część prądu przepływającego przez membranę jest przenoszona za pośrednictwem jonów pochodzących z dysocjacji wody,

— jeżeli $c_{01} > c_1$ w przedziale koncentratu, to w sąsiedztwie membrany może następować spadek rozpuszczalności soli tworzących łatwo osady i w efekcie wytrącanie kamienia na powierzchni membran.

Stężenie w warstewce granicznej po stronie rozcieńczonej osiąga zero, gdy

$$\frac{I}{c_1} = \frac{FD_s}{\delta_{1kryt}(\bar{T}-T)} \quad [5-122]$$

Krytyczną grubość warstewki granicznej δ_{1kryt} osiąga się przy $c_{01} = 0$.

Stwierdzono doświadczalnie, że podobnie jak w przypadku membran osmotycznych grubość warstewki granicznej zależy od szybkości przepływu. Jeżeli komora elektrodialityczna utworzona jest przez dwie membrany oddalone od siebie o l , to przy szybkości przepływu v_0 grubość warstewki granicznej wynosi

$$\delta = \frac{k}{v_0 l} \quad [5-123]$$

przy czym k jest stałą proporcjonalności znajdowaną wykreślnie. Stąd otrzymuje się szybkość krytyczną v_{0kryt} zapobiegającą powstawaniu warstewki granicznej

$$v_{0kryt} = \frac{k(\bar{T}-t)I}{FD_s c_1 l} \quad [5-124]$$

5.4.11. Transport selektywny

Zjawiska selektywnego przenoszenia składników roztworu przez membranę mają inne podłoże dla obojętnych membran osmotycznych, a inne dla membran jonoczynnych. Jeśli w pierwszym przypadku rozdziałowi podlegają cząstki różniące się wielkością, a czynnikiem eliminującym cząstki większe jest sito molekularne, jakie stanowi struktura makrożelu membrany, to w drugim czynnikiem decydującym o rozdziale jonów jest ich elektrochemiczny charakter w powiązaniu z selektywnymi właściwościami membran jonoczynnych.

5.4.11.1. Selektywny rozdział na drodze ultrafiltracji. Do tego, co już powiedziano o eliminacji soli, jednego z wariantów selektywnego ultrafiltracyjnego rozdziału cząstek rozpuszczalnika od cząstek substancji rozpuszczonej, należy dodać podstawowe informacje dotyczące charakteru i wielkości porów w membranie i ich związku z selektywnym rozdziałem.

Ponieważ średnice cząstek jonowych i niejonowych są mierzone od dawna i dla wielu cząstek ściśle określone, znajomość wielkości porów w membranie ultrafiltracyjnej daje bezpośrednią informację o możliwościach jej zastosowania do konkretnego rozdziału.

Bardzo prosta zależność wiąże promień porów ze współczynnikiem rozdziału K_s i właściwą zawartością wody w membranie \bar{W}_0

$$r = \left(\frac{8K_s}{\bar{W}_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [5-125]$$

Inne równanie o bardzo podobnym charakterze wprowadza pojęcie współczynnika

filtracji $K_f = J_w/\Delta P$ i definiuje idealny promień porów r_0 przy założeniu, że ich grubość jest równa grubości membrany d

$$r_0 = 2 \left(\frac{2K_f \eta d}{W_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [5-126]$$

Ponieważ zakłada się, że kanały porów są proste i prostopadłe do powierzchni membrany, równanie to zostało urealnione przez wprowadzenie współczynnika 3 krętości porów wskazującego, że faktyczna długość porów jest równa $3d$, stąd

$$r = \left(\frac{6K_f \eta d}{W_0} \right)^{\frac{1}{2}} = r_0 \sqrt{3} \quad [5-127]$$

Powyższe równania przybierają też postaci empiryczne, jak na przykład

$$r = 2 \left(\frac{2K_f \eta}{A/d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [5-128]$$

przy czym ułamek A/d jest wielkością pomiarową.

Godną przytoczenia jest jeszcze definicja współczynnika odbicia (Θ) opartego na onsagerowskich współczynnikach fenomenologicznych

$$\Theta = - \frac{L_{fa}}{L_f} \quad [5-129]$$

przy czym indeks f oznacza filtrację, d — dyfuzję.

Objętościowy J_v i dyfuzyjny J_a przepływ wody wyrażony tymi współczynnikami fenomenologicznymi przybiera postać

$$J_v = L_f \Delta P + L_{fa} RT \Delta c_s \quad [5-130]$$

$$J_a = L_{af} \Delta P + L_a RT \Delta c_s \quad [5-131]$$

Współczynnik odbicia może w zależności od stopnia selektywności membrany przyjmować wartości od zera dla membran nieselektywnych do jedności dla idealnie selektywnych.

Badania nad strukturą wewnętrzną membrany, porowatością i jej związkiem z selektywnością są obecnie dość intensywnie rozwijane.

5.4.11.2. Selektywny rozdział na drodze elektrodializy. Selektywność membrany jest charakteryzowana liczbami przenoszenia przeciwjonów A grup jonoczynnych membrany

$$A_A = \frac{z_A(\bar{t}_A - t_A)}{1 - z_A t_A} \quad [5-132]$$

można ją wyrazić również oddzielnie dla kationów (+) i anionów (−) np. w liczbach transportu T

$$A_+ = \frac{\bar{T}_+ - T_+}{T_-} \quad [5-133]$$

$$A_- = \frac{\bar{T}_- - T_-}{T_+} \quad [5-134]$$

Selektywność jest wprawdzie cechą membrany, ale nie ma ona charakteru cech stałych, gdyż jest zależna od ruchliwości jonów oraz ich stężenia w roztworze. Idealna selektywność oznacza, że przepuszczalność współjonów jest tak mała w stosunku do przepuszczalności przeciwjonów, że można ją pominąć. W takim przypadku równanie [5-132], a tym samym selektywność osiąga wartość jedności.

Liczby transportu cząstek elektrycznie zdefiniowanych są określone ułamkiem prądu elektrycznego, który cząstki te przenosi, a z tej definicji wynika, że liczby transportu są iloczynem liczb przenoszenia odpowiednich cząstek i ich wartościowości oraz że liczby transportu są dodatnie dla wszystkich cząstek jonowych i równe zero dla wszystkich cząstek obojętnych, w tym rozpuszczalnika. Z definicji wynika też, że suma wszystkich liczb transportu w układzie jest równa jedności, co można zapisać

$$\sum_i T_i = \sum_i z_i t_i = 1 \quad [5-135]$$

O ile w roztworze prąd przenoszony jest przez oba rodzaje jonów, a różnice wynikają jedynie z różnic ich ruchliwości, o tyle w membranie jonowymiennej przeważająca ilość prądu przenoszona jest przez współjony grup jonoczynnych.

5.4.12. Transport elektroosmotyczny

Elektroosmotyczne przenoszenie wody przez membranę nie mieści się właściwie w kategoriach żadnego z omawianych rodzajów transportu. Jest zjawiskiem towarzyszącym tym procesom membranowym, których siłą motoryczną przenoszenia cząstek jonowych jest pole prądu stałego. Elektroosmotyczny transport wody występuje w elektrodializie, zarówno w najczęściej spotykanym wariacie, w którym używa się wyłącznie membran jonoczynnych, jak też w układach z membranami obojętnymi czy w systemach kombinowanych. Przez pojęcie membran jonoczynnych należy rozumieć w tym przypadku nie tylko jonowymienne, ale również membrany o jonoczynności wtórnej wywołanej przez cząstki jonowe zaadsorbowane na ścianach porów.

Elektroosmotyczny transport wody zachodzi z reguły w kierunku zgodnym z przemieszczaniem się przeciwjonów, jeżeli ma się do czynienia z membraną jonoczynną.

Szybkość transportu elektroosmotycznego (v_{eo}) zdefiniowano równaniem

$$v_{eo} = \frac{\varepsilon \zeta E}{4\pi\eta} \quad [5-136]$$

gdzie: ε — stała dielektryczna,

E — przepływowy potencjał elektryczny,

ζ — tzw. potencjał ζ podwójnej warstwy elektrycznej utworzony między ładunkami grup jonoczynnych a wdyfundowanymi jonami.

Równanie przedstawia stan idealny i ma właściwie zastosowanie wyłącznie do membran obojętnych o względnie dużych oporach i znajdujących się w równowadze z roztworem rozcieńczonym.

W obecności membrany jonowymiennej w roztworze rozcieńczonym odbywa się zasadniczo wyłącznie ruch przeciwjonów, niosących z sobą cząstki wody i porusza-

jących się w związku z tym balastem znacznie wolniej, niż to wynika z ich ruchliwości. Tak więc powstały w wyniku przyłożonego napięcia przepływ prądu i będzie większy niż prąd płynący bez udziału przepływu rozpuszczalnika i_0 . Te dwa prądy, rzeczywisty i „porównalny”, powiązane są ze średnicą i stężeniem grup jonoczynnych membrany zależnością

$$\frac{i-i_0}{i} = \frac{F^2 X^2 r^2}{8 \eta \bar{\kappa}} \quad [5-137]$$

ale pełna przydatność tej zależności do określania transportu wody jest również dyskusyjna.

Wreszcie stosuje się obliczenia analogiczne do liczb przenoszenia jonów, zakładając że woda jest przenoszona w sprzężeniu z jonami

$$\bar{t}_w = \frac{\bar{t}_+ n_{w+}}{z_+} - \frac{\bar{t}_- n_{w-}}{z_-} = \bar{t}_+ \left[\frac{n_{w+}}{z_+} + \frac{n_{w-}}{z_-} \right] - \frac{n_{w-}}{z_-} \quad [5-138]$$

przy czym n_{w+} i n_{w-} są ilościami moli wody towarzyszącymi odpowiednio transportowi kationów i anionów.

Podobną zależność sformułowano dla przenoszenia wody towarzyszącego transportowi przeciwjonów

$$\bar{T}_w = \bar{T}_+ (\bar{n}_{wA} + 1) - 1 \quad [5-139]$$

Zakładając modelowo brak różnicy stężeń między roztworami po obu stronach membrany i brak przymembranowych zjawisk granicznych, wyprowadzono równania szybkości konwekcji określonej też jako szybkość przemieszczania się środka masy

$$\lambda = \pm \frac{\bar{u}_0 \Delta \bar{\psi}}{d} \quad [5-140]$$

gęstości prądowej

$$I = - \frac{F \left(\sum_i z_i^2 \bar{u}_i \bar{c}_i + \bar{u}_0 X \right) \Delta \bar{\psi}}{d} = \frac{\bar{\kappa} \Delta \bar{\psi}}{d} \quad [5-141]$$

i liczby przenoszenia wody

$$\bar{t}_w = - \frac{(\pm) O_e F + \sum_i V_i t_i}{V_w} \quad [5-142]$$

przy czym: $O_e = \frac{FX}{\rho_0 \bar{\kappa}}$ — przenikalność elektroosmotyczna,

V_i i V_w — cząstkowe objętości molowe składnika i oraz wody.

W literaturze dotyczącej problematyki membranowej zagadnienia związane z elektroosmotycznym transportem wody są przeważnie rozpatrywane łącznie z innymi zjawiskami jako towarzyszące tym zjawiskom.

5.5. Technologiczna charakterystyka procesów membranowych

Stosowane powszechnie metody odzyskiwania z roztworu rozpuszczalnika lub cennych składników rozpuszczonych albo wzbogacania i zateżenia roztworów rozcień-

czonych opierają się ciągle jeszcze na całkowitym lub częściowym odparowaniu rozpuszczalnika, rzadziej na jego wymrażaniu lub krystalizacji czy selektywnej sorpcji składników roztworu lub ich selektywnym wytrącaniu.

Procesy powszechnie stosowane wymagają znacznych operacyjnych nakładów energetycznych i nie są obojętne dla środowiska.

Na tym tle oczywista staje się atrakcyjność technologiczna i ekonomiczna metod membranowych i to jest najbardziej skrótowa geneza rozwoju tych metod, z których odwrócona osmoza i elektrodializa są w pewnym sensie konkurencyjne, ale w istocie dość dobrze się uzupełniają.

Z punktu widzenia możliwości realizacji konkretnych celów technologicznych konieczne jest rozpatrywanie różnorodnych czynników decydujących o efektywności poszczególnych rozwiązań koncepcyjnych.

Transport wody (rozpuszczalnika) przez membranę jest rozpatrywany z dwóch krańcowo różnych stanowisk, związanych z dwoma biegunowo przeciwnymi celami technologicznymi, które realizowane są w wyniku tego zjawiska.

W pierwszym przypadku chodzi o odseparowanie wody od jej mineralnych, czasem także organicznych zanieczyszczeń, a więc o odnowę wody. Ten efekt może być osiągnięty bądź w wyniku osmotycznego przeniesienia cząstek wody przez półprzepuszczalną membranę stanowiącą barierę dla obu lub jednego z pozostałych rodzajów cząstek, które mogą znajdować się w roztworze, bądź przez dialityczny transport przez membranę składników rozpuszczonych w roztworze wodnym. Zasadniczym produktem obu tych operacji jest woda, o której pozyskanie głównie chodzi.

Zupełnie inne zadanie stanowi odzyskanie z wodnego roztworu cennego składnika lub składników. Ten cel może być również osiągnięty w obu wariantach procesu membranowego, a więc zarówno na drodze dialitycznej jak też osmotycznej. Tu produktem jest koncentrat, a więc roztwór, w którym pożądana jest najniższa zawartość wody.

Wymieniona przy obu tych zadaniach technologicznych kolejność możliwego postępowania w ramach istniejącej alternatywy osmoza — dializa nie jest przypadkowa. Proces osmotyczny realizowany najczęściej w operacjach odwróconej osmozy zyskuje coraz poważniejsze znaczenie w technologii produkcji wody czystej na dużą skalę, zwłaszcza z bogatych zasobów wód słonych.

Zatężenie roztworu może oczywiście odbywać się przez eliminowanie z niego wody na drodze osmotycznej, ale nie ma tu zasadniczo możliwości równoczesnego frakcjonowania kilku składników substancji rozpuszczonej, którą to możliwość stwarzają elektrochemiczne procesy rozdziału membranowego przy użyciu membran selektywnych.

W rozważaniach tych nie są na razie brane pod uwagę technologiczne aspekty wykorzystania procesu piezodializy, nad którym badania są w zbyt wczesnym stadium. Potencjalnie jest to jednak wysoce efektywny proces demineralizacji wody w warunkach stężeń soli znacznie przekraczających maksymalne wartości uznane za jeszcze ekonomiczne w procesie odwróconej osmozy, a tym bardziej elektrodializy [46], [48], [49], [91].

5.5.1. Ultrafiltracja w wariacie odwróconej osmozy

Praktyczne zastosowania odwróconej osmozy są nierozwalnie związane z octanami celulozy jako polimerycznym materiałem membranotwórczym. Nie wdając się w dalsze szczegóły syntezy i preparatyki tych membran trzeba wspomnieć o dwóch zasadniczo różnych typach membran, jeżeli chodzi o ich przekrój poprzeczny, oraz o trzech użytkowych formach stosowanych w rozwiązaniach technicznych.

Pierwszy z wspomnianych podziałów wyróżnia tzw. normalne — symetryczne i modyfikowane — asymetryczne membrany acetylocelulozowe.

Jednostopniowo, rozpuszczalnikowo formowane membrany symetryczne, o jednolitej porowatości w całym przekroju poprzecznym, odznaczają się zwiększającą się przepuszczalnością wody w miarę zmniejszania grubości membrany, ale równocześnie obniżają się selektywne własności eliminacji soli, co dobrze ilustrują dane tablicy 5-3.

Tablica 5-3

Szybkość przepływu wody i procent eliminacji soli przy różnych grubościach membrany acetylocelulozowej

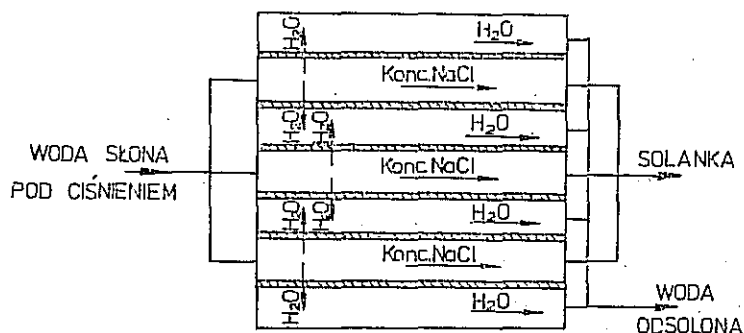
Grubość membrany μm	Szybkość przepływu wody $10^{-3}\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{h}$	Eliminacja soli %
22	19,1	99
15	33,4	98,5
11	53,1	98
5,6	117,8	96
3,7	116,5	96

Ponieważ w parze ze zmniejszeniem grubości membran idzie również spadek ich mechanicznej wytrzymałości, uzyskanie liczących się szybkości filtracji przy zadowalającej eliminacji soli okazało się bardzo trudnym zadaniem dla membran typu normalnego.

Podjęto więc preparatykę membran asymetrycznych, w których na grubym makroporowatym podkładzie stanowiącym o wytrzymałości i wydajnym przepływie opiera się supercienka właściwa membrana filtracyjna o charakterze sita molekularnego, decydująca o doskonałej eliminacji soli. Są to dwie warstwy tej samej membrany uzyskane jedynie przez odpowiednią modyfikującą preparatykę, stąd określenie: membrany asymetryczne.

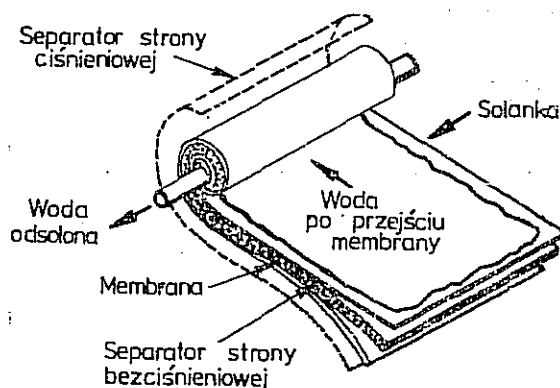
Drugi w pełni technologiczny podział dotyczy użytkowej formy membrany. Pierwotną formą membrany były arkusze folii składane w pakiety analogiczne do pras filtracyjnych, stąd nazwa tego systemu: płytowo-ramowy.

Powstaje układ, przedstawiony schematycznie na rys. 5-7, o naprzemianległych ciśnieniowych komorach zateżenia i bezciśnieniowych komorach odsalania zwanych również komorami permeatu, z których odprowadza się przefiltrowaną wodę. Układ taki wymaga najwyższych ciśnień ze stosowanych w odwróconej osmozie i jest niedo-
godny operacyjnie [90].



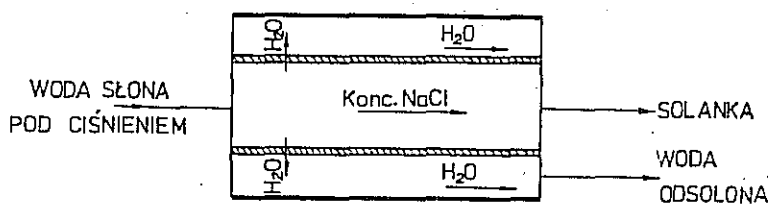
Rys. 5-7. Odwrócona osmoza w płytowo-ramowym układzie membran

Dlatego rozpoczęto najpierw formować tzw. moduły spiralne. Wykorzystano tu te same arkusze membran, co w systemie płytkowo-ramowym, rozdzielając je porowatym materiałem gąbczastym i siatką z tworzyw sztucznych, co po zwinięciu daje układ przedstawiony na rys. 5-8. Pojedyncze moduły można łączyć w ciągi szeregowo i równoległe, osiągając pożądane efekty odsalania przy o połowę mniejszym ciśnieniu.



Rys. 5-8. Odwrócona osmoza w układzie tzw. modułów spiralnych utworzonych z membrany w postaci folii

Był to układ pseudorurowy i właśnie w kierunku układów rurowych poszedł dalszy rozwój preparatyki materiału membranowego i odpowiednich konstrukcji. Uzyskano membrany rurowe z materiałów ultrafiltracyjnych, które zbroi się zewnętrznie makroporowatymi rurami wspierającymi i całość współśrodkowo umieszcza w rurach



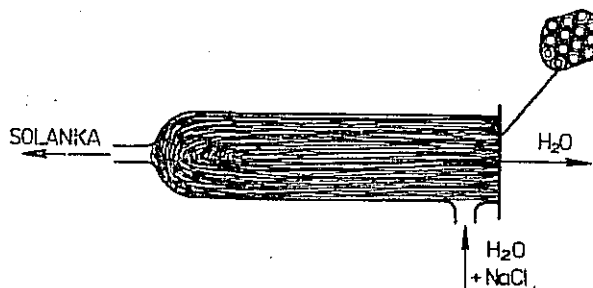
Rys. 5-9. Odwrócona osmoza w układzie rurowym

zewnętrznych służących do odbioru permeatu, tak jak to pokazano na rys. 5-9. Ciśnienia robocze są również o połowę niższe od stosowanych w systemie płytkowo-ramowym.

Wreszcie trzecią formą ultrafiltracyjnego materiału membranowego są tzw. włókna kapilarne stosowane w pękach, umieszczanych w zewnętrznych powłokach ciśnieniowych, gdyż w przeciwieństwie do technik rurowych zasilanie odbywa się tu nie do wnętrza kapilary, co groziłoby jej zatkanie przez ewentualne mikrozanieczyszczenia mechaniczne, lecz od zewnątrz. Transport wody odbywa się zatem do mikrokana-

lika włókienka i woda odprowadzana jest czołowo z całego pęku włókien, jak to pokazano na rys. 5–10. Robocze ciśnienia są jeszcze niższe, bo wynoszą zaledwie ok. $\frac{1}{4}$ ciśnień stosowanych w układzie płytowo-ramowym.

Podstawowym problemem eksploatacyjnym w operacjach odwróconej osmozy jest niestabilność istotnych parametrów membran ultrafiltracyjnych. Stała ekspozycja na



Rys. 5–10. Odwrócona osmoza przy użyciu modułów wypełnionych pękami włókien kapilarnych

ciśnienia robocze powoduje, że zachodzą odwracalne lub trwałe deformacje struktury porowatej kontrolującej szybkość przepływu wody i stopień eliminacji soli. W wyniku zjawiska ciśnieniowego „ubijania” membrany upośledzony jest przede wszystkim transport wody.

Również pewne strukturalne przemiany wewnętrzne o nie sprecyzowanym jeszcze charakterze powodują, że membrany osmotyczne mają dość istotne wahania w stopniu eliminacji soli.

Ważna jest również świadomość, że z asymetryczności membran modyfikowanych wynika ich jednokierunkowe działanie. Membrana taka może pracować prawidłowo tylko wtedy, gdy roztwór odsalany styka się z warstewką ultrafiltracyjną. W przeciwnym razie makropory warstwy nośnej zostaną szybko zablokowane przez wnika-jące do nich cząstki soli, które osiadają w nich częściowo nieodwracalnie. Zjawiska te mają znaczenie zwłaszcza przy stosowaniu membran w formie arkuszy i zostały potwierdzone przez badania histerezy transportu membran asymetrycznych zasilanych na przemian obustronnie [54], [94].

5.5.2. Membranowe operacje elektrotransportowe

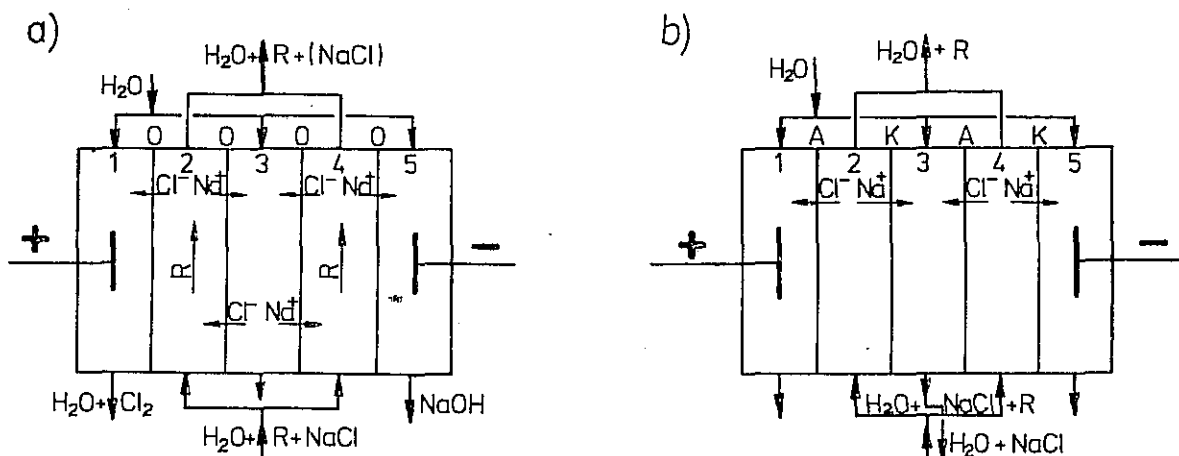
Świadomość małej sprawności dawno znanego procesu dializy wykorzystywanego technicznie np. do demineralizacji roztworów cukru była powodem wprowadzenia do układu trójkomorowego (w którym roztwór dializowany odgraniczony był w przedziale centralnym obojętnymi membranami dialitycznymi od omywającej je wody) elektrod, które miały przyspieszyć przepływ cząstek jonowych, tak jak to pokazano na rys. 5–2. Były to początki procesu elektrodializy.

Szybko jednak układ trójkomorowy okazał się również niewystarczający dla demineralizacji stale rosnących objętości roztworów technologicznych; jego powielenie, przy użytkowaniu membran obojętnych, traciło sens separacyjny, gdyż, jak to widać na rys. 5–11a, chwilowo osiągnięty rozdział był natychmiast zaburzony przez niekontrolowany przepływ jonów obu znaków w obu kierunkach.

W tej sytuacji dalszy rozwój elektrodializy uwarunkowany był uzyskaniem membran jonoselektywnych; takimi, jak już wiadomo, okazały się selektywne membrany kationo- i anionowymienne.

Użycie ich w prezentowanym elektrodializerze pięciokomorowym w układzie naprzemiennym pozwoliło na prawidłową realizację opisanych zadań separacyjnych (rys. 5–11b).

Właśnie ten układ naprzemiennie ułożonych membran kationo- i anionoczynnych, tworzących przeplatające się przedziały koncentratu i dializatu, a więc zateżenia



Rys. 5–11. Zasada elektrodializy w urządzeniu pięciokomorowym z membranami obojętnymi (a) i permselektywnymi (b)

i rozcieńczenia wyjściowego roztworu, uważany jest za model elektrodializy konwencjonalnej, a równocześnie najczęściej technicznie stosowanej.

Liczne problemy techniczne związane z konwencjonalną elektrodializą wynikają w dużej mierze z pewnych niedoskonałych cech membran anionowymiennech.

Przy przekroczeniu granicznych wartości gęstości prądowej procesy jony wodorotlenowe powstające przy membranie anionoczynnej są przez nią przenoszone i alkaliują koncentrat. Jeżeli dzieje się to w obecności jonów podatnych na wytrącanie osadów, to może nastąpić tworzenie tzw. kamienia membranowego, analogicznego do kamienia kotłowego w procesach wyparnych, który w znacznym stopniu blokuje czynną powierzchnię membran w komorach koncentratu.

Jeszcze poważniejszy problem mogą stanowić roztwory zawierające duże organiczne aniony, które dosłownie wbijane są przez działającą siłę pola elektrycznego do szkieletu membran anionowymiennech, a wobec tego, że są przeciwjonami jej centrów jonoczynnych, zjawisko ma charakter nieodwracalny i jest powodem zastępowania w takich wypadkach membran anionoczynnych przez membrany obojętne.

Równoległe prowadzone są badania nad specjalnymi typami membran anionowymiennech, które miałyby bądź to szkielet makroporowaty pozwalający na przeniknięcie dużych jonów organicznych, bądź też szkielet alifatyczny zamiast aromatycznego, co również powoduje zmniejszenie „sorpcji” dużych jonów organicznych na szkielecie membrany anionoczynnej.

Do problemów operacyjnych innego typu należy ograniczona możliwość zateżenia

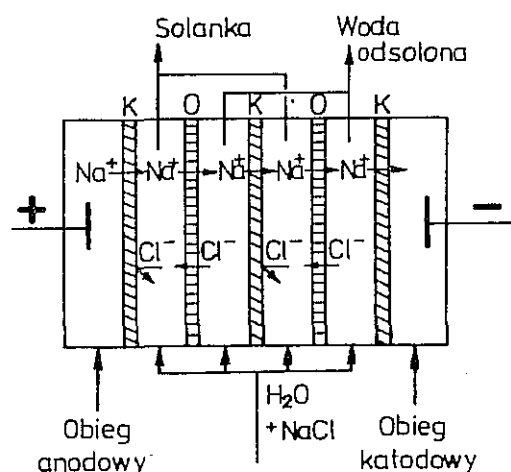
roztworów powodowana przez osmotyczny i elektroosmotyczny transport wody, które częściowo już omawiano.

Oczywiście ograniczona jest również dolna granica odsalania, zarówno ze względów ekonomicznych jak też technicznych, gdyż w miarę spadku stężenia soli maleje przewodnictwo roztworów i następuje zwiększone nagrzewanie się pakietu membranowego grożące zniszczeniem mechanicznym lub obniżeniem jonoczynności (zwłaszcza anionoczynności) membran. Niektórzy autorzy widzą w tym wadę procesu elektrodializy, z czym trudno się zgodzić, gdyż wynika to z dość wąskiego spojrzenia na problemy demineralizacji wody, ograniczającego zabiegi technologiczne do pojedynczej operacji, zamiast łączyć je w komplementarne układy.

Jeżeli należałoby wiązać wady elektrodializy z zakresem stężeniowym jej stosowności, to odnosi się to w znacznie większym stopniu do górnej granicy opłacalności tego procesu.

Względy ekonomiczne zarówno związane z kosztem syntezy różnych typów membran, jak też ich wytrzymałością, a także względy technologiczne zadecydowały o rozwoju zastosowań nowych niekonwencjonalnych operacji z udziałem membran jonoczynnych.

Wspomniany już wariant elektrodializy z naprzemiennie położonymi membranami kationoczynnymi i obojętnymi stosowano również w procesach odsalania wody (rys. 5–12). Jak widać ze schematu, przy nieograniczonym transporcie kationów i ograniczonym transporcie anionów, membrany obojętne spełniają identyczną rolę wyznaczania obszarów komór zateżnienia i odsalania i finalne efekty odsalania są prak-

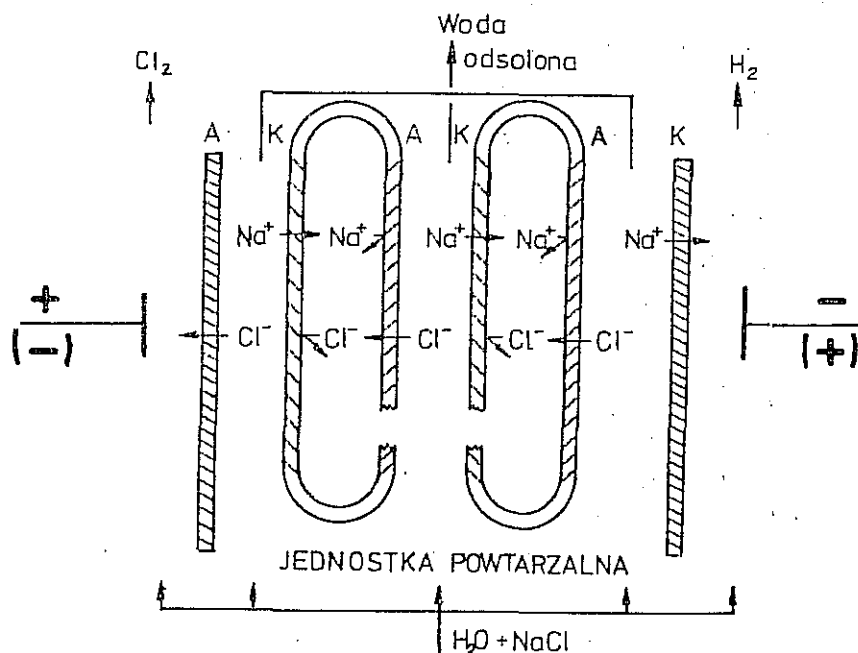


Rys. 5–12. Odsalanie wody w elektrodializerze z naprzemiennie położonymi membranami kationoczynnymi i obojętnymi

tycznie identyczne z osiąganymi przy udziale droższych i mniej trwałych membran anionoczynnych. Przy zastosowaniu membran obojętnych o właściwościach sit cząsteczkowych można równocześnie realizować uboczne lub równoległe zadania separacyjne. Ogranicza się w tym układzie również zjawiska polaryzacyjne i oczywiście omówione już negatywne efekty wynikające z alkalizowania koncentratu w obecności membran anionoczynnych.

Inna, bardziej jeszcze skomplikowana odmiana elektrodializy nosi nazwę elektro-sorpcji. Układ można traktować jako pakiet membran trójwarstwowych, w których pojedyncza membrana składa się z warstwy kationoczynnej, obojętnej i anionoczyn-

nej. Ponieważ jednak rolę warstwy obojętnej może spełniać po prostu roztwór, więc mamy tu znowu do czynienia z układem naprzemiennie położonych membran kationocząnych i anionocząnych połączonych w określony sposób (rys. 5-13). Charak-



Rys. 5-13. Elektrosorpcja w układzie naprzemiannych membran kationo- i anionocząnych

terystyczny dla tego układu jest brak wszelkiego rodzaju przekładek i materiałów dystansujących membrany, które ułożone są równolegle, tworząc pakiet wielomembranowy w polu prądu stałego działającego prostopadle do powierzchni membran. Przepływ prądu sprawia, że przy międzymembranowym zasilaniu układu wodą zasoloną następuje transport jonów do wewnętrznej „membrany” aż do momentu jej wysycenia w procesie podobnym do sorpcji. Wtedy przerywa się zasilanie i przez zmianę kierunku przepływu prądu powoduje odwrotną elektrodializę równoznaczną procesowi desorpcji. Operacja ma zatem charakter periodyczny, charakterystyczny dla istoty procesów sorpcyjnych.

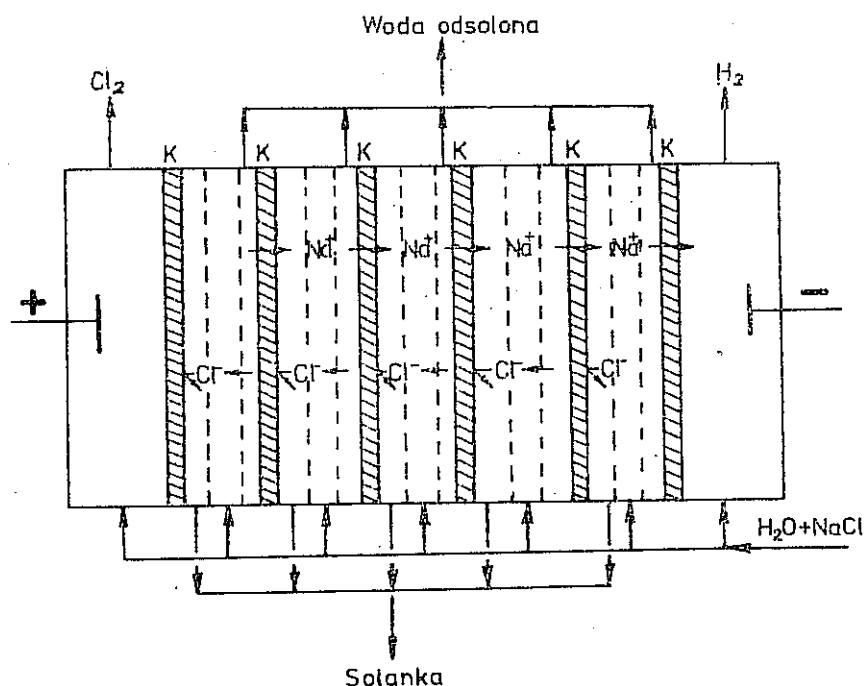
Jeżeli zwieńczenie tak skonstruowanych membran, które podobne są do worków, zaopatrzy się w odprowadzenie o charakterze przelewów, to trójwarstwowa membrana upodabnia się do trójkomorowej jednostki elektrodializującej.

Zaletami takiego systemu jest duży procent wykorzystania czynnej powierzchni membran, prostota konstrukcji i niski koszt pakietu membranowego.

Wreszcie z możliwych kombinacji zastosowania membran jonocząnych wybrano jeszcze jeden wariant stosujący pakiet membranowy złożony z samych membran kationocząnych. Proces nazwano elektrograwitacją i jest on sukcesorem takich wcześniejszych operacji membranowych, jak elektroddekantacja czy konwekcja elektroforetyczna. Zasada procesu jest dla lepszego porównania znów zaprezentowana na modelu odsalania wody (rys. 5-14), ale proces ma przede wszystkim zastosowanie do innych separacji chemicznych, w tym składników ściekowych.

Przy przepływie prądu stałego przez taki układ po obu stronach membran tworzą

się charakterystyczne dla transportu membranowego warstewki roztworu rozcieńczonego i stężonego. W tym jednak przypadku roztwór w warstewce rozcieńczonej jako roztwór o mniejszej gęstości od gęstości roztworu zasadniczego w komorach



Rys. 5-14. Elektrogravitacyjne odsalanie wody przy użyciu pakietu złożonego z membran kationowymiennych

przemieszcza się wzdłuż membrany ku górze, a roztwór po przeciwnej stronie membrany w warstewce granicznej z tych samych względów wędruje w dół membrany. Zjawiskiem wtórnym jest nagrzewanie się roztworu rozcieńczonego, odznaczające się wyższą opornością, w górnej części komory, co jeszcze bardziej poprawia warunki rozdziału fazy rozcieńczonej i stężonej zbierającej się u dołu komory. Oba roztwory odbiera się z komór z szybkościami, które nie zaburzają stanu konwekcyjnego rozdziału.

Olbrzymią zaletą tego systemu jest znów prostota rozwiązań konstrukcyjnych, gdyż membrany mogą być umieszczone w zwykłym zbiorniku zupełnie luźno, np. zawieszono, i nie wymagają żadnych uszczelnień ani przekładek. Również niedoskonałości membran, nawet takie jak dziury, nie są w stanie zakłócić procesu elektrogravitacji.

Poza przedstawionymi kombinacjami układów membran, dla których znaleziono nazwy adekwatne do przebiegających zjawisk, możliwe są dalsze najróżnorodniejsze kombinacje. Stosowano na przykład w procesie elektrogravitacji same membrany obojętne z zadowalającym skutkiem. Możliwe są również układy membran anionoczących działające analogicznie do zaprezentowanych pakietów membran kationoczących i obojętnych oraz samych membran kationoczących [9], [64].

5.5.3. Konwencjonalna dializa w nowoczesnych układach technologicznych

Liczne procesy demineralizacji mogą być z powodzeniem prowadzone w nowoczesnych jednostkach dializujących, pracujących przeważnie w układach ramowo-płytowych i stosujących obojętne dialityczne membrany półprzepuszczalne, tworzące na-

przemianległe układy komór demineralizacji, zasilanych roztworem neutralizowanym (proces najczęściej stosowany jest do odkwaszania lub dealkalizacji roztworów), i komór dializatu (dyfuzatu) zasilanych wodą zdejonizowaną.

Optymalny jest równoległy niesprężony przepływ wody przez wszystkie komory dializatu, zazwyczaj z góry komór w dół w przeciwnym kierunku przemieszczania się roztworu demineralizowanego po drugiej stronie membran.

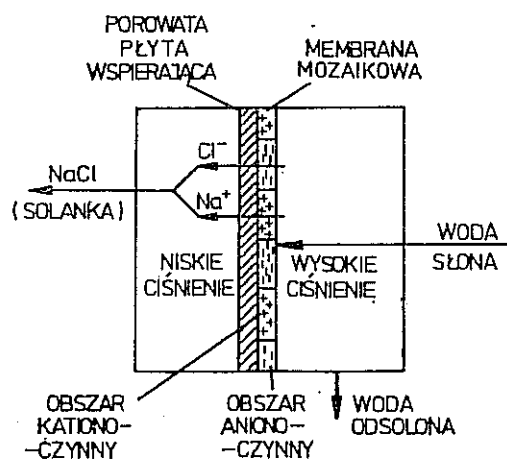
Jeżeli z jakichkolwiek powodów nastąpi przerwanie lub opóźnienie przepływu wody, spowoduje to natychmiastowy wzrost stężenia w danej komórce dializatu w stosunku do pozostałych komór tego typu, co wywołuje wzrost ciśnienia hydrostatycznego i konsekwentne tendencje do przyśpieszenia przepływu, aż do całkowitego zahamowania przepływu do komory bądź z komory.

5.5.4. Ciśnieniowy transport dialityczny w wersji piezodializy

Piezodializa jest najnowszą koncepcją procesu membranowego służącego do odsalania wody i zateżnienia solanki. W przeciwieństwie do odwróconej osmozy, w której produktem jest woda separowana od roztworu solanki, cechą piezodializy jest transport soli przez membranę i wydzielanie soli w postaci roztworu stężonego z wodnego roztworu zasilającego. Sam proces jest więc podobny do elektrodializy, z tym że wymagany dla transportu prąd jonowy jest uzyskiwany przez przyłożenie ciśnienia i następczy przepływ roztworu przez membranę, a nie przez zewnętrznie przyłożoną siłę elektromotoryczną, jak to ma miejsce w procesie elektrodializy.

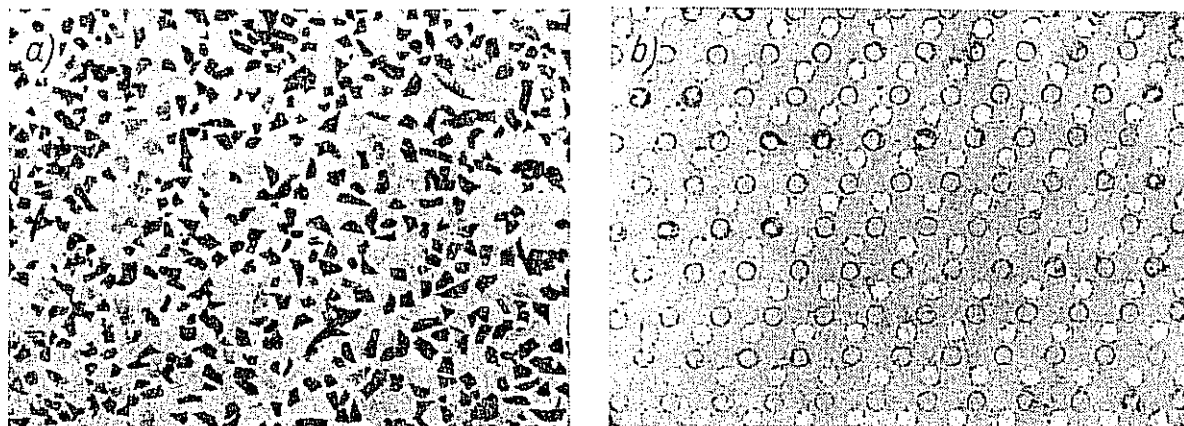
Realizacja techniczna tego procesu wymaga zastosowania nowego typu membran, tzw. jonoczynnych membran mozaikowych, które składają się z małych fragmentów o charakterze kationo- i anionoczynnym, tworzących rodzaj kanałów jonowymiennych ułożonych równoległe obok siebie i łączących obie powierzchnie membrany, jak to przedstawiono na rys. 5-15.

Przepływ powoduje powstawanie przeciwnie skierowanej siły elektromotorycznej w sąsiednich kanalikach jonowych, a bliskość sąsiadujących kanalików uniemożliwia powstawanie lokalnych statycznych prądów jonowych i zmusza jony do ciągłego przechodzenia przez membranę.



Rys. 5-15. Schemat ideowy procesu piezodializy

Literatura przedmiotu dostarcza jak na razie bardzo skąpych danych dotyczących operacyjnych parametrów procesu, a interesującym uzupełnieniem przedstawionych informacji wydają się fotografie membran mozaikowych (rys. 5-16a) i dwuwarstwowych membran perforowanych (rys. 5-16b).



Rys. 5-16. Membrany piezodialityczne typu mozaikowego (a) i dwuwarstwowe, perforowane (kationowymienna-anionowymienna) (b)

5.6. Zastosowanie procesów membranowych

Mimo zainteresowań błoną komórkową i badaniami jej fenomenologii tylko niewielka część syntez membran sztucznych związana jest z ich zastosowaniem jako modeli membran naturalnych lub analogów tych membran.

Przeważająca liczba syntez miała na celu osiągnięcie jak najdoskonalszych membran przydatnych w procesach technologicznych rozdzielania i zateżenia składników roztworów.

We wprowadzeniu wszystkich procesów membranowych, może poza dializą, do szerokiego zastosowania technicznego pionierską rolę odegrały badania nad zastosowaniem tych operacji do odsalania wody, stąd najbardziej zaawansowane wdrożenia dotyczą właśnie tego typu zastosowań zarówno dla procesów ciśnieniowych, jak też elektromotorycznych.

Tak więc konsekwentnie należy omawianie zastosowań rozpocząć od przykładów instalacji do odsalania wody [81].

5.6.1. Ultrafiltracja i odwrócona osmoza

Chociaż odwrócona osmoza jako wariant ultrafiltracji stwarza dużo ostrzejszy reżim technologiczny, zarówno ze względu na bardziej rygorystyczne wymagania dotyczące selektywnej porowatości membran, jak też stosowania ciśnień roboczych, to właśnie ta technika zaczęła się rozwijać na wielką skalę dzięki walorom użytkowym i ekonomicznym membran acetylocelulozowych.

Podstawę szeregu dokonanych już zastosowań i olbrzymiego zakresu zastosowań potencjalnych stworzyły właśnie próby wdrożenia odwróconej osmozy do odsalania wody morskiej i wód dołowych, a wszelkie późniejsze rozwiązania są w większości modyfikacjami pierwotnej koncepcji, sięgającymi po inne materiały membranowe lub nieco odmienne rozwiązania konstrukcyjne.

Zasadnicze oprzyrządowanie do prowadzenia procesu odwróconej osmozy jest w pełni przydatne do procesu membranowego w wersji ultrafiltracji.

5.6.1.1. Odsalanie wody na drodze odwróconej osmozy. Z istoty procesu odwróconej osmozy wynikają wzrastające trudności techniczne w miarę odsalania coraz bardziej stężonych roztworów chlorku sodowego. Stąd zarówno wymagania stawiane membranom, jak też materiałom wspierającym te membrany i układom zasilającym są znacznie łatwiejsze do spełnienia w warunkach odsalania wód dołowych, kopalnianych niż wody morskiej czy oceanicznej.

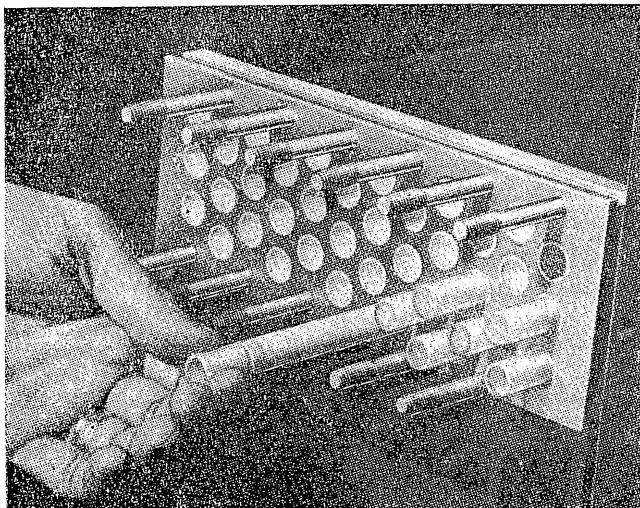
Wyjątkowo w warunkach polskich, przy małym zasoleniu Bałtyku wynoszącym ok. 8 g soli/dm³ i stanowiącym zatem niespełna 1/4 średniego zasolenia wód otwartego systemu globalnego (ok. 35 g/dm³), odsalanie wody morskiej jest co do stopnia trudności porównywalne z odsalaniem wód dołowych, a ma nawet nad nim przewagę jednolitego składu chemicznego.

W odsalaniu wód dołowych stosowane są z powodzeniem membrany acetylocelulozowe oraz usieciowane membrany acetylocelulozowo-metakrylanowe.

Poza nie praktykowaną już wersją techniczną układu płytowo-ramowego membrany te, a także na mniejszą na razie skalę membrany kilku innych typów, stosowane są w formie arkuszy w urządzeniach typu modułów spiralnych, w formie rurowej i w postaci modułów zawierających włókna kapilarne.

We wszystkich przypadkach czy to moduły spiralne, moduły włókien kapilarnych, czy też rury pojedyncze lub zblokowane w modułach wielorurowych łączone są w olbrzymie baterie składające się z dziesiątek i setek pojedynczych modułów, a te w układy szeregowe, równoległe i kombinowane.

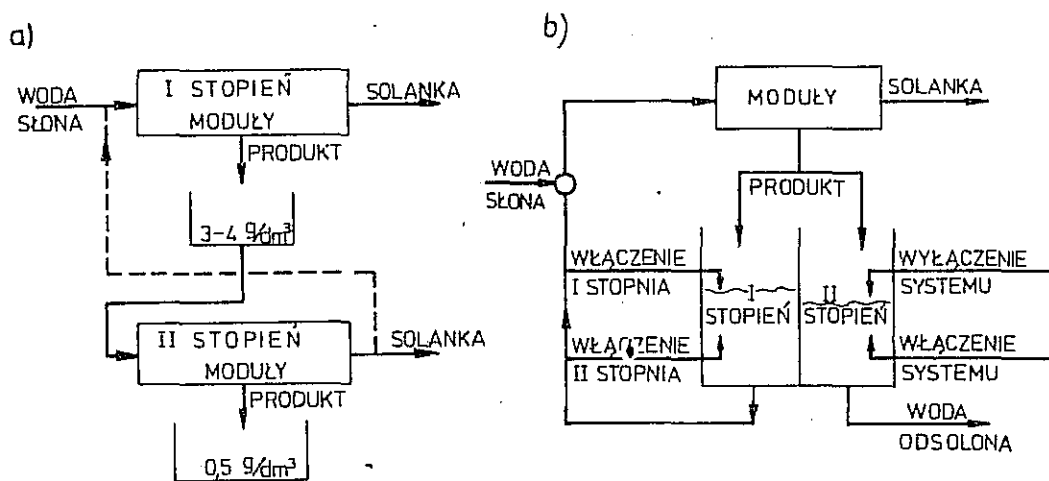
Przykładem jednego z licznych już zastosowań systemu rurowego może być instalacja typu acro-pac składająca się z modułów (rys. 5–17) wielorurowych (36 rur w mo-



Rys. 5–17. Wielorurowe moduły do odsalania wody na drodze odwróconej osmozy. System acro-pac

dule) łączonych w baterie stanowiące stopnie instalacji odsalającej mogącej pracować według różnych schematów ideowych, z których dwa przedstawiono na rys. 5–18.

W ciągłym układzie dwustopniowym (rys. 5–18a) woda morską o zawartości soli np. 32 g/dm^3 pompowana jest pod ciśnieniem ok. $7 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ (ok. 70 atm) przez



Rys. 5–18. Odsalanie wody morskiej przez odwróconą osmozę w instalacji dwustopniowej z ciągłą recyrkulacją (a) oraz w instalacji jednostopniowej o ruchu periodycznym (b)

pierwszy stopień, co daje redukcję zasolenia do 4 g/dm^3 i ten permeat jest z kolei przetłaczany przez drugi stopień dający demineralizację do poziomu ok. 500 mg/dm^3 . Roztwór zatężony z drugiego stopnia zawracany jest częściowo do zasilania stopnia pierwszego. W warunkach odsalania wody morskiej roztwory zatężone z obu stopni mogą być zawrócone do morza.

W periodycznym układzie jednostopniowym (rys. 5–18b) woda odsalana podawana jest do baterii rurowej, skąd permeat zbierany jest w zbiorniku magazynowym o elektronicznie kontrolowanym maksymalnym i minimalnym poziomie produktu pierwszego obiegu. Osiągnięcie poziomu maksymalnego uruchamia układ pompowy, przetłaczający produkt pierwszego obiegu ponownie przez baterię rurową, z której permeat odbierany jest do zbiornika produktu drugiego obiegu i po napełnieniu zbiornika układ zostaje wyłączony i opróżniony z produktu. Typowy stosunek czasowy obu obiegów wynosi 2 : 1.

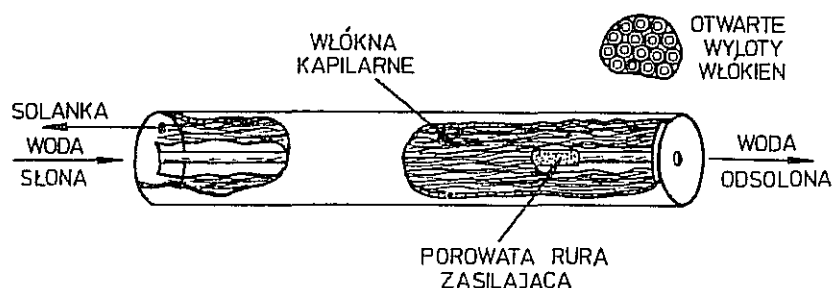
W analogiczny sposób może być prowadzone odsalanie wody dołowej, przy czym w układzie dwustopniowym osiągnięte są proporcjonalnie większe redukcje mineralizacji w obu stopniach, a w układzie periodycznym możliwe będzie znaczne skrócenie pełnego cyklu pracy.

Układ rurowy jest szczególnie obiecujący w odsalaniu wód dołowych, gdyż mimo zaawansowanego oczyszczania wstępnego tych wód zawierają one zawsze pewne ilości zawieszin, które są znacznie lepiej tolerowane przez układ rurowy niż stanowiący dla niego alternatywę układ włókien kapilarnych.

Wspomniano już, że z ciśnieniowego punktu widzenia najkorzystniejsze warunki stwarza odwrócona osmoza w wariantcie włókien kapilarnych. Tak więc odsalanie wód o największej zawartości soli będzie prowadzone głównie tą techniką.

Bez względu na to, czy włókna kapilarne otrzymywane są przez przędzenie ze stopu, z roztworu, czy formowane przez termiczną żelatynizację odpowiednich polimerów, otrzymuje się w każdym przypadku kapilary włókniste, które w postaci pęków zasila-nych od zewnątrz mogą spełniać funkcje hiperfiltracyjne.

Włókna kapilarne firmy Du Pont o średnicy zewnętrznej 85 μm i średnicy wewnętrznej 42 μm stanowiące istotę modułów „Permasep”, których przekrój przedstawiono



Rys. 5-19. Odsalanie wody przez odwróconą osmozę w modułach typu „Permasep” przy zastosowaniu włókien kapilarnych firmy Du Pont

na rys. 5-19, pracują pod stosunkowo niskim ciśnieniem (ok. $2,8 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ /ok. 30 atm), dając ponad 90% eliminację składników mineralnych.

System Du Ponta pozwala na odsalanie i demineralizację wody morskiej i wód dołowych oraz niektórych wód przemysłowych, dając produkt o szerokiej skali zastosowań, zależnej od stopnia oczyszczania, poczynając na odnowie wody dla potrzeb przemysłowych czy rolniczych, a kończąc na wodzie pitnej. Ta ostatnia w niektórych przypadkach może być kierowana do bezpośredniego spożycia, w innych wymaga uzdatniania modyfikującego skład mineralny.

5.6.1.2 Zastąpienie konwencjonalnych technik przeróbki różnorodnych ścieków przemysłowych przez ciśnieniowe procesy membranowe. Zasadniczą niedoskonałością konwencjonalnie stosowanych technik unieszkodliwiania i zagospodarowania uciążliwych, toksycznych, a przy tym cennych składników ściekowych jest, poza ograniczoną sprawnością przy stale komplikującym się składzie i ładunku składników ściekowych, przede wszystkim niemożność jednostopniowego prowadzenia operacji na poziomie cząsteczkowym względnie jonowym.

Czy będą to metody biologiczne czy chemiczne, w każdym przypadku konieczne będzie stadium pośrednie dla wyodrębnienia wartościowego składnika lub składników z kompozycji ściekowej.

Ciśnieniowe metody membranowe pozwalają nie tylko na zejście z selektywnym rozdziałem właśnie do poziomu molekularnego lub jonowego, ale pozwalają również oprzeć rozdział na zróżnicowaniu właściwości cząstek elektrycznie zdefiniowanych i cząstek wyróżniających się określonymi właściwościami molekularnymi w odmiennych warunkach.

Jeżeli wprowadzi się podział zanieczyszczeń występujących w ściekach przemysłowych na podstawie kryterium charakteru cząstek substancji rozpuszczonej oraz kryterium oddziaływania na środowisko, to podział taki może wyróżniać na przykład następujące grupy:

- substancje organiczne o dużym BZT,
- substancje organiczne o znacznym działaniu toksycznym,
- substancje nieorganiczne o znacznym działaniu toksycznym,
- substancje zmieniające fizykochemiczne właściwości wód powierzchniowych i innych zasobów wodnych,
- substancje o bliżej nie rozpoznanym działaniu na biosferę, tzw. biorefraktory.

Jak widać, kryteria nie są ostre, nie wykluczają kumulatywnego działania niektórych substancji i konieczności zaszeregowania ich do więcej niż jednej grupy, ale podział powinien posłużyć jako podstawa oceny przydatności prezentowanych technik membranowych do zwalczania i utylizacji określonych składników zawartych w ściekach.

Tablica 5-4

Membranowe oczyszczanie ścieków z różnych źródeł przemysłowych

Pochodzenie ścieków	Rodzaj zanieczyszczeń	Masa cząsteczkowa lub charakter	Preferowany proces membranowy
Związki organiczne po biodegradacji	bakterie	cząsteczkowy	UF
Przemysł chemiczny lub petrochemiczny	monomery	100	OO
	niskie polimery	1000	OO/UF
	oleje, smary	emulsje	UF
	odpady krwi i wnętrzności	nieorg. 100 organ. 150 ÷ 10 000	OO OO/UF
Przemysł spożywczy i mięsny	cukry, białka	100 ÷ 300	OO
Przemysł owocowo-warzywny	białka	5000	UF
Inne przem. spoż.	nieorganiczne	100 ÷ 300	OO
Przemysł celulozowo-papierniczy	cukry	150 ÷ 2000	OO
	ligniny	1000	UF
	Fe^{++} , Fe^{+++} , SO_4^-	100	OO
Metalurgia po korekcie pH	$Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$	koloidalny lub cząst.	UF
Galwanotechnika po korekcie pH	Mn^{++} , Cu^{++} , Cd^{++} , Pb^{++} , Cr^{+++} , Cr^{+6}	225	OO
	odpowiednie wodorotlenki	koloidalny lub cząsteczkowy	UF

UF-ultrafiltracje

OO-odwrócona osmoza

Uzupełniający materiał do takich rozważań zawiera tablica 5-4, zestawiająca przemysłowe źródło zrzutu określonych ścieków oraz ich charakter, z którego wynika zaszeregowanie do jednej z grup zaproponowanej klasyfikacji.

Ponieważ, jak już wiadomo, proces ciśnieniowy, którego zastosowanie rozważa się do separacji cząstek substancji rozpuszczonej lub cząstek zawieszonych, może mieć charakter ultrafiltracji lub odwróconej osmozy, dokładna znajomość charakteru i rozmiarów separowanych cząstek jest informacją wyjściową dla wszelkich dalszych decyzji technicznych, zwłaszcza dla wyboru odpowiedniego materiału membranowego do konkretnego rozdziału.

Dla uproszczenia przyjmuje się, że jeżeli cząstki, które mają być wyeliminowane w membranowym procesie ciśnieniowym, są przynajmniej dziesięciokrotnie większe od średnicy cząstek wody, to prowadzony proces będzie miał charakter ultrafiltracyjny. Ponieważ jednak określenie wielkości cząstek, zwłaszcza zhydratyzowanych, jest dość nieprecyzyjne, również linia podziału między odwróconą osmozą a ultrafiltracją nie jest zbyt ostra.

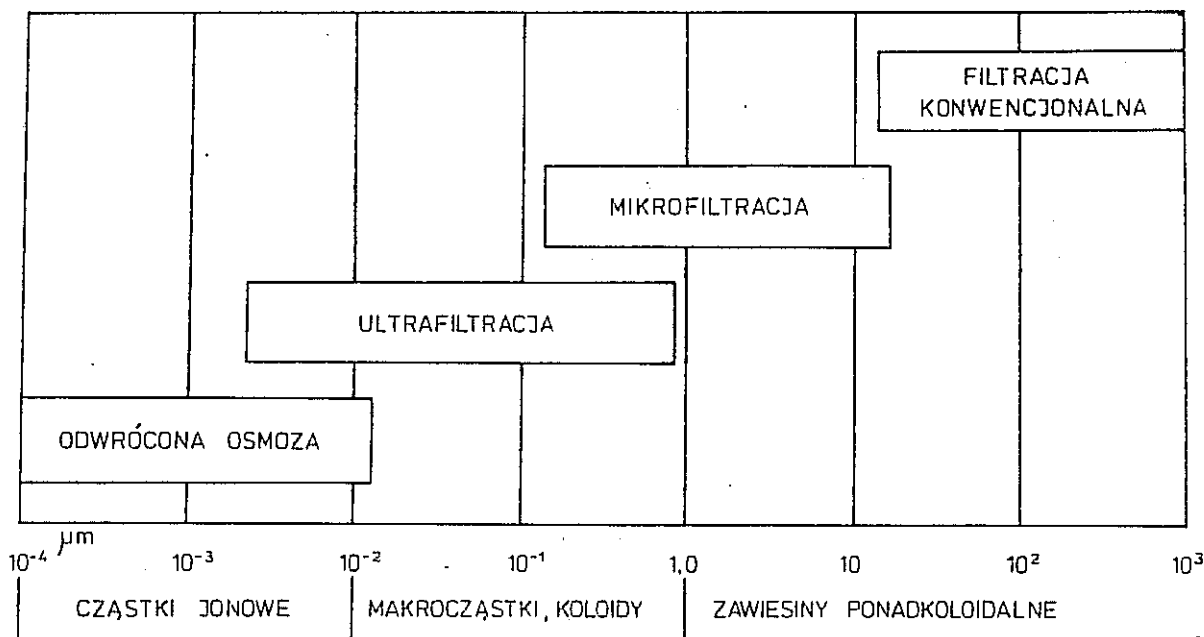
W tabelicy 5-4 podano najczęściej występujące składniki ściekowe, ich pochodzenie, charakter i rozmiary oraz proces membranowy preferowany dla ich izolacji. Wprowadzone kryterium charakteru cząstek pozwala wyróżnić wśród nich cztery rodzaje:

- cząstki jonowe,
- cząstki organiczne w roztworach rzeczywistych,
- cząstki koloidalne,
- cząstki zawieszone.

Cząstki jonowe wywołujące ciśnienie osmotyczne, odpowiadające różnicy ich aktywności po obu stronach membrany, mogą być usunięte wyłącznie na drodze odwróconej osmozy.

Cząstki organiczne w zależności od ich chemicznego charakteru i wielkości będą usuwane w procesie odwróconej osmozy lub w pewnych wypadkach również na drodze ultrafiltracji.

Usunięcie makrocząstek cząstek koloidalnych i oczywiście, wraz z nimi drobnych cząstek zawieszonych, będzie udziałem ultrafiltracji. Zakres wielkości cząstek kwalifikujący je do separacji w konkretnym procesie membranowym pokazuje rys. 5-20.



Rys. 5-20. Usuwanie zanieczyszczeń w procesach membranowych

Przedstawiony tu stosunkowo przejrzysty obraz komplikuje się dość znacznie w sytuacji charakterystycznej dla rzeczywistych warunków ściekowych, w której w roztworze, a czasem również w suspensji mamy różne rodzaje cząstek. Zarówno duże cząstki organiczne, cząstki koloidalne i zawieszzone będą zaburzały prawidłowy prze-

bieg procesu odwróconej osmozy, jak też rozpuszczone składniki roztworów rzeczywistych nie będą izolowane w procesie ultrafiltracji.

W takich przypadkach konieczne będzie frakcjonowanie ścieków przez ich kolejne oczyszczanie najpierw w procesie ultrafiltracji, a następnie odwróconej osmozy, lub w innych możliwych wariantach.

Usuwanie składników organicznych. Zastosowanie ciśnieniowych metod membranowych do oczyszczania ścieków organicznych może mieć dwojaki charakter: zastąpienie obecnie stosowanych metod biologicznego oczyszczania lub wprowadzenie procesu membranowego jako drugiego stopnia, tam gdzie poziom BZT $20 \div 50 \text{ mg/dm}^3$ osiągalny na drodze biologicznej jest z różnych względów niewystarczający.

Najprostszy wariant przewiduje możliwość usuwania cząstek organicznych występujących jako odosobniony składnik roztworu lub towarzyszący drugiemu składnikowi rozpuszczonemu, ale różniącemu się znacznie rozmiarami. Dobre efekty daje w takim przypadku już separacja niskociśnieniowa, bez wstępnego oczyszczania.

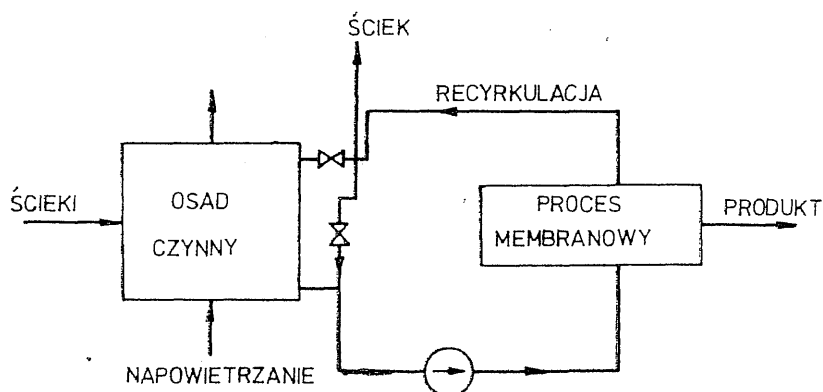
Równie dobre wyniki uzyskuje się także w bezpośrednim procesie ultrafiltracyjnym, przy dużych cząstkach organicznych o ciężarze cząsteczkowym nie mniejszym od 1000, a optymalnie wyższym od 10 000, znajdujących się w roztworze z cząstkami nieorganicznej substancji rozpuszczonej, której stężenie jest tak niskie, że nie powoduje zagrożeń środowiskowych.

Stosując ciśnieniowy proces membranowy jako operację wspomagającą złoża biologicznie czynne osiąga się nie tylko efekt drugiego stopnia oczyszczania substancji organicznej zawartej w roztworze, ale również usprawnia się proces biodegradacji — zatrzymując i zwracając do obiegu materiał biologicznie czynny. Osiąga się szereg wartościowych efektów takich jak: zatrzymanie i zawrócenie do biologicznej przeróbki niezaasymilowanego materiału organicznego, przetrzymanie wolno metabolizującej substancji organicznej i zwiększenie efektywności jej przereagowania bez potrzeby zwiększania instalacji, skrócenie czasu kontaktu w związku z częściowym ograniczeniem szkodliwego osadzania się materiału organicznego w reaktorze biologicznym czy też zwiększenie efektywności przemiany przy tym samym czasie kontaktu.

Schemat instalacji Dorr-Olivera realizującej przedstawione rozwiązanie pokazano na rys. 5-21, a jego dane operacyjne ujęto w tablicy 5-5.

Proces kojarzący pracę złoża biologicznie czynnego z operacją membranową nazywano procesem biomembranowym.

Rys. 5-21. Instalacja kojarząca pracę złoża biologicznie czynnego z ultrafiltracją membranową w procesie biomembranowym. System Dorr-Oliver



Badania firmy Dorr-Oliver doprowadziły do jeszcze jednego bardzo oryginalnego rozwiązania procesu membranowego, polegającego na aktywacji powierzchni membrany przez naniesienie na nią warstewki sproszkowanego węgla aktywnego. Osiąga się

Tablica 5-5

Parametry pracy instalacji biomembranowej

Parametr	Wielkość
Typ procesu	ultrafiltracja
Wydajność	ok. 15 m ³ /d ścieków surowych ok. 75 m ³ /d ścieków wstępnie oczyszczonych
Wielkość przepływu	3 ÷ 5 dm ³ /m ² · d
Ciśnienie robocze	1 ÷ 2 kg/cm ²
Stała pozostałość BZT	0
	1,4 mg/dm ³ (przy czasie 90%) 3 mg/dm ³ (przy czasie 50%)
Miano coli	100
Redukcja BZT	95 ÷ 98 %
Redukcja ChZT	90 %

eliminację małych cząstek, która byłaby nieosiągalna bez preparacji membrany, warstewka węgla aktywnego neutralizuje szkodliwe działania wielu organicznych substancji olejowo-smarowych destrukcyjnie wpływających zwykle na membrany, a przede wszystkim eliminuje udział złoża biologicznego w tym procesie.

Proces zachowuje charakter biomembranowego, gdyż warstewka węgla aktywnego regenerowana jest w procesie biochemicznym.

Dodatkowe korzyści wynikające ze stosowania tego procesu to: możliwość rozdziału małych cząstek o bardzo zbliżonych wymiarach, ale różniących się zasadniczo powinowactwem do węgla aktywnego (lipofilia), rozdział dwóch lub większej ilości składników roztworu odznaczających się jednakową lipofilią, ale różniących się pod względem jonizacji, a także bardzo dobre warunki komponowania układów wielokrotnych zapewniających w warunkach przepływów szeregowych, równoległych i kombinowanych odpowiednie czasy kontaktu i bioregeneracji aktywnej warstewki węgla.

Najpoważniejszą jednak zaletą jest chyba możliwość zastosowania, w charakterze nośnika i separatora, membran o otwartych porach odznaczających się wysoką przepuszczalnością wody.

Wadą tej metody jest niemożność regeneracji warstewki węgla aktywnego w tych przypadkach, gdy osadzone na niej zanieczyszczenia organiczne są trudno biodegradowalne.

Usuwanie składników nieorganicznych. Jak wynika z tablicy 5-4, takie ścieki, jak galwanizerskie i z niektórych technologii środków spożywczych, zawierają składniki mineralne kwalifikujące te ścieki do obróbki metodami membranowymi. Mogą do tej grupy dojść jeszcze inne ścieki, które dotychczas nie są neutralizowane,

ale w najbliższej przyszłości nie będą mogły być odprowadzane bezpośrednio do odbiorników wodnych. Należą tu między innymi ścieki po uzdatnianiu wody i innych procesach demineralizacyjnych oraz wody niosące duże ilości fosforanów stanowiących czynnik nawozowy roślinności wodnej.

Szczególne miejsce wśród wymienionych ścieków zajmują odpady z procesów elektrometalurgicznych i to zarówno ze względu na dużą gamę cennych składników zawartych w ściekach, jak też ich wyjątkową toksyczność w stosunku do biocenozy wód.

Podstawowe objętości ścieków i główny ładunek składników metalicznych pochodzi z procesów płukania, stanowiących integralną część technologii wytwarzania powłok galwanicznych. Pewien ładunek jonowy, przy minimalnym obciążeniu objętościowym, pochodzi ponadto z różnych technologicznych i awaryjnych zrzutów kąpieli galwanicznych.

W nowoczesnym procesie technologicznym wody myjące przepływają przez szereg stopni płukania powlekanych elementów z reguły w przeciwnym kierunku do przenoszenia tych elementów, tak że finalne ścieki zawierają 25 do 1000 mg metali/dm³ wód płucznych płynących z szybkością 1,5 do 7,5 m³/h.

Najczęściej spotykane składniki metaliczne tych ścieków to: chrom, miedź, cynk, kadm, nikiel, cyna, ołów, a także srebro i złoto.

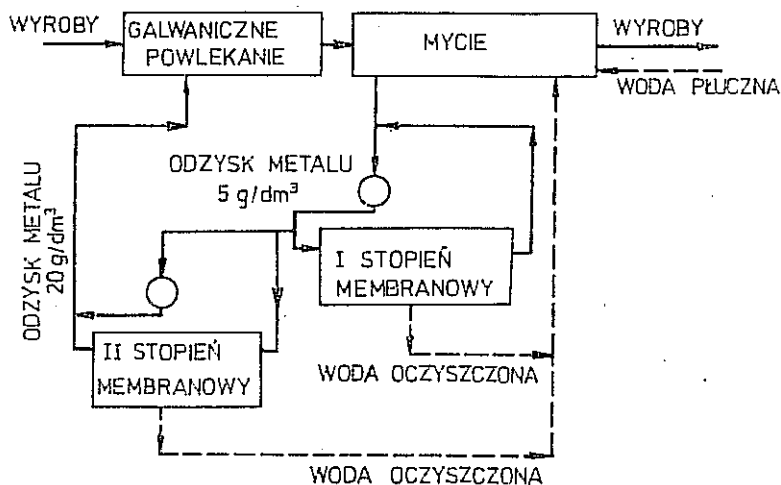
Ponieważ powlekanie odbywa się przeważnie z roztworów cyjanków, obecność tego wysoce toksycznego anionu narzuca utrzymanie pH w obszarze alkalicznym i ogranicza obróbkę ścieków również do tego zakresu pH.

Nie wchodząc w szczegóły obecnie powszechnie stosowanych technologii neutralizacji i recykulacji składników ścieków galwanizacyjnych, należy podkreślić szereg istotnych wad tych operacji jak: ostre warunki technologiczne procesów uzdatniania, problem zagospodarowania szlamów wobec ich wtórnej rozpuszczalności i penetracji do gruntu, niemożność izolowania poszczególnych składników ściekowych przed ich wspólną neutralizacją, a więc praktycznie bezpowrotne ich tracenie i przestrzennie rozbudowane urządzenia neutralizacyjne zajmujące duże powierzchnie, których deficyt jest coraz dotkliwszy.

Przedstawiona sytuacja w pełni uzasadnia wszelkie poszukiwania alternatywnych rozwiązań neutralizacji i utylizacji tych ścieków. Sięgnięto więc do znanych już technik membranowych stwierdzając, że miernej klasy osmotyczne membrany stosowane w odsalaniu wody z współczynnikami eliminacji chlorku sodowego w granicach 50 ÷ 70% dają bardzo wysokie wskaźniki eliminacji kationów wielowartościowych, bo sięgające ponad 99%.

Aparaturowa zwartość procesów membranowych jest dodatkową zaletą umożliwiającą wkomponowanie operacji membranowej w ciąg technologiczny procesu galwanicznego i ujęcie indywidualnego ścieku, co znacznie upraszcza problem odzyskiwania i zwracania do obiegu cennych składników kąpieli galwanicznych.

Schemat dwustopniowego układu membranowego stanowiącego element ciągu technologicznego przedstawiono na rysunku 5-22. Nakłady na technikę membranową są już dziś porównywalne z kosztem metod konwencjonalnych, tak że zarówno jej przewaga techniczna, jak też szybki rozwój zapewniający dalsze obniżenie kosztów

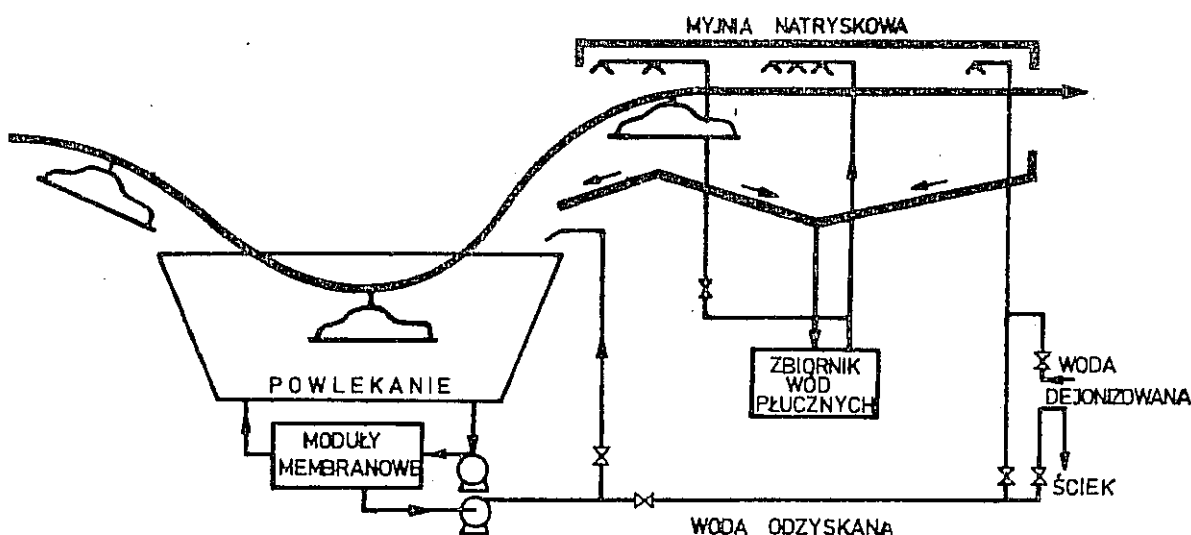


Rys. 5-22. Dwustopniowy układ membranowy w ciągu technologicznym odzyskiwania i zwracania składników kąpeli galwanicznych

predestynują metodę membranową do zajęcia miejsca stosowanych dotąd technik [10], [20], [31], [38], [40], [42], [51 ÷ 53], [58], [68 ÷ 73], [77].

W porównaniu z odwróconą osmozą ultrafiltracja charakteryzuje się dużo lepszymi parametrami przepływu przy tańszym materiale membranowym i dużo niższych ciśnieniach roboczych. Stąd tendencja do jak najszerszego stosowania właśnie tego wariantu ciśnieniowej separacji membranowej.

Przykładem nowoczesnego rozwiązania zastosowania ultrafiltracji wód płucznych z procesu mycia karoserii samochodowych po powlekanii elektrostatycznym jest instalacja firmy Abcor. Zamyka ona całkowicie obieg wody i składników kompozycji powłokowej kontrolując równocześnie jej skład (rys. 5-23) [27], [28].



Rys. 5-23. Instalacja do ultrafiltracji wód płucznych w ciągu technologicznym elektrostatycznego powlekania karoserii samochodowych. System Abcor

Aby móc rozdzielać małe cząstki jonowe na drodze ultrafiltracji, prowadzi się próby nad zwiększeniem ich wymiarów przez kompleksowanie z dużymi cząstkami organicznymi. Do takich kompleksotwórczych związków należy na przykład dwufenylo-

tiokarbazon (ditizon) tworzący rozpuszczalne w wodzie kompleksy z jonami metali ciężkich i dwumetyloglioksym tworzący z nikiem kompleksy nierozpuszczalne, a więc w obu przypadkach powstają duże cząstki łatwo zatrzymywane przez membrany o otwartych porach, to jest o niskiej oporności hydraulicznej. Ponieważ większość organicznych kompleksów metali ciężkich jest podatna na rozkład przy zmianie pH, zateżone roztwory mogą być łatwo odbudowane z odzyskaniem i zawróceniem organicznego czynnika kompleksotwórczego do przygotowania prefiltratu oraz odzyskaniem składnika jonowego i jego zawróceniem do obiegu technologicznego.

Innym sposobem zwiększania wymiarów cząstek jonowych jest przeprowadzanie ich w siarczki, ale rozkład siarczków jest dość skomplikowany. Pierwotny anion, z którym związany był kation metaliczny, może być zobojętniony w warunkach filtracji membranowej, jeżeli równocześnie zapewni się zasadowość sodową lub amonową. Jeżeli anionem jest jon cyjankowy, wymaga on oczywiście dalszej neutralizacji. Końcowa obróbka siarczków metalicznych polega na ich koagulacji polielektrolitycznej i odwirowaniu dającym wysoką (ponad 30%) zawartość substancji stałej.

Fosforowe przenawożenie odbiorników wód powierzchniowych, zwłaszcza zbiorników, ma dwa źródła: rolnicze, polegające na erozji składników nawozowych z gleby, oraz przemysłowe. O ile pierwsze jest bardzo trudne do kontrolowania, o tyle drugie musi być tym bardziej całkowicie wyeliminowane.

Trwają próby nad zastosowaniem do tego celu technik membranowych. Znów w wariacie biomembran osiągnięto wysoki stopień redukcji jonów fosforanowych, bo ponad 90% przy stosunkowo wysokim pH 8,5÷9,0. Powstaje bliżej nie zidentyfikowany jeszcze kompleks lub sól wapniowo-fosforanowa, która zatrzymywana jest przez membranę o dużych otwartych porach przepuszczających całkowicie wszystkie pozostałe jednowartościowe składniki jonowe i mniejsze składniki organiczne.

Poważne ekologiczne problemy związane są z zagospodarowaniem ścieków powstających w operacjach uzdatniania wody przy użyciu jonitów, kiedy to roztwory regeneracyjne niosą stężony ładunek soli usuniętych z wody w połączeniu z nadmiarem czynnika regeneracyjnego. Szczególnie uciążliwe są odpady po operacjach zmiękczenia wody zarówno konwencjonalną metodą wapienno-sodową, jak też metodą jonitową.

Zastosowanie membran osmotycznych o średniej zdolności eliminacji chlorku sodowego (ok. 50÷80%) okazało się skuteczne w celu prawie całkowitego odseparowania siarczanów, chlorków i węglanów wapnia i magnezu z wody, z równoczesnym oddzieleniem od nich cząstek zawieszonych.

5.6.1.3. Oczyszczanie i recyrkulacja składników ścieków celulozowo-papierniczych.

Jak wiadomo, ścieki przemysłu celulozowo-papierniczego są jednymi z najuciążliwszych dla odbiorników wód powierzchniowych. Ich biodegradacja jest utrudniona ze względu na wielkocząsteczkowy charakter celulozy.

Równolegle występują problemy zanieczyszczenia odbiorników, utraty wody z obiegów technologicznych i utraty resztek produktów organicznych i nieorganicznych.

Możliwe są tu dwa warianty prowadzenia procesu ultrafiltracyjnego dla oczyszczania ścieków połączonego z odnową wody i odzyskiwaniem cennych składników, a mianowicie proces skojarzony z technologią wytwarzania oraz proces leżący poza wła-

ściwą technologią wytwarzania konkretnego produktu. Wariant pierwszy jest znacznie korzystniejszy technologicznie i operacyjnie, pozwalając uchwycić poszczególne ścieki i stanowiąc integralną część technologii, powinien być rozwiązaniem preferowanym.

Teza ta staje się jeszcze zasadna po uświadomieniu sobie, że w dużych kombinatach celulozowo-papierniczych ma się do czynienia z wielokierunkową produkcją: masy celulozowej, papieru, włókien celulozowych, folii celulozowych i produktów pochodnych, że występują tu operacje płukania i wybielania półproduktów, z których pochodzą takie składniki ściekowe jak: alkaliczna celuloza siarczanowa, kwaśne siarczyny, siarczyny, składniki kąpieli bielących jak: podchloryny, chlor, dwutlenki, kwasy i zasady, a dalej woda z korowarek, kondensaty i emulsje.

* Pełny wykaz obejmuje ok. 20 do 30 typów ścieków, które kwalifikują się do przeróbki membranowej, a więc łączne ich ujmowanie i odwadnianie, chociaż możliwe, dałoby bardzo niejednorodną pozostałość po odwodnieniu, przekreślając możliwość recykulacji cennych składników w warunkach ekonomicznie uzasadnionych.

Przy indywidualnym potraktowaniu poszczególnych składników ściekowych (tam gdzie jest to technologicznie możliwe), tak organicznych, jak też nieorganicznych, można w wyniku procesów ultrafiltracyjnych odzyskać ok. 90% cennego składnika ściekowego, nawet jeżeli występuje on w roztworze w małych stężeniach między 0,2 a 1,0%.

Przy charakterystycznym dla ścieków wysokim BZT₅ i znanym koszcie biodegradowalnego usuwania BZT, atrakcyjność ultrafiltracyjnego zateżenia substancji organicznej, nawet przy założeniu jej dalszego unieszkodliwiania, jest oczywista.

Trzeba tu dodać, że oprócz BZT ważnym ekologicznie zagadnieniem jest wychwylenie ze ścieków takich składników jak substancje barwne, resztki ligninowe, fosforany, azotany i inne składniki jonowe, które powinny być neutralizowane w stopniu znacznie większym, niż to się dziś praktykuje. Przy założeniu zateżenia składników ściekowych w celu ich dalszego unieszkodliwiania wszystkie te komponenty mogą być zatrzymane łącznie z resztkami celulozowymi.

Wreszcie woda odnawiana w procesie ultrafiltracji charakteryzuje się bardzo wysokimi walorami użytkowymi, jest bezbarwna, ma bardzo małą zawartość substancji rozpuszczonych, całkowicie brak w niej substancji zawieszonych. Jeżeli zestawia się to z wodochłonnością technologii celulozowo-papierniczych, często występującymi lokalnymi deficytami w zaopatrzeniu w wodę przemysłową i kosztami uzdatniania tej wody przed jej doprowadzeniem do technologii, to aspekt odnowy wody może wysunąć się na pierwsze miejsce przed odzyskiwaniem i neutralizacją substancji rozpuszczonych.

Ze względu na szczególnie uciążliwy charakter substancji rozpuszczonych oraz liczącą się objętość traconej w technologii wody główne zainteresowanie zastosowaniem procesów ultrafiltracyjnych dotyczy:

- wód płucznych z produkcji miazgi celulozowej,
- ścieków z operacji wybielania,
- kondensatu z wyparek zawierającego składniki lotne, takie jak kwas octowy,
- ścieków z odbarwiania makulatury papierniczej,
- ścieków z procesu barwienia papieru.

Mimo różnic, jakie występują w poszczególnych metodach technologii papierni-

5.6.1.4. Różne składniki ściekowe usuwane przez ultrafiltrację. Znane techniki usuwania z wód pitnych, zwłaszcza z ujęć powierzchniowych takich zanieczyszczeń, jak barwa, mętność, patogenne bakterie i wirusy, posmaki i zapachy, mają szereg równie znanych niedoskonałości, wiążących się głównie z niezadowalającymi i nieprecyzyjnymi efektami procesu koagulacji, stosowanego do usuwania większości z wymienionych czynników.

Różne opisane już i inne rozwiązania membranowe są w stanie rozwiązać wymienione problemy w operacji jedno- lub wielostadialnej.

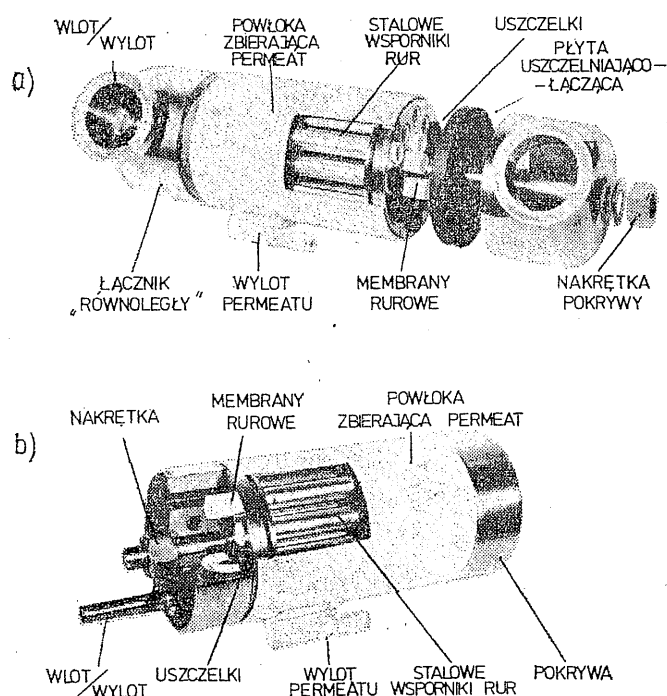
Bardzo zbliżony problem stanowi głębokie uzdatnianie wody po wielostadialnych procesach mechanicznego i biologicznego oczyszczania ścieków, tak aby doprowadzić do pełnej odnowy wody, realizując ideę zamkniętego obiegu nie tylko dla wód przemysłowych, ale również dla wody pitnej.

I tu zastosowanie acetylocelulozowych membran odsalających dało redukcję zawartości cząstek jonowych do 80÷90% i całkowite wyeliminowanie bakterii coli. Gorzej co prawda przedstawia się eliminacja azotanów, ale i ona mieści się w granicach dopuszczalnych wskaźników zanieczyszczeń.

Szeroki zakres zastosowań procesów membranowych wiąże się z rozwojem przemysłu spożywczego, gdzie zarówno interesujące są procesy zateżnienia, jak też demineralizacji i separacji. Z punktu widzenia ochrony zasobów naturalnych szereg technologii spożywczych niesie faktyczne lub potencjalne zagrożenie, a zastosowanie procesów membranowych, poza korzyściami samych technologii spożywczych, daje pozytywne efekty ekologiczne.

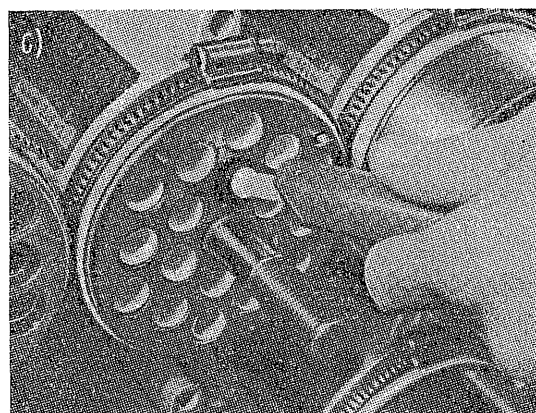
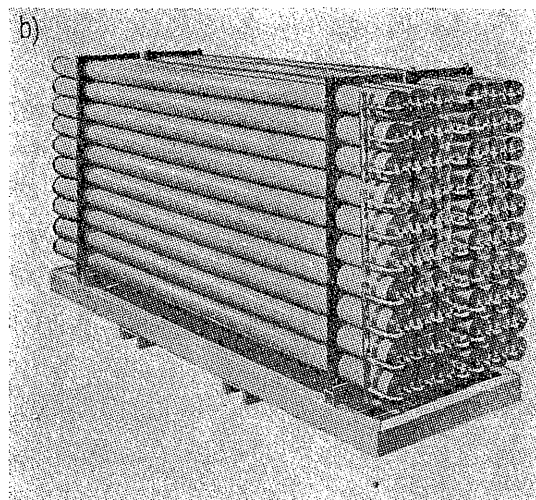
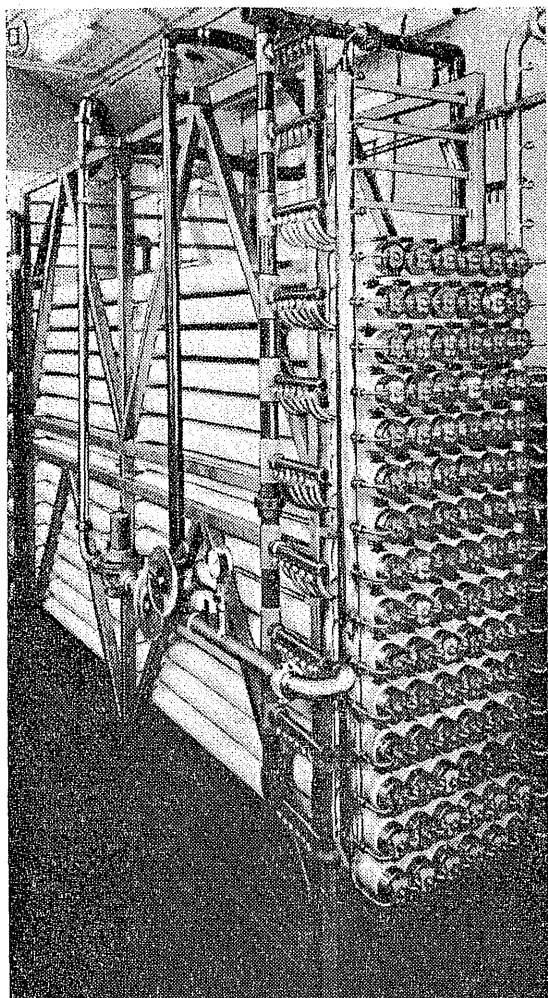
Szczególnie istotny jest problem odnowy wody ze ścieków bogatych w różnorodne składniki organiczne i mineralne. Mają tu zastosowanie różne warianty zaprezentowanych rozwiązań operacji membranowych.

Szczególny postęp w zastosowaniu systemu rurowego do celów ultrafiltracji i odwróconej osmozy służących odnowie wody, oczyszczeniu ścieków i uszlachetnieniu



Rys. 5-25. Moduły wielorurkowe do ultrafiltracji o głowicach łączących układ rur równoległe (a) oraz do odwróconej osmozy o głowicach łączących rury w układ szeregowy (b). System PCI

oraz recyrkulacji produktów przemysłu spożywczego odnotowała firma Paterson Candy International Ltd. (PCI). Moduły wielorurowe (18 rur) do celów ultrafiltracji (rys. 5–25a) mają głowice łączące rury w układ równoległy, natomiast identyczne



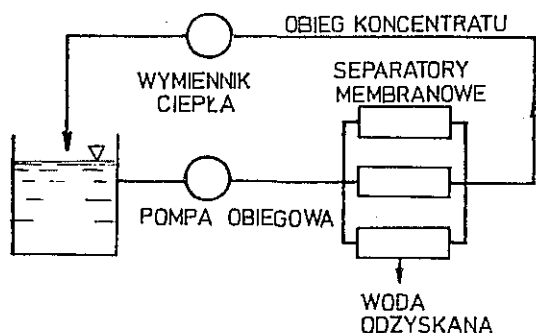
Rys. 5–26. Baterie wielorurowych modułów stanowiące człon lub stopień instalacji do odwróconej osmozy lub ultrafiltracji. System PCI: a), b) baterie modułów, c) moduł rurowy

moduły do odwróconej osmozy (rys. 5–25b) zamknięte są głowicami łączącymi układ rur w obieg szeregowy.

Moduł ultrafiltracyjny pozwala na osiągnięcie do 40 dm³ permeatu na min, a więc ok. 0,7 m²/min przy ciśnieniu roboczym do 10 kg/cm². Moduł do odwróconej osmozy ma graniczną wydajność dwukrotnie niższą przy ciśnieniu roboczym dochodzącym do 80 kg/cm².

Wielorurowe moduły obu typów są łączone w baterie mogące stanowić człony lub stopnie dużych stacji odnowy wody lub oczyszczania ścieków. Baterię modułów firmy PCI przedstawia rys. 5–26.

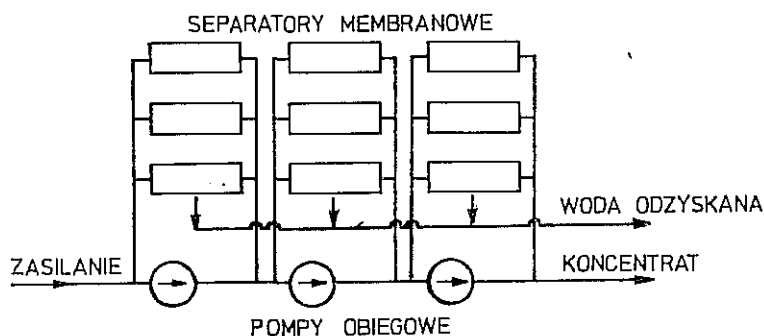
Z licznych możliwych wariantów współdziałania baterii modułów w systemach ultrafiltracyjnych można zaprezentować trzy rozwiązania. Pierwsze przedstawia układ jednostopniowy — obiegowy, którego schemat przedstawiono na rys. 5–27, stosowany przy stosunkowo małych objętościach uzdatnianych ścieków.



Rys. 5-27. Jednostopniowy obiegowy układ baterii modułów w systemach ultrafiltracyjnych

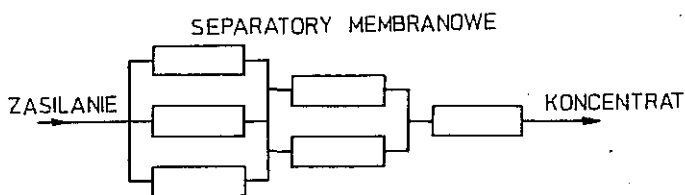
Roztwór ze zbiornika obiegowego pompowany jest do układu równoległych baterii modułów wielorurowych, z których odbiera się permeat stanowiący odnowioną wodę, a koncentrat zawraca do zbiornika recyrkulacyjnego, ewentualnie uzupełnianego w sposób ciągły lub okresowy roztworem pierwotnym.

Jeżeli ma się do czynienia z większymi objętościami ścieków przeznaczonych do odnowy, a charakter zanieczyszczeń nie rokuje zadowalającego ich usunięcia w warunkach jednokrotnego przepływu przez rury ultrafiltracyjne, konieczne jest zastosowanie drugiego wariantu, przedstawionego schematycznie na rys. 5-28. Roztwór



Rys. 5-28. Wielostopniowy równoległo-szeregowy układ baterii modułów ultrafiltracyjnych

uzdatniany pompowany jest do układu złożonego z kilku równoległych stopni, z których każdy zawiera kilka baterii wielomodulowych pracujących w układzie obiegowym z ciągłym filtrowaniem permeatu, zasilaniem nowymi porcjami roztworu wyjściowego i odprowadzaniem koncentratu o pożądanym stężeniu i składzie.



Rys. 5-29. Wielostopniowy kaskadowo malejący układ baterii modułów ultrafiltracyjnych

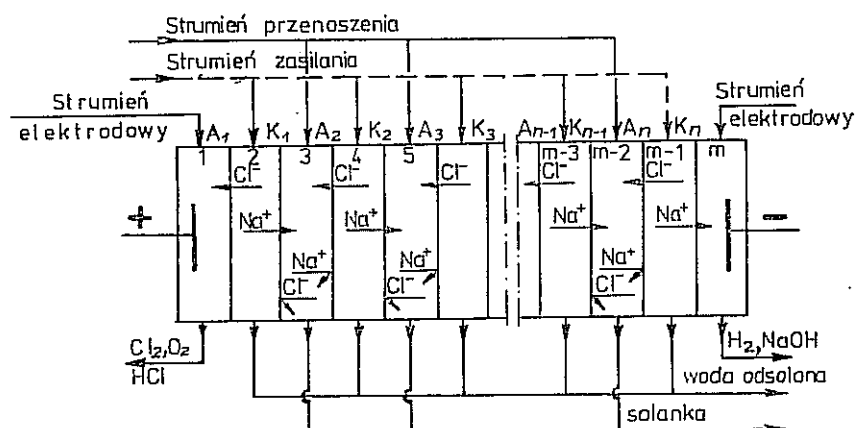
Wreszcie podobne efekty ultrafiltracyjne można osiągnąć w kaskadowo zmniejszającym się układzie wielostopniowym przedstawionym na rys. 5-29. Układ ten łączy cechy przepływu równoległego i szeregowego pozwalając uniknąć recyrkulacji koncentratu, jest więc układem całkowicie ciągłym — przepływowym.

5.6.2. Procesy elektromembranowe

Z omówionej już zasady elektrodializy (por. rozdz. 5.5.2) wynikają wszelkie konsekwencje związane z możliwościami aplikacyjnymi tego procesu.

W przypadku elektrodializy badania związane z odsalaniem wód dołowych i wody morskiej w jeszcze większym stopniu niż dla odwróconej osmozy zadecydowały o rozwoju tej techniki i choćby z tego względu elektrodializę konwencjonalną należy zaprezentować przede wszystkim na tym właśnie przykładzie.

5.6.2.1. Elektrodialityczne odsalanie wody. Rysunek 5-30 przedstawia schemat elektrodializera wielokomorowego. Przy zasilaniu wszystkich komór następuje równoczesny przepływ kationów w kierunku katody i anionów w kierunku anody. Jeżeli



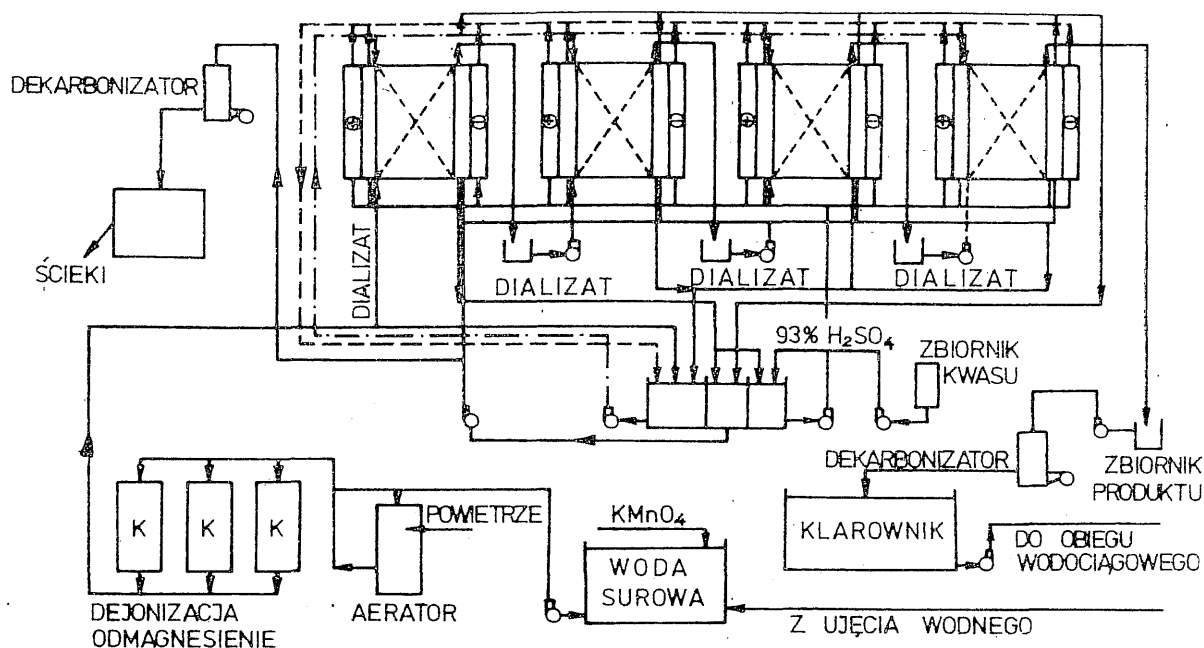
Rys. 5-30. Elektrodializa wielokomorowa w systemie naprzemiennych membran kationo- i anionowymiennych służąca do odsalania wody

kationy napotykać na swej drodze membranę kationowymienną, a aniony membranę anionowymienną, to zostają przez te membrany przenoszone, gdyż są przeciwjonami polijonów odpowiednich membran. Przedział, z którego taki transport się odbywa, jest komorą odsalania. W sąsiednim przedziale kationy napotykać na drodze do katody membranę anionowymienną, a aniony na drodze do anody membranę kationowymienną. W obu przypadkach membrany nie powinny tych współjonów przenosić. Przedział, w którym jony zostają zatrzymane, jest komorą zateżnienia.

Prace nad elektrodialitycznym odsalaniem wód dołowych były już dawno zaawansowane w końcu lat pięćdziesiątych, czego przykładem może być instalacja pilotowa składająca się z czterech stopni po 200 par membran każdy, produkująca wodę zdeminieralizowaną do poziomu 1 g/dm³ z wód dołowych o zasoleniu 4 g/dm³ pochodzących z kopalni złota w Afryce Południowej. Wydajność instalacji ok. 110 m³/d.

Przykładem zasilania miejskich zakładów wodociągowych wodą z ujęć podziemnych o zasoleniu 1,5 do 2 g/dm³ może być instalacja firmy Asahi Chem. Ind. (rys. 5-31) pracująca w Webster (USA).

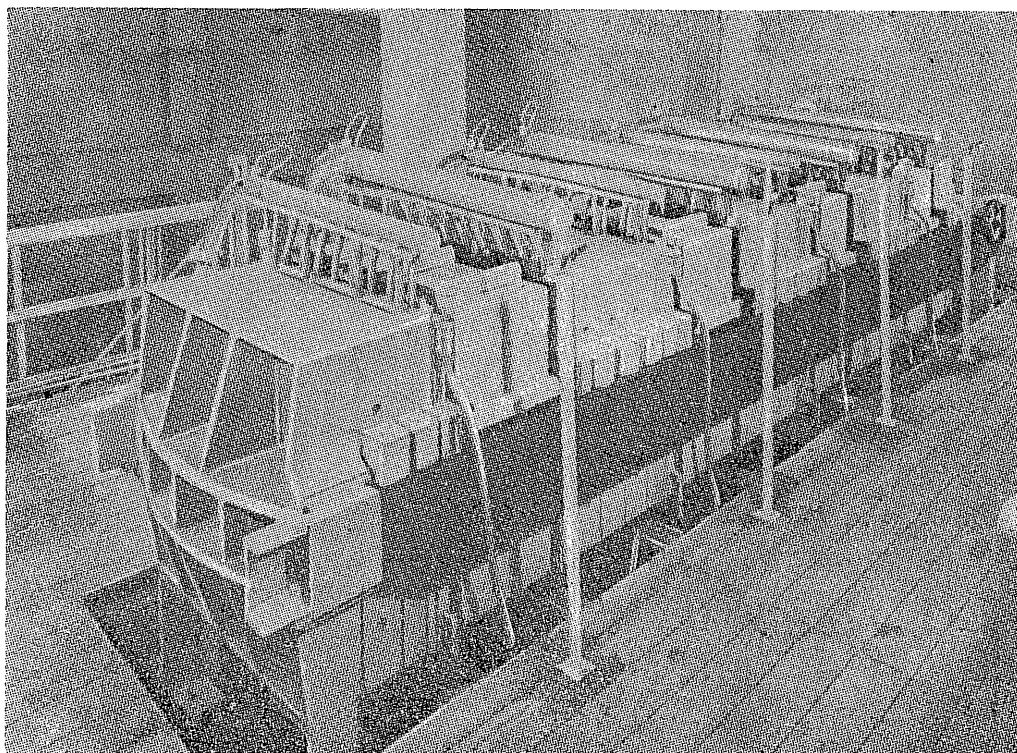
Instalacja składa się również z 4 stopni po 220 par membran każdy. Wydatek dobowy ok. 950 m³ przy redukcji zasolenia do poziomu 350 mg/dm³. Lokalnie ujmowana



Rys. 5-31. Instalacja elektrodialityczna do odsalania wód słonawych zaopatrujących gospodarkę komunalną Webster (USA). System Asahi Chem. Ind.

woda zawiera podwyższone ilości magnezu i musi być uzdatniana przez połączenie napowietrzania z dejonizacją.

Ta sama firma wybudowała na wyspie Oshima instalację o wydatku 1000 m³/d odsalającą wodę z ok. 3 g/dm³ do 0,5 g/dm³. Czterostopniowy elektrodializer tej instalacji przedstawiono na rys. 5-32.



Rys. 5-32. Instalacja elektrodialityczna (czterostopniowa) w ciągu odsalania wód słonawych na wyspie Oshima (Japonia). System Asahi Chem. Ind.

5.6.2.2. Elektrodialityczne zateżenie elektrolitów. Proces elektrodialitycznego zateżania elektrolitów, który powinien w przyszłości zastąpić przynajmniej częściowo procesy wyparne i jonowymienne, gdyż odznacza się o wiele niższym teoretycznym zapotrzebowaniem energii, jest w istocie bardzo zbliżony do elektrodialitycznego odsalania wody, ale szereg czynników komplikujących układ wymaga wprowadzenia istotnych zmian zarówno w właściwościach materiału membranowego, jak też w konstrukcji urządzeń.

Badania na dużą skalę zostały podjęte w Japonii w celu osiągnięcia taniej i wysoce efektywnej metody produkcji chlorku sodowego z wody morskiej. Tak więc rozumie się, że materiał membranowy stosowany w tym procesie musi mieć selektywne właściwości pozwalające na przenikanie do koncentratu jedynie jednowartościowych jonów sodowych i chlorkowych z eliminacją dwuwartościowych jonów wapniowych i siarczanowych. Aby osiągnąć wysoki poziom zateżania, należy stosować również membrany o znikomej przepuszczalności wody.

Ze względu na znaczne przenoszenie jonów, niskie współczynniki dyfuzji i niski elektroosmotyczny transport wody, najkorzystniejsze są membrany grube o dużej zawartości jonoczynnych centrów aktywnych i małej zawartości wody. Natomiast z punktu widzenia przewodnictwa elektrycznego, decydującego o ekonomice procesu, membrany powinny być możliwie najcieńsze i dobrze uwodnione. Ponieważ występują tu dwie grupy przeciwstawnych cech, wobec tego przy wyborze membran technicznych należy znaleźć uzasadniony kompromis.

Z dwóch możliwości otrzymania membran selektywnych w stosunku do jonów jednowartościowych — syntezy membrany homogennej z odpowiedniego selektywnego materiału polimerycznego lub powlekania standardowych membran jonowymiennych warstwą polimeru przepuszczalnego jedynie dla jonów jednowartościowych — wybrano tę drugą technikę zarówno jako technicznie prostszą i tańszą, jak też jako dającą membrany o niższej oporności elektrycznej.

Przy zachowaniu zasadniczej idei procesu elektrodializy również w wariacie zateżania chlorku sodowego z wody morskiej zastosowano szereg nieodzownych zmian konstrukcyjnych.

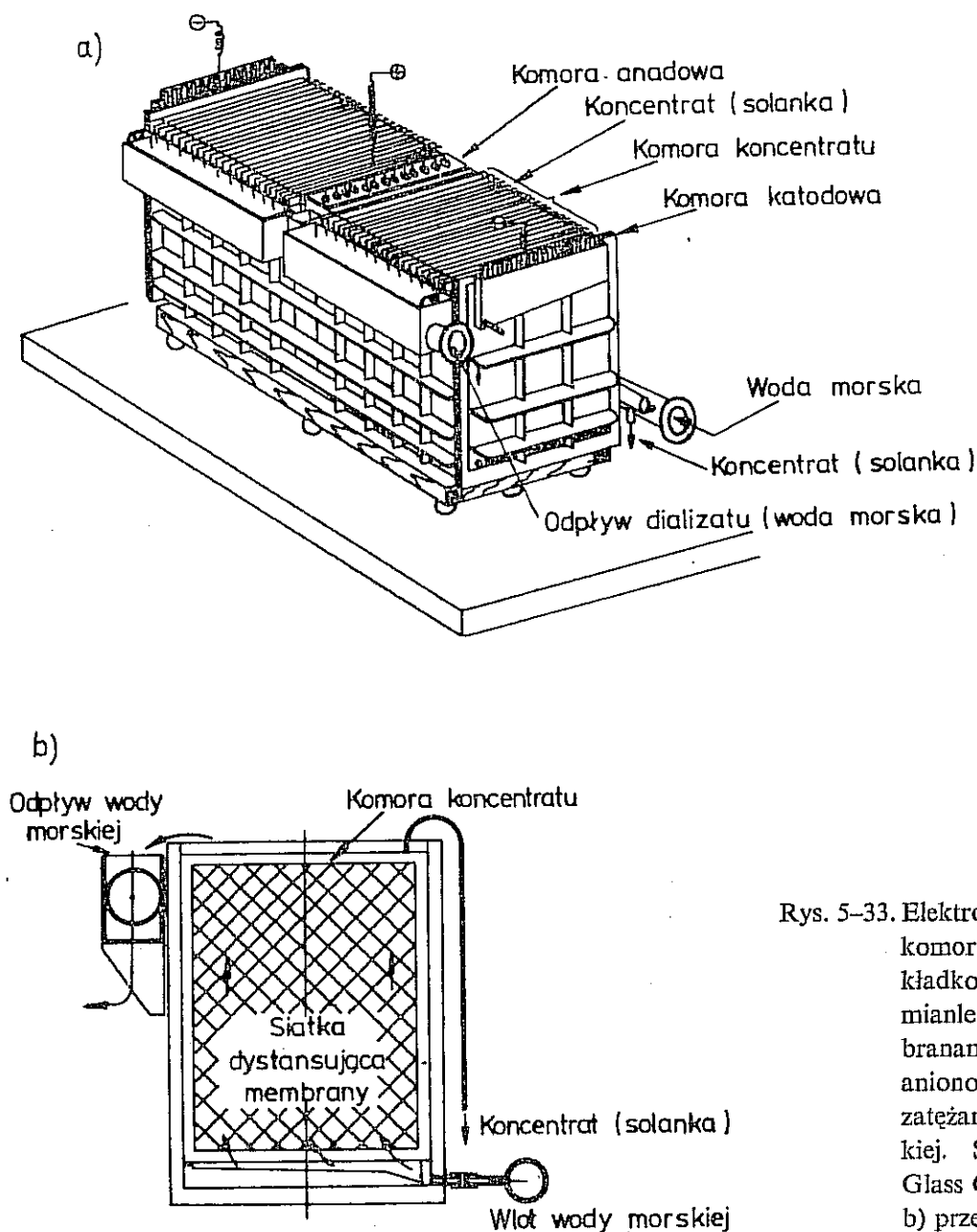
Przede wszystkim nie prowadzi się żadnego zasilania przedziałów koncentratu, gdyż obniżałoby to efekt zateżania i wprowadzało jonowe składniki wielowartościowe. W większości instalacji nie stosuje się recyrkulacji w obiegu solanki, a wyjątek stanowią te przypadki, gdy recyrkulacja jest konieczna ze względu na powstawanie osadów i kamienia membranowego oraz gromadzenia się osmotycznie przenoszanej wody.

Jednostki pełnotechniczne składają się z tysięcy par membran o standardowych wymiarach 1×1 m lub 1×2 m, które tworzą dwa różne typy jednostek elektrodialitycznych.

Pierwszy typ konstrukcyjnie nie różni się od elektrodializerów o konstrukcji pras filtracyjnych stosowanych do odsalania wody. Membrany dystansowane przez separatory siatkowe oddalone są od siebie o ok. 1 mm.

Typ drugi składa się z setek (do ponad tysiąca) samodzielnych przedziałów koncentratu utworzonych przez połączoną parę membran kationo- i anionoczynnych

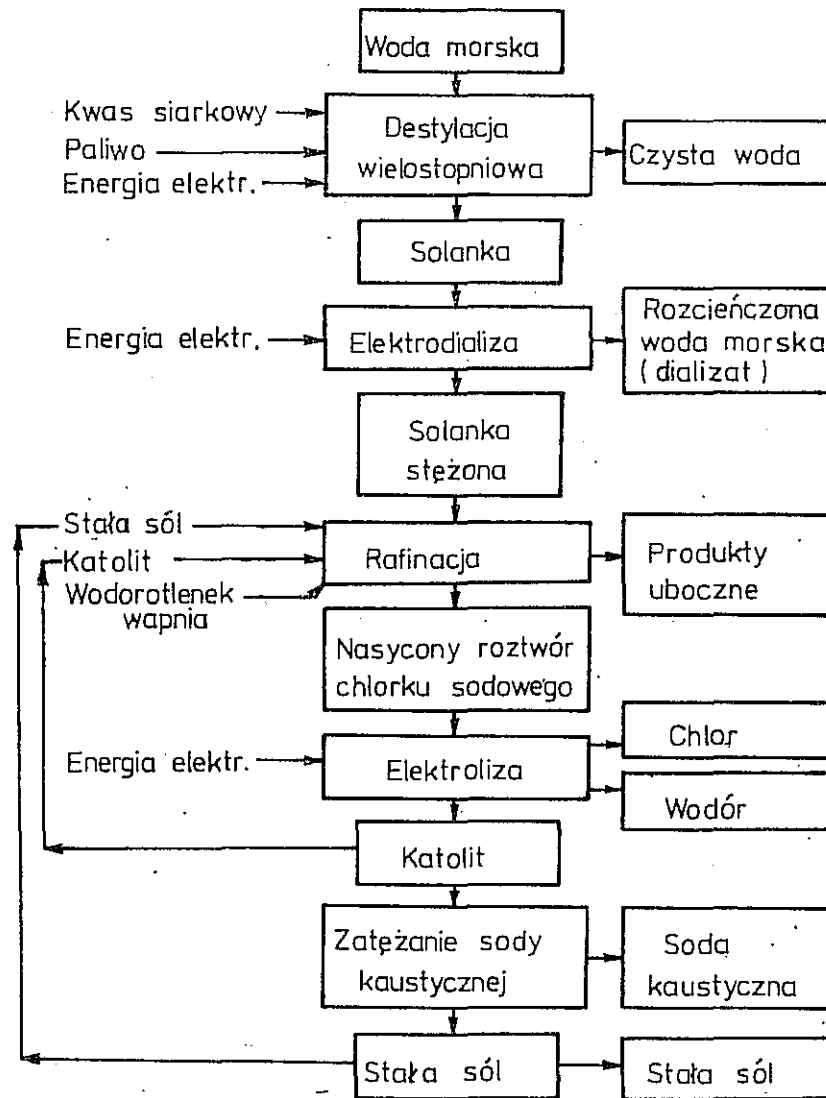
umieszczonych we wspólnym prostokątnym pojemniku (rys. 5-33) i oddzielanych separatorami siatkowymi. Zateżona solanka przelewa się górną z komór zateżania. Woda morska znajduje się w stałym obiegu w pojemniku mieszczącym przeździelę koncentracji i stanowi zasilanie układu w chlorek sodowy.



Rys. 5-33. Elektrodializer wielokomorowy bezprzekładkowy z naprzemianległymi membranami kationo- i anionoczynnymi, do zateżania wody morskiej. System Asahi Glass Co.: a) widok, b) przekrój

Schemat elektrodialitycznego zateżania solanki z wody morskiej przedstawiono na rys. 5-34. Instalacja elektrodialityczna firmy Asahi Glass Co. pobiera 2400 m³/h wody morskiej, składa się z 10 000 par membran pracujących przy gęstości prądowej 4 A/dm²; temperatura wody zasilającej 18°C (średnia roczna), opuszczającej instalację 30°C; zateżenie solanki 20÷22% NaCl przy wydajności prądowej 85÷90% i nakładach energetycznych 250÷300 kWh/1000 kg NaCl. Wydajność instalacji 100 tys. ton soli na rok.

Stężenie solanki odpowiada w przybliżeniu stężeniu uzyskiwanemu w Japonii na drodze odparowania słonecznego, przy czym ten ostatni proces jest systematycznie zaburzany przez opady atmosferyczne. W obu przypadkach do stanu stałego doprowadza się sól przez odparowanie termiczne.



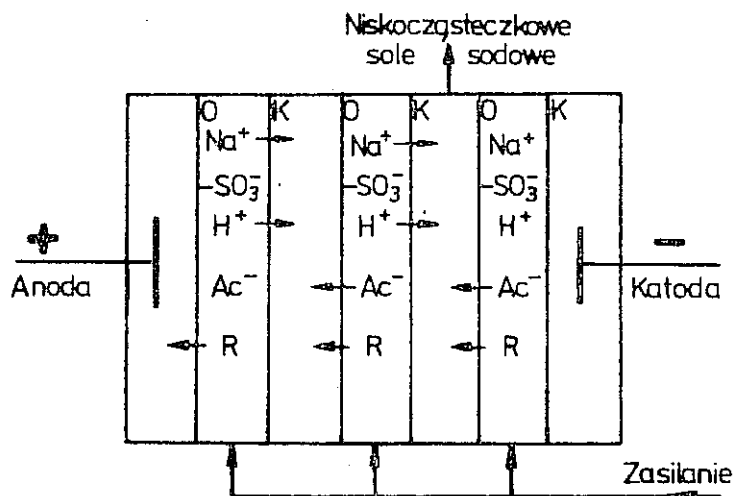
Rys. 5-34. Schemat blokowy instalacji do elektrodializacyjnego zateżnienia solanki z wody morskiej. System Asahi Glass Co.

Opisana elektromembranowa metoda koncentracji solanki tylko pozornie nie ma związku z ochroną środowiska naturalnego. Dzisiejszy brak większego zainteresowania elektrodializacyjnym odsalaniem wód dołowych pochodzi stąd, że sama odnowa wody nie jest jeszcze ofertą dostatecznie atrakcyjną gospodarczo i ekonomicznie, gdyż nie rozwiązuje problemu składników mineralnych, które w stanie nie rozdzielonym nie przedstawiają żadnej wartości i stanowią w dalszym ciągu uciążliwy balast ekologiczny.

Gdyby w warunkach odsalania wód dołowych udało się rozdzielić składniki mineralne, odzyskując chlorek sodowy i unieszkodliwiając głównie siarczan wapniowy, mogłoby to ponownie zrewolucjonizować wzajemne stosunki preferencji między poszczególnymi technikami membranowymi, tworząc z metod elektromembranowych poważny element konkurencji dla membranowych procesów ciśnieniowych stosowanych w odsalaniu wody.

Alternatywą opisanego układu czteromembranowego jest naprzemienny układ membran kationoczynnych i obojętnych zasilany do co drugiej komory. Jak widać na schemacie procesu przedstawionym na rys. 5-36, kationy będą selektywnie prze-

Rys. 5-36. Oczyszczanie ścieków celulozowo-papierniczych w elektrodializerze wielokomorowym w systemie naprzemiennych membran kationowych i obojętnych

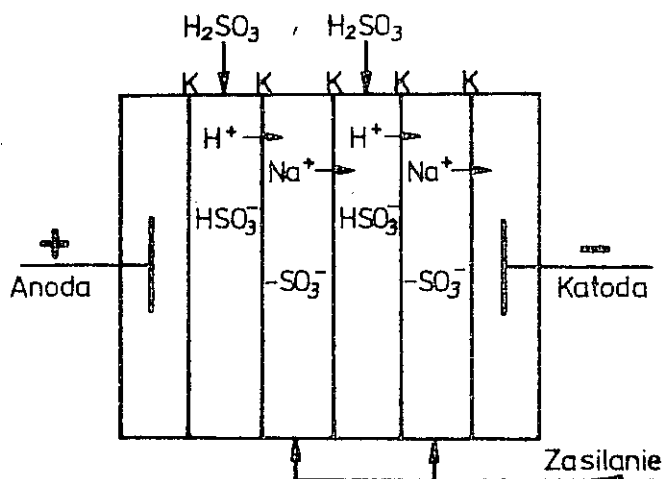


noszone przez membranę kationowymienną, a aniony poza resztkami kwasu lignosulfonowego będą przedostawały się przez membranę obojętną. Następuje co prawda oddzielenie mineralnych chemikaliów, ale ich recyrkulacja jest praktycznie niemożliwa ze względu na zanieczyszczenia niskocząsteczkowymi składnikami organicznymi. Tak więc jedyny walor tej metody, podobnie zresztą jak konwencjonalnego układu elektrodializy, leży w możliwości usunięcia ze ścieków i zawrócenia do obiegu substancji lignitowych.

Interesującą koncepcję przedstawia metoda stosująca do odzyskiwania składników mineralnych z ługów posulfitowych układ samych membran kationoczynnych, przedstawiony na rys. 5-37.

Przy zasilaniu co drugiej komory roztworem odpadowym i przeciwnym zasilaniu sąsiednich komór roztworem kwasu siarkawego uzyskuje się podwójną wymianę kationów przez barierę membranową, otrzymując w komorach zasilanych kwasem kwaśny siarczyn sodowy, a w komorach zasilanych ługami posulfitowymi kwas lignosulfonowy.

Rys. 5-37. Odzyskiwanie składników mineralnych z ługów posulfitowych w technologii papierniczej przy zastosowaniu elektrodializy w układzie membran kationowych



Trzy przedstawione przykłady potencjalnego zagospodarowania ścieków przemysłu celulozowo-papierniczego za pomocą procesów elektromembranowych nie wyczerpują licznych dalszych możliwości, jakie w tym zakresie istnieją. Niektóre z nich zostały już nawet zaproponowane i obejmują zarówno wariant elektrodializy konwencjonalnej, jak też różnych prezentowanych już i nie prezentowanych układów membran pracujących również w systemach elektroważności i elektrosorpcji. Jeżeli zrezygnowano z wchodzenia w dalsze szczegóły, to przede wszystkim dlatego, że zaprezentowane już rozwiązania nie doczekały się dotąd szerszych realizacji przemysłowych.

Głównym powodem powolnego wprowadzenia technik elektromembranowych jest skromny udział odzyskiwanych surowców w ogólnym bilansie używanych chemikaliów i brak dopracowanych metod utylizacji stałej masy organicznej, pozostającej po procesie. Badania dotyczące tego ostatniego zagadnienia powinny wkrótce zmienić wskaźniki ekonomiczne decydujące o wdrożeniach. Element ochrony środowiska naturalnego jest w każdym razie niepodważalny.

5.6.3. Procesy membranowe skojarzone

Omówione operacje membranowe charakteryzują się, jak podkreślano, optimum przebiegu procesu, a więc ich efektywność techniczna i ekonomiczna nie rośnie liniowo ze wzrostem skali instalacji, który jest dodatkowo ograniczany rozmiarami produkowanych standardowych membran. Stąd zarówno odwrócona osmoza, jak elektrodializa czy piezodializa realizowane są w układach wielostopniowych, w których powielana jednostka podstawowa łączona jest w najróżniejsze układy szeregowe, równoległe i kombinowane.

Jeżeli porówna się znane metody odsalania wody, to stwierdzi się, że dla metod destylacyjnych, w których odsalanie wody odbywa się przez jej odparowanie, istotna będzie początkowa temperatura odsalanej wody, a zupełnie obojętna zawartość w niej soli, ważne będą straty cieplne na przewodzenie i promieniowanie, stąd rosnąca efektywność procesu ze wzrostem instalacji.

Dla metod kriogenicznych, na odmiannę, korzystna jest jak najniższa temperatura wyjściowa wody, a wpływ rozmiarów jej zasolenia, aczkolwiek istnieje, jest drugoplanowy.

Wreszcie dla opisanych metod membranowych podstawowym wskaźnikiem efektywności jest właśnie stężenie soli w wodzie uzdatnianej, przy czym w przypadku elektrodializy w stopniu jeszcze większym niż przy odwróconej osmozie lub piezodializie.

Stan ten nasuwa oczywisty wniosek konieczności pracy w warunkach optymalnych, a takie można osiągnąć przez odpowiednie kojarzenie poszczególnych operacji w kompleksowe ciągi technologiczne. Obecny stan rosnącego deficytu energetycznego jeszcze bardziej nakazuje postępowanie tego typu, praktycznie nigdzie nie realizowane. Podstawową przyczyną tej sytuacji jest chyba interdyscyplinarność opisanych metod, zbiegają się tu bowiem zagadnienia mechaniczne, inżynierii procesowej i chemiczne

w różnym stopniu nasilone w poszczególnych metodach, które opanowane są przez wąsko specjalizujących się fachowców poszczególnych dziedzin preferujących swoje metody.

Zresztą nie tylko względy gospodarcze i ekonomiczne nie pozwalają na tego rodzaju partykularyzm. Przemawiają przeciw niemu również względy techniczne. Przejrzystym przykładem może być koncepcja zagospodarowania wód słonawych.

Jeżeli przyjąć, że wody o zasoleniu ok. 5 g/dm^3 można wstępnie odsolić w operacji elektrodializy, to proces będzie względnie prawidłowo przebiegał do dolnej granicy ok. 1 g soli/dm^3 . Poniżej tego stężenia wystąpią silne zjawiska nagrzewania się pakietu membran związane ze spadkiem przewodnictwa i wzrostem oporności w komorach dializatu. Górną granicę opłacalności procesu można orientacyjnie przyjąć za $10 \div 15 \text{ g/dm}^3$ soli, a więc 2–3-krotne zatężenie solanki.

Oczywiście można by proces prowadzić w obu kierunkach dalej, ale przy niewspółmiernych do korzyści nakładach inwestycyjnych i operacyjnych. Natomiast osiągnięte stężenie dializatu i koncentratu nie są zadowalające ani z punktu widzenia użycia dializatu jako wody zdemineralizowanej nadającej się do celów konsumpcyjnych, ani koncentratu do prostego wydzielenia z niego soli.

Proces elektrodializy powinien być jednak w tym przypadku prowadzony, lecz w warunkach optymalnych. Dializat, jeżeli jego zasolenie jest nadal zbyt duże, może być dalej demineralizowany przy zastosowaniu wymiany jonowej.

Tu konieczne jest takie techniczne i ekonomiczne optymalizowanie procesu, aby górna granica operacji jonowymiennej znalazła się we wspólnym obszarze stężeń z dolną granicą operacji elektrodializy.

Jeżeli chodzi o koncentrat z elektrodializy, to gdy celem odsalania jest jedynie odnowa wody, a lokalny bilans zrzutu ścieków zmineralizowanych znajduje się poniżej dopuszczalnych norm, koncentrat może być bezpośrednio lub pośrednio odprowadzany do odbiorników wód powierzchniowych. Sytuacja taka występuje już jednak w praktyce niesłychanie rzadko. Dlatego koncentrat musi być poddawany dalszemu zatężaniu.

Teraz następuje moment kolejnej analizy ekonomicznej, która musi wskazać technikę najbardziej predestynowaną do wprowadzenia. Jeżeli będzie nią na przykład odwrócona osmoza, możliwe stanie się dalsze odzyskanie wody odsolonej i odpowiednie zatężenie solanki do opłacalnych granic, które przy wyjątkowo dobrze opanowanym procesie mogą równać się znów 2–3-krotnemu zatężaniu.

Następnie to samo postępowanie prowadzi się, rozważając zastosowanie jako trzeciego etapu membranowego — piezodializy.

Z operacji membranowych uzyska się pokaźne ilości wody odsolonej, jednak stężenie solanki będzie wciąż bardzo dalekie od stanu nasycenia czy wydzielenia soli.

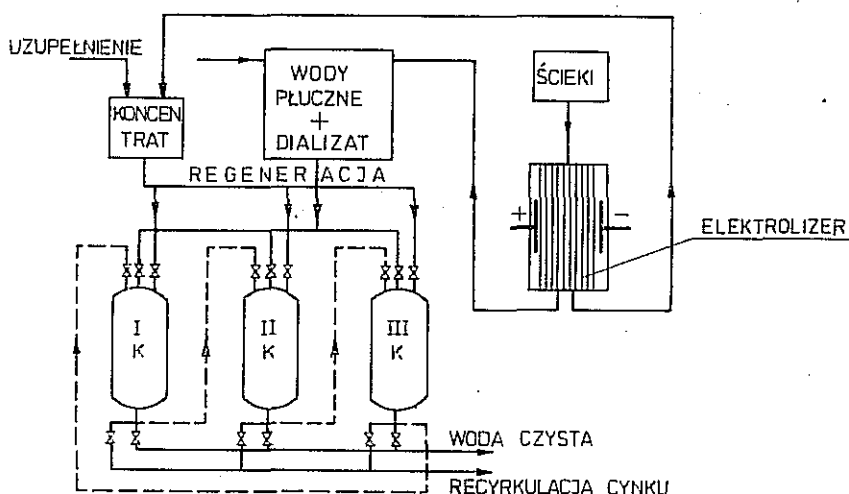
Zachodzi więc potrzeba kolejnego etapu kojarzenia z operacjami wyparnymi, zagospodarowania solanki na drodze chemicznej względnie zawrócenia jej do wyrobisk kopalnianych lub w warunkach nadbrzeżnych do morza.

Innym, może jeszcze bardziej komunikatywnym przykładem udanego kojarzenia nowoczesnych technik angażujących materiały polimeryczne jest wspomniana w p. 4.6.4 metoda odzyskiwania cynku ze ścieków zakładów włókien wiskozowych.

Powstające w produkcji objętości wód płucznych zawierających $0,1 \div 0,3 \text{ g/dm}^3 \text{ ZnSO}_4$ są ponad dziesięciokrotnie większe od objętości nadmiarów kąpielii plastyfikacyjnej noszącej ładunek ok. $15 \text{ g/dm}^3 \text{ ZnSO}_4$. Oba te ścieki zawierają równocześnie odpowiednie ilości kwasu siarkowego i siarczanu sodu, a obok nich w technologii jako pierwszy roztwór przedzalnicy stosowana jest tzw. kąpiel koagulacyjna o zawartości ok. $80 \text{ g/dm}^3 \text{ ZnSO}_4$.

Praktykowane dotychczas łączenie wód płucznych z nadmiarową kąpielą plastyfikacyjną dla wspólnej sorpcji na złożach kationitów powoduje konieczność pięciokrotnego zwiększenia objętości kolumn jonowymiennych, gdyż ponad 80% ładunku ZnSO_4 wprowadzane jest na złożę przez kąpiel plastyfikacyjną.

W koncepcji i technologii opracowanej przez zespół autora ścieki ujmowane są indywidualnie (rys. 5-38). Nadmiarowa kąpiel plastyfikacyjna kierowana jest do elektrodializy w układzie naprzemiennym membran kationo- i anionowymiennych,



Rys. 5-38. Instalacja do recykulacji cynku w produkcji włókien wiskozowych kojarząca wymianę jonową z elektrodializą

w której ulega około trzykrotnemu zateżnieniu, przy czym ponad 90% kwasu siarkowego przechodzi równocześnie do komór koncentratu. Dializat łączy się z wodami płuczными i poddaje się sorpcji kolumnowej w układzie trzech kolumn zawierających silnie kwaśny kationit. Dwie z kolumn pracują w układzie szeregowym, przy czym pierwsza przejmuje główne obciążenie i pracuje nie do punktu przebiccia, lecz do zupełnego wyczerpania pojemności złoża, a od momentu przebiccia wyciek buforowany jest przez drugą z kolumn, która przejmuje funkcję pierwszej po jej całkowitym obsadzeniu. Kolumna trzecia jest w tym czasie regenerowana, a następnie przejmuje zadanie kolumny drugiej.

Całkowicie obsadzona kolumna poddawana jest regeneracji przy użyciu koncentratu z elektrodializy wzbogaconego, jak powiedziano, w kwas siarkowy, korzystnie przesuwający równowagę wymiany jonowej w kierunku desorpcji cynku. W wycieku osiąga się stężenie do $120 \text{ g/dm}^3 \text{ ZnSO}_4$, co pozwala, po modyfikacji składu, na ilościowe zawrócenie cynku do obiegu technologicznego [85].

Osiąga się w tej metodzie następujące korzyści:

- zamknięcie obiegu cynku,
- uzyskiwanie dużych objętości wody technologicznie użytecznej,
- zawrócenie do obiegu przeważającej ilości kwasu siarkowego,
- pięciokrotne zmniejszenie objętości wymienników jonitowych,
- wyeliminowanie strąceniowej neutralizacji cynku i kwasu siarkowego (w metodzie strąceniowej) lub samego kwasu siarkowego (w metodzie jonitowej nie skojarzonej).

Dwa powyższe przykłady, zaczerpnięte z prac własnych, są tylko skromną ilustracją rezerw technicznych i ekonomicznych, jakie kryją się w stosowaniu metod kojarzących różne operacje, zarówno prowadzone tylko technikami stosującymi materiały polimeryczne, jak też wiążących te techniki z innymi znanymi i efektywnymi w innych zakresach istotnych parametrów.

6. SORPCJA I SEPARACJA NA POLIMERACH USIECIOWANYCH

Gdyby konsekwentnie przedstawiać poszczególne grupy polimerów w kolejności zgodnej ze wzrastającą komplikacją w budowie związku wielkocząsteczkowego, to usieciowane polimery służące do procesów sorpcyjnych i separacyjnych powinny być omawiane po polimerach liniowych spełniających funkcje koagulacyjne, a przed wymiennicami jonowymi. Jeżeli zdecydowano się na układ prezentowany w niniejszej monografii, to głównie z dwóch względów. Po pierwsze, zachodzi duży związek między wymiennicami jonowymi i przeważnie jeszcze polielektrolitycznymi polimerami koagulacyjnymi z jednej strony a membranami jonowymiennymi z drugiej oraz związek między membranami osmotycznymi a usieciowanymi kopolimerami spełniającymi funkcje sit molekularnych. Po drugie, liczne syntetyczne sorbenty nie są sorbentami idealnymi, lecz jonito-sorbentami, a więc znajomość wpływu grupy jonoczynnych na właściwości sorpcyjne polimeru będzie bardzo przydatna przy omawianiu działania tych materiałów.

6.1. Pojęcia podstawowe

Już w rozważaniach istoty procesu wymiany jonowej nasuwała się zasadnicza trudność zaliczenia tego zjawiska do procesów adsorpcyjnych lub absorpcyjnych. Jeżeli przez procesy adsorpcyjne rozumie się oddziaływanie ściśle ograniczone do powierzchni fazy stałej, a przez absorpcyjne oddziaływanie fazy stałej w całej jej objętości, to wymiana jonowa nie może być ściśle sklasyfikowana w jednej z omawianych grup zjawisk, mimo że początkowo utożsamiana była z procesami adsorpcyjnymi, co wynikało ze stosowania nieporowatych minerałów, oddziałujących wyłącznie powierzchniowo.

Podobnie przedstawia się sprawa sklasyfikowania procesów sorpcyjnych zachodzących przy udziale polimerów usieciowanych polarnych lub niepolarnych, nie posiadających liczącej się liczby grup jonoczynnych.

Przez analogię do powszechnie stosowanych w technice adsorpcyjnej żeli krzemionkowych, tlenków glinu i węgla aktywowanych, które oddziałują na przyłączane cząstki powierzchniowe, również organiczne sorbenty polimeryczne przyjęto się nazywać adsorbentami.

Na podstawie przytoczonej w rozdziale 4 klasyfikacji *Świętosławskiego*, usieciowane polimery będą dalej nazywane zgodnie z ich budową chemiczną sorbentami ewentualnie przy ograniczonym udziale nie wprowadzonych celowo do polimeru grup jonogennych jonito-sorbentami lub sorbento-jonitami, gdy ilość grup jonoczynnych w polimerze będzie w decydujący sposób przesądzała o typie zachodzącej sorpcji.

Rozgraniczenie między absorpcją a adsorpcją jest więc nieprecyzyjne, gdyż zakwalifikowanie zachodzących zjawisk do jednego z wymienionych rodzajów sorpcji zależy od stopnia rozwinięcia powierzchni — od dostępności dla cząstek substancji rozpuszczonej wewnętrznych fragmentów budowy przestrzennej sorbentu bez konieczności długotrwałej dyfuzji w głąb tej struktury.

Olbrzymią zaletą adsorpcji jest jej selektywność. Oznacza to, że jeden ze składników roztworu jest znacznie silniej wiązany na powierzchni sorbentu niż pozostałe. Ten wybiórczy sposób wychwytywania zależy jest od stopnia rozpuszczalności substancji rozpuszczonej, czyli jej powinowactwa do rozpuszczalnika i od jej powinowactwa do substancji sorbującej.

Rodzaj rozpuszczalnika wchodzącego w skład roztworu ma również istotne znaczenie dla procesu adsorpcji. Sorbenty hydrofobowe adsorbują z rozpuszczalników hydrofilnych, natomiast sorbenty hydrofilne adsorbują z rozpuszczalników hydrofobowych.

Mechanizm procesu sorpcji jest zazwyczaj niejednorodny, a o charakterze procesu decyduje przewaga jednej ze składowych sił decydujących o typie sorpcji. W skrajnie uproszczonym, idealnym przypadku może występować działanie tylko jednego rodzaju sił, a to:

— sorpcja fizyczna, zachodząca w wyniku działania sił *van der Waalsa*, w której sorbowana cząstka nie jest umiejscowiona, lecz znajduje się w sferze oddziaływania fragmentu powierzchni sorbentu; jest to zjawisko najbliższe „czystej” adsorpcji,

— sorpcja chemiczna (chemisorpcja), zachodząca w wyniku działania sił walencyjnych, w której zachodzi związek między cząstką z roztworu a centrami aktywnymi sorbentu; w tym zjawisku dominują procesy absorpcyjne,

— sorpcja jonowa (wymiana jonowa), zachodząca między grupami jonoczynnymi w strukturze sorbento-jonitu a różnoimiennie w stosunku do nich naładowanymi cząstkami — kationami lub anionami; jest to proces adsorpcyjno-absorpcyjny, a przesunięcie w stronę jednego z typów sorpcji zależy, jak już wiadomo, od natury jonitu, natury cząstek sorbowanych i parametrów ruchowych (dyfuzyjnych i kinetycznych) procesu wymiany jonowej,

— sorpcja „sitowa”, zachodząca również na poziomie cząsteczkowym, ale w wyniku rozdziału według mechanizmu zwanego sitem molekularnym, w którym podstawową rolę odgrywa wielkość porów usieciowanego polimeru, pozwalająca na zasadach mechanicznej selekcji zatrzymać cząstki większe, a przepuścić mniejsze.

Praktyka stosowania syntetycznych polimerów usieciowanych jako sorbentów w technice uzdatniania wody i oczyszczania ścieków jest bardzo młoda, stąd obserwuje się znaczne niedobory teorii wyjaśniającej ten proces i pozwalającej na uogólnienia teoretyczne oraz w pełni świadome stosowanie [22].

6.1.1. Opis matematyczny adsorpcji

Ponieważ pierwowzorem zastosowań i ciągle jeszcze dominującym kierunkiem w technologii wody i ścieków jest praca przy użyciu węgla aktywnych, również opis matematyczny zjawisk adsorpcyjnych opracowany dla tego procesu jest adaptowany

do potrzeb sorpcji na usieciowanych polimerach syntetycznych, choć nie jest to opis zbyt zaawansowany, również do potrzeb interpretacyjnych sorpcji na węglach aktywnych.

W opisie tym zastosowano tradycyjne równania empiryczne adsorpcji fizycznej w postaci tzw. izotermy *Freundlicha*, wyrażone wzorem

$$n_a = k c_a^{1/n} \quad [6-1]$$

gdzie: n_a — ilość substancji rozpuszczonej zaadsorbowanej przez jednostkową masę sorbentu,

c_a — stężenie substancji rozpuszczonej pozostającej w roztworze w stanie równowagi,

k i n — stałe.

Często w praktyce stosowana jest też postać logarytmiczna izotermy *Freundlicha*

$$\lg n_a = \lg k + \frac{1}{n} \lg c_a \quad [6-2]$$

zamiast n_a przyjmuje się też często

$$n_a = \frac{c_{a0} - c_a}{M} \quad [6-3]$$

gdzie: c_{a0} — początkowe stężenie adsorbowanej substancji rozpuszczonej,

M — masa sorbentu.

W celu uzyskania precyzyjniejszych wyników można się posłużyć izotermą *Langmuira*, która opiera się na założeniach, że maksimum adsorpcji zależne jest od utworzenia cienkiej warstewki granicznej substancji rozpuszczonej na powierzchni sorbentu, że energia adsorpcji jest stała dla wszystkich miejsc aktywnych i że każda cząsteczka przyłączona zajmuje określone miejsce na powierzchni sorbentu bez tendencji do przemieszczeń „poprzecznych”, ale podlega stałej wymianie z cząsteczkami z roztworu. W stanie równowagi liczba cząstek przyłączanych do powierzchni (w warstwie monomolekularnej) jest równa ilości cząstek, które tę powierzchnię opuszczają.

Równanie izotermy *Langmuira* można napisać w postaci:

$$n_a = \frac{n_{am} b_a c_a}{1 + b_a c_a} \quad [6-4]$$

gdzie: n_{am} — ilość cząstek substancji rozpuszczonej biorąca udział w tworzeniu monomolekularnej warstewki granicznej, na powierzchni sorbentu,

b_a — stała zależna od energii adsorpcji.

Można je też przedstawić w dwóch postaciach równania liniowego:

$$\frac{c_a}{n_a} = \frac{1}{b_a n_{am}} + \frac{c_a}{n_{am}} \quad [6-5]$$

lub

$$\frac{1}{n_a} = \frac{1}{n_{am}} + \frac{1}{b_a n_{am} c_a} \quad [6-6]$$

Szereg spotykanych ścieków zawiera jednak więcej niż jedną substancję rozpuszczoną, którą można sorbować. W takim przypadku niemożliwe jest zastosowanie przedstawionych postaci równania *Freundlicha* lub *Langmuira* i konieczne jest posłużenie się zmodyfikowaną postacią tego ostatniego, uwzględniającą liczbę składników sorbowanych.

Dla dwóch składników substancji rozpuszczonej *A* i *B* otrzyma się równania:

$$n_{aA} = \frac{n_{amA} b_{aA} c_{aA}}{1 + b_{aA} c_{aA} + b_{aB} c_{aB}} \quad [6-7]$$

oraz

$$n_{aB} = \frac{n_{amB} b_{aB} c_{aB}}{1 + b_{aA} c_{aA} + b_{aB} c_{aB}} \quad [6-8]$$

Badania przeprowadzone na węglu aktywnym wykazały, że pojemność sorpcyjna w stosunku do każdego składnika roztworu dwuskładnikowego zmniejszyła się w porównaniu z pojemnością tego samego złoża dla jednego składnika, ale równocześnie stwierdzono, że całkowita pojemność będąca sumą pojemności w stosunku do obu składników okazała się większa niż całkowita pojemność złoża dla jednego z nich.

Najbardziej uniwersalny charakter ma równanie zaproponowane przez *Brunauera*, *Emmetta* i *Tellera* znane pod kryptonimem izotermy BET. Opisuje ono zarówno adsorpcję z roztworów jedno-, jak też wieloskładnikowych i uwzględnia różnice w energii adsorpcji przy różnych grubościach warstewki granicznej. Uproszczona postać izotermy BET jest następująca:

$$n_a = \frac{A_a c_a n_{am}}{(c_{an} - c_a) \left[1 + \frac{(A_a - 1)c_a}{c_{an}} \right]} \quad [6-9]$$

gdzie: c_{an} — stężenie nasycenia adsorbowanej substancji rozpuszczonej,

A_a — stała zależna od oddziaływania powierzchni.

Jeżeli $A_a/c_{an} = b_a$, $c_a \ll c_{an}$ i $A_a \gg 1$, to izoterma BET przybierze postać izotermy *Langmuira*.

Substancjami, które będą sorbowane ze ścieków na usieciowanych sorbentach syntetycznych według mechanizmu adsorpcyjnego, są przede wszystkim związki organiczne. Substancje organiczne według reguły *Traubego* ulegają tym łatwiej adsorpcji, im dłuższy jest ich łańcuch.

Ciecze natomiast tym łatwiej ulegają adsorpcji, im mniejsze jest ich napięcie powierzchniowe, a więc im większa jest ich czynność powierzchniowa.

Adsorpcję z aktywnością powierzchniową wiąże równanie *Gibbsa*:

$$c_{ak} = - \frac{c_a}{RT} \left(\frac{\partial \delta}{\partial c_a} \right) S_a T \quad [6-10]$$

gdzie: c_{ak} — stężenie substancji zaadsorbowanej,

σ — napięcie powierzchniowe,

S_a — powierzchnia adsorbentu.

Dla roztworów stężonych zamiast stężeń stosuje się aktywności.

6.1.2. Kinetyka sorpcji

Zagadnienia kinetyki procesu sorpcji na syntetycznych polimerach usieciowanych są bardzo zbliżone do szczegółowo omówionych zagadnień kinetyki wymiany jonowej. Podobnie jak tam, tu również o kinetyce całego procesu decyduje szybkość najwolniejszego z trzech zjawisk:

- transportu cząstek substancji rozpuszczonej do powierzchni sorbentu,
- dyfuzji tych cząstek do dostępnych miejsc rozwiniętej powierzchni sorbentu, uwzględniając w tym pory,
- sorpcji właściwej w odpowiednich fragmentach rozwiniętej powierzchni (lub centrach aktywnych).

Czynniki wpływające na kinetykę procesów sorpcyjnych są stosunkowo słabo zbadane, a osiągnięte ustalenia nie mają charakteru uniwersalnego. Można wyodrębnić trzy grupy zmiennych wpływających na proces sorpcji:

- właściwości sorbentu,
- właściwości substancji sorbowanej,
- parametry procesu sorpcji.

Dla konkretnego sorbentu i określonego czynnika sorbowanego kinetyka sorpcji zależna będzie od takich parametrów, jak: temperatura, stopień przemieszania, pH i stężenie czynnika sorbowanego.

Podwyższenie temperatury powoduje zwiększenie szybkości sorpcji, ale towarzyszy temu przeważnie zmniejszenie całkowitej pojemności sorpcyjnej. Wpływ temperatury jest zresztą zależny od tego, który z wymienionych procesów, a więc transport w roztworze, dyfuzja czy sorpcja właściwa, jest decydujący dla całości procesu.

Szybkość sorpcji rośnie również ze wzrostem turbulencji w roztworze powodującym przemieszanie, ale równocześnie trudno osiągnąć pojemność odpowiadającą stanowi równowagi.

Obniżenie wartości pH, czyli podwyższenie stężenia jonów wodorowych, zazwyczaj powoduje zwiększenie szybkości adsorpcji i podwyższenie pojemności w stanie równowagi dla konkretnego składu substancji rozpuszczonej, jakkolwiek obecność więcej niż jednego składnika sorbowanego będzie obniżała szybkość adsorpcji.

Badania izoterm adsorpcji oraz pojemności sorpcyjnej w stanach równowagi prowadzone są w warunkach statycznych. W celu opracowania konkretnych założeń technologicznych sorbowania składników ścieków konieczne jest przeprowadzenie badań dynamicznych i dopiero na ich podstawie wyciągnięcie wniosków co do przydatności określonego sorbentu do konkretnego celu separacyjnego.

Choć w warunkach dynamicznych, jak już wiadomo, nie osiąga się pełnej pojemności sorpcyjnej złoża i pełnego „obrazu” kinetyki charakterystycznej dla danego procesu, to sorpcja w złożu kolumnowym ma szereg istotnych zalet:

- złożo stacjonarne w kolumnie spełniając rolę pseudofiltru umożliwia sorpcję frontálną w postaci przemieszczającego się „czoła” sorpcji pozwalającego na precyzyjne określenie punktu przebiccia złoża i rozpoczęcia prostej regeneracji w pełni odtworzącej zdolności sorpcyjne złoża,
- stężenie substancji adsorbowanej znajduje się w równowadze ze stężeniem roz-

tworu zasilającego złożę w znacznie większym stopniu niż ze stężeniem wycieku, co korzystnie wpływa na ustalenie się stanu równowagi i umożliwia wysoki stopień usunięcia substancji sorbowanej z roztworu,

— możliwa jest duża swoboda w doborze parametrów ruchowych procesu.

Najistotniejsze parametry, mające wpływ na proces sorpcji na złożu kolumnowym, najpełniej wiąże zależność podana przez *Boharta* i *Adamsa*

$$\ln\left(\frac{c_{ao}}{c_{ag}} - 1\right) = \ln(e^{kX_a h/v_o} - 1) = kc_{ao}t \quad [6-11]$$

lub w prostszej postaci

$$t = \frac{X_a}{c_{ao}v_o} \left[h - \frac{v_o}{kX_a} \ln\left(\frac{c_{ao}}{c_{ag}} - 1\right) \right] \quad [6-12]$$

gdzie: c_{ao} — stężenie roztworu wlotowego,

c_{ag} — graniczne dopuszczalne stężenie substancji sorbowanej w wycieku kolumny,

t — czas pracy,

v_o — liniowa szybkość przepływu,

h — wysokość złoża,

X_a — pojemność sorpcyjna złoża,

k — stała.

6.2. Budowa syntetycznych sorbentów polimerycznych

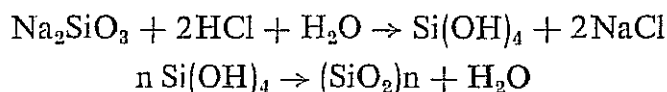
Przed omówieniem budowy syntetycznych usieciowanych polimerów, służących jako materiały sorbujące, interesujące wydaje się bardzo krótkie przedstawienie prób otrzymania węgli aktywnych z syntetycznych polimerów liniowych i usieciowanych.

Przez suchą destylację polimerów liniowych i aktywację parą wodną uzyskano węgle aktywne o ściśle określonej wielkości porów i wynikającej stąd selektywnej sorpcji. Szczególnie dobre właściwości dało zwęglenie polichlorku winylidenu ($-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$; potoczna nazwa polimeru: saran), ale i inne polimery liniowe dawały podobne efekty.

Przeprowadzono również pirolizę opisywanych już kopolimerów styrenu z dwuwinylobenzenem, otrzymując zarówno związki wielopierścieniowe o właściwościach półprzewodnikowych, jak też po aktywacji parą wodną, wysokiej klasy węgle aktywne.

Oczywiste jest, że nie można tej drogi traktować jako sposobu preparatyki węgli aktywnych, ale wykazuje ona wiele cech zbliżających modyfikowany materiał naturalny, jakim jest węgiel aktywny, z materiałem syntetycznym.

Innym naturalnym adsorbentem jest żel krzemionkowy, również interesujący jako modelowy analog syntetycznych sorbentów organicznych, ze względu na wiązania czterowartościowego krzemu. Powstawanie silikażelu jest również, podobnie jak wielu polimerów, efektem reakcji polikondensacji nie istniejącego w stanie wolnym kwasu ortokrzemowego, powstającego przy działaniu silnych kwasów na jego sole według reakcji:



W praktyce silikażel jest zawsze w pewnym stopniu uwodniony (silnie higroskopijny), tak że jego budowa przestrzenna jest nieregularna i zawiera on grupy hydroksylowe o charakterze słabo kwaśnym. Przy prażeniu żel krzemionkowy oddaje wodę zbliżając się do stanu bezwodnego, reprezentowanego przez powyższy wzór sumaryczny, identyczny zresztą ze wzorem krystalicznego kwarcu, z tym że silikażel jest polimerem bezpostaciowym, porowatym o silnie rozwiniętej powierzchni wewnętrznej, z którą wiążą się jego doskonałe właściwości sorpcyjne.

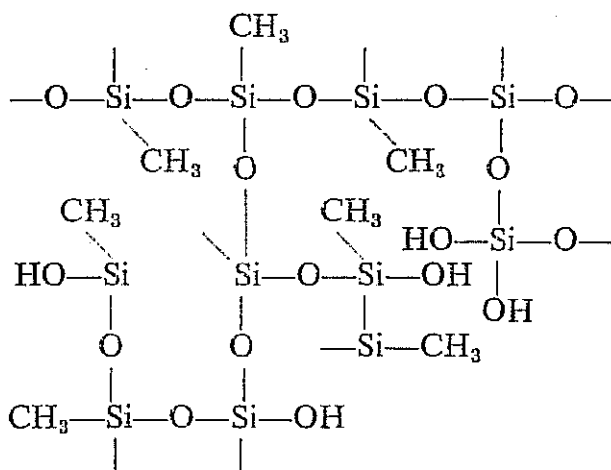
W przeciwieństwie do węgla aktywnego, który jest materiałem słabo polarnym lub apolarnym, przez co łatwo adsorbuje związki niepolarne, żel krzemionkowy ma charakter polarny i jest dobrym adsorbentem przede wszystkim związków polarnych. Ze względu na obecność grup wodorotlenowych o charakterze kwaśnym może być uważany za bardzo słaby kationit, a więc jest to typowy jonito-sorbent.


Żel krzemionkowy może stanowić pomost od sorbentów naturalnych do syntetycznych nie tylko w sensie modelowym, ale dosłownym.

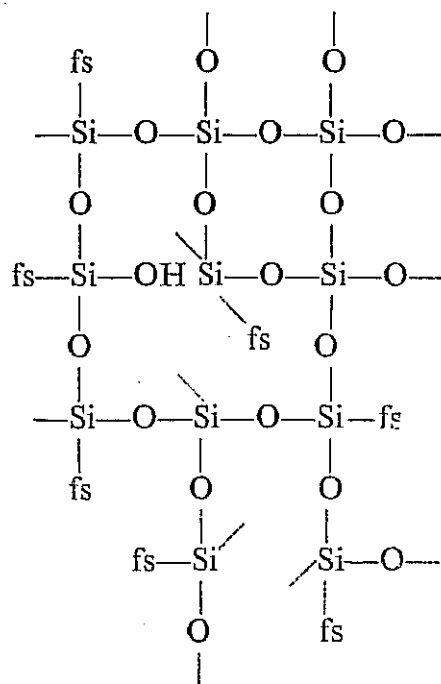
Przez strącanie silikażelu w obecności soli glinowych otrzymuje się produkty przejściowe do glinokrzemianów o charakterze zeolitów, które można traktować jako kopolimery nieorganiczne.

Mało zbadane, a niezwykle zajmujące jest zjawisko odwzorowywania cząstek organicznych w strukturze wytrącanego silikażelu, jeżeli związek organiczny obecny jest w procesie polimeryzacji silikażelu. Otrzymuje się tzw. relief, który jest jak gdyby pamięcią kształtu cząsteczki organicznej w strukturze żelu krzemionkowego i powoduje następcze duże powinowactwo adsorpcyjne określonego związku organicznego do tak przygotowanej powierzchni sorbentu. Identyczny proces powinien być możliwy dla syntetycznych żeli polimerów organicznych.

Ale najistotniejsze możliwości kryją się w modyfikacji żeli krzemionkowych przez wbudowanie określonych fragmentów polimeru organicznego i otrzymanie związku krzemioorganicznego o selektywnych właściwościach sorpcyjnych. Można budować usieciowane sorbenty



oraz jonito-sorbenty (przez fs oznaczono grupy fenylosulfonowe -SO₃H).



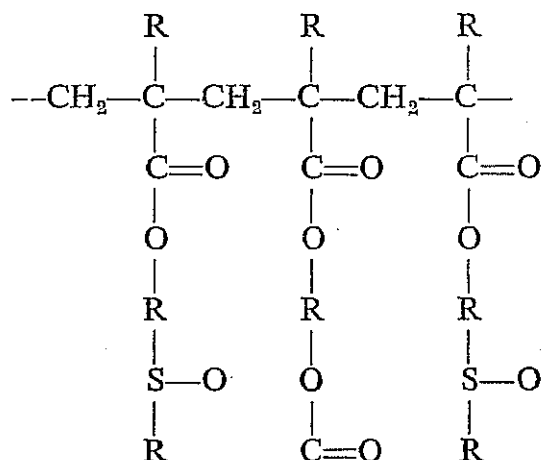
W pełni organiczne syntetyczne sorbenty to przedstawione już wymieniacze jonowe o szczególnie dobrych właściwościach sorpcyjnych (tabl. 6-1) oraz specjalnie syntetyzowane polimery usieciowane o charakterze niepolarnym względnie polarnym o wysokim stopniu usieciowania, spełniające zadanie sit molekularnych.

W tej ostatniej grupie dominują kopolimery styrenu z dwuwinylobenzenem oraz inne kopolimery przedstawione już w rozdz. 2 i 4.

Dużą różnorodnością typów adsorbentów i wynikających stąd funkcji reprezentują produkty firmy Rohm and Hass z serii Amberlite XAD.

Niepolarne adsorbenty serii XAD są szczególnie czynne w sorpcji cząstek niepolarnych z roztworów o rozpuszczalniku polarnym. Adsorbenty o charakterze polarnym działają efektywnie, eliminując cząstki polarne z roztworów w rozpuszczalnikach apolarnych. Natomiast polimery o polarności pośredniej wykazują tendencję do obu rodzajów sorpcji.

Amberlite XAD-2 i XAD-4 są niepolarnymi wysokousieciowanymi kopolimerami styrenu z dwuwinylobenzenem (por. wzór [2-6]), mającymi strukturę makroporowatą. Amberlite XAD-7 i XAD-8 są kopolimerami estrów akrylowych o budowie analogicznej do przedstawionej wzorem [2-14] i charakterze średniopolarnym.



Amberlite XAD-9

Najważniejsze standardowe sorbenty handlowe

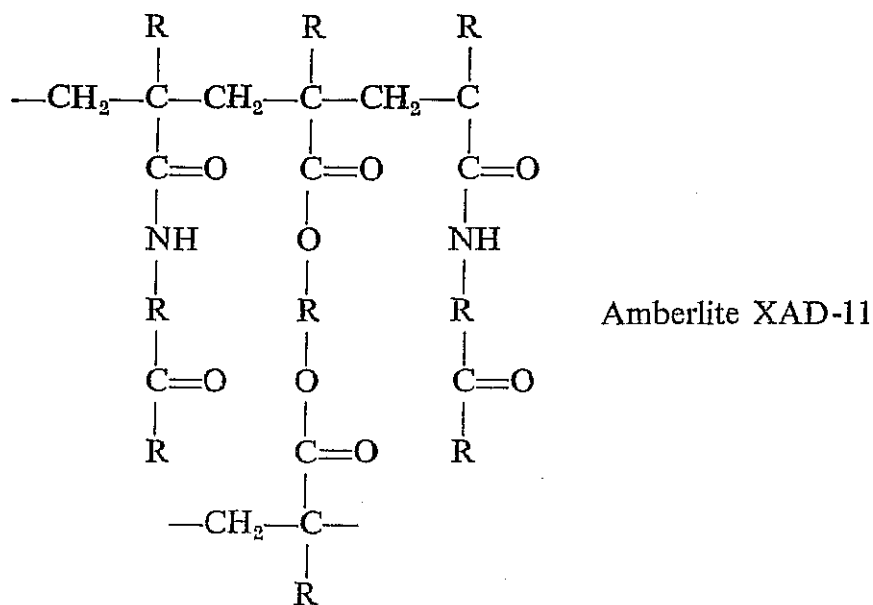
Nazwa	Producent	Szkielet	Grupy funkcyjne	Zastosowanie				
Amberlyst	Rohm and Haas Co. (USA)	S-DWB/mpor	sulfonowe	odkwaszanie roztworów niewodnych				
15								
A-21								
A-26								
A-29								
Duolite	Dia-Prosim (Francja)	S-DWB/mpor	DMA TMA DMEA	usuwanie anion. z roztw. niewodnych				
S37								
S30								
A121								
A140	Imacti nv (Holandia)	S-DWB/żel S-DWB/mpor	TMA „	usuwanie subst. organ. i deter. koloryzacja				
Asmit								
173N								
259N								
261								
Lewatit	Bayer (RFN)	S-DWB/żel	DA TMA „	odbarwianie				
MP500								
CA9263 HL								
CA9223								
MP600								
CA2668 HL								
Ca9222								
Ca9249								
Orzelith (permutit)					Permutit AG. (RFN)	S-DWB/żel	TMA „	odbarwianie
ES-274								
EHP-274								
EHP								
Wofatit	VEB Wolfen (NRD)	S-DWB/mpor	DMEA TMA „	sorpcja zaniecz. organicz.				
EA60								
ES								
MC50								
Zerolite	Permutit Co. Ltd. (Wielka Brytania)	S-DWB/por S-DWB/żel S-DWB/por	TMA „ imino-dwuoc.	usuwanie związków organicz. „ chelatujący zaniecz. metalicz.				
K								
MPN								

S-DWB	kopolimer styren-dwuwinylobenzen	mpor	struktura makroporowata
Akr	kopolimer akrylowy	TMA	grupy trójmetyloaminowe
Fan	żywica fenolowo-formaldehydowa	DMA	grupy dwumetyloaminowe
żel	struktura żelowa	DMEA	grupy dwumetyloetanolaminowe

Tablica 6-2

Adsorbenty firmy Rohm and Haas

Symbol adsorbentu Amberlite	Typ polimeru	Porowatość helowa		Porowatość rtęciowa		Powierzchnia właściwa	Przeciętna średnica porów	Gęstość właściwa szkieletu	Moment dipolowy
		% obj.	cm ³ /g	% obj.	cm ³ /g	m ² /g	nm	g/cm ³	—
Niepolarne									
XAD-2	S-DWB	42,0	0,693	39,3	0,648	300	9	1,081	0,3
XAD-4	S-DWB	51,3	0,998	50,2	0,976	784	5	1,085	0,3
Średni zakres polarności									
XAD-7	Ester akrylowy	55,0	1,080	58,2	1,114	430	9	1,251	1,8
XAD-8	Ester akrylowy	52,4	0,822	51,9	0,787	140	23,5	1,259	1,8
Polarne									
XAD-9	Akrylowo-sulfo- tlenowe	44,9	0,609	40,2	0,545	69	36,6	1,268	3,9
XAD-11	Akrylowo-amidowe	41,4	0,618	—	—	69	35,2	1,209	3,3
XAD-12	Akrylowo-nitrowe	45,1	0,787	50,4	0,880	22	130	1,169	4,5
XE-284	S-DWB sulfonowe	47,2	0,657	39,1	0,544	571	44	1,437	5,0



Amberlite XAD-9 jest sulfotlenkiem, a XAD-11 amidem, oba na bazie kopolimerów akrylowych.

Zarówno dwa polimery ostatnie, jak też Amberlite XAD-12 o grupach nitrowych i XE-284 o grupach sulfonowych należą do adsorbentów silnie polarnych.

Pełną charakterystykę tych produktów podaje tablica 6-2.

6.3. Zastosowanie syntetycznych sorbentów organicznych

Liczne zastosowania usieciowanych polimerów mających grupy funkcyjne jako sorbentów cząstek nieorganicznych i organicznych zostały przedstawione w rozdz. 4. Chociaż procesy tam omawiane zachodziły na złożach wymiennicy jonowych, tylko część zjawisk sorpcyjnych związana była z mechanizmem wymiany jonowej, pozostałe wynikały z właściwości kompleksotwórczych centrów aktywnych, z tworzenia wiązań wodorowych lub oddziaływań powierzchni polimeru podporządkowanych strukturze wielkiej cząsteczki, nie zaś obecności grup jonogennych.

W wodzie surowej i ściekach występuje, jak wiadomo, olbrzymi zespół różnorodnych składników mineralnych i organicznych, tak pochodzenia naturalnego jak też sztucznego. O ile usunięcie, i to w wielu przypadkach selektywne, substancji nieorganicznych na drodze wymiany jonowej nie nastęrcza większego problemu, o tyle usunięcie substancji organicznej jest przeważnie bardzo trudne i nieilościowe.

Zastosowanie jonitów żelowych w wielu przypadkach albo nie daje pożądaných efektów sorpcji związków organicznych, albo jest to sorpcja nieodwracalna, a więc bez perspektyw technologicznego zastosowania, przy znacznych kosztach wytwarzania syntetycznych sorbentów polimerycznych.

Stan ten spowodował nie tylko poszukiwania nowych procesów sorpcyjnych z udziałem standardowych wymiennicy jonowych (techniki wyłączania i opóźniania opisane w rozdz. 4), ale również poszukiwania zupełnie nowych typów polimerów sorpcyjnych.

Pierwszy krok w tym kierunku stanowiło otrzymanie wymiennicy jonowych na

bazie kopolimerów makroporowatych, a następny, prowadzący do zupełnie nowej jakości, to synteza usieciowanych kopolimerów nie mających grup funkcyjnych przedstawionych w poprzednim podrozdziale. Za pomocą tych sorbentów stały się możliwe liczne operacje separacyjne niezwykle istotne w technice unieszkodliwiania i odzyskiwania toksycznych i cennych składników ściekowych.

Czynnikiem decydującym o sorpcji cząstek niepolarnych lub polarnych jest, jak już powiedziano, polarność polimeru, której miarą jest moment dipolowy (por. tabl. 6-1).

Drugim istotnym czynnikiem jest oczywiście wielkość porów, wielkość rozrzutu średnicy porów, a przede wszystkim stosunek średniej wielkości porów polimeru do wielkości cząstek sorbowanych w zhydratyzowanej czy zasocjowanej formie, w jakiej cząstki te występują w roztworze.

Wreszcie dla syntetycznych adsorbentów polimerowych, tak jak dla wszystkich adsorbentów, niezwykle ważnym czynnikiem jest wielkość czynnej powierzchni, która jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości porów. Istnieje więc optimum obu tych wielkości dla konkretnych zadań separacyjnych.

Zupełnie oddzielne i chyba najtrudniejsze zadanie stanowi operacja desorpcji. I tak dla cząstek niepolarnych dobre właściwości regenerantów wykazują rozpuszczalniki organiczne polarne typu alkoholi lub apolarne typu ketonów, a także wiele innych. Alkalia szczególnie dobrze desorbują słabe kwasy i na odwrót kwasy są regenerantami słabych zasad. Jeżeli adsorpcja odbywała się z roztworów jonowych, to regenerantem może być czysta woda lub woda gorąca ewentualnie para wodna dla desorpcji składników lotnych.

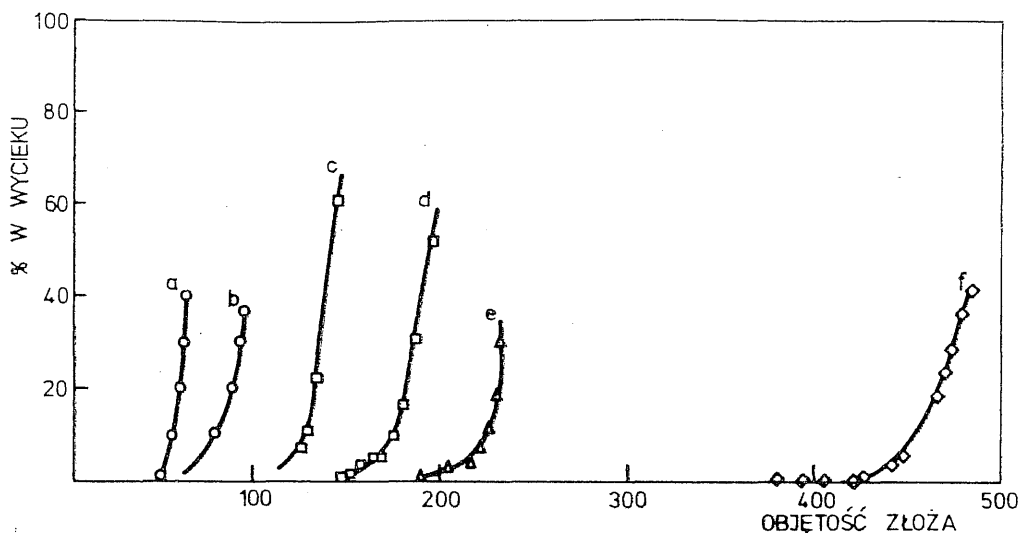
Generalną zasadą desorpcji jest dobre rozpuszczenie przez regenerant cząstek substancji adsorbowanej przy równoczesnym oddziaływaniu na powierzchnię adsorbentu.

6.3.1. Usuwanie fenolu i jego pochodnych ze ścieków

Znane toksyczne właściwości fenolu i jego pochodnych, które nie są również obojętne dla pracy złoża biologicznie czynnego, a także niedoskonałość sorpcji przy użyciu węgla aktywnych, spowodowały duże zainteresowanie organicznymi sorbentami syntetycznymi jako materiałem użytecznym w tej operacji.

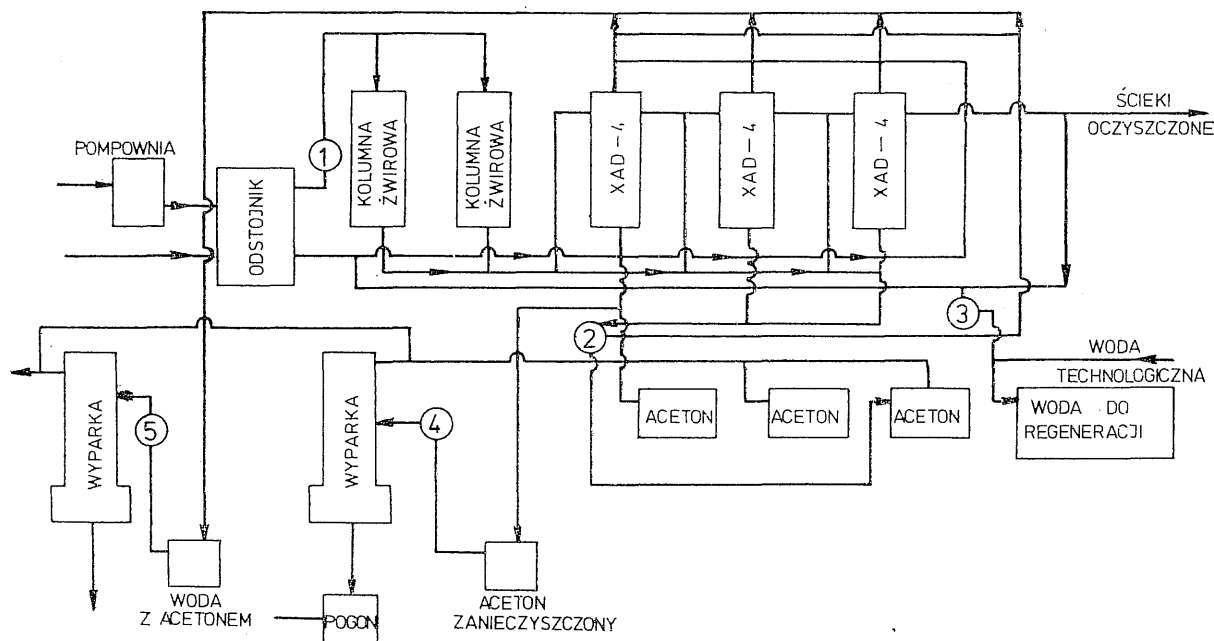
Liczne badania testowe producenta oraz prace szeregu badaczy wykazały szczególną przydatność niepolarnego Amberlite XAD-4 w operacji sorpcji fenoli ze ścieków.

Badając kolejność sorpcji poszczególnych fenoli potwierdzono zasadę, że przy użyciu adsorbentu o charakterze hydrofobowym, jakim jest XAD-4, adsorpcja cząstek z roztworu wodnego zachodzi tym mocniej, im silniejszy jest ich charakter hydrofobowy. Efekt ten jest jeszcze spotęgowany, jeżeli w roztworze wodnym znajdują się obok apolarnych cząstek organicznych silnie polarne cząstki mineralne. Stąd sorpcja fenoli zachodzi szczególnie efektywnie z roztworów zasolonych. Oba przedstawione zjawiska ilustruje wykres sorpcji fenolu i chloro-, dwuchloro- oraz trójchlorofenoli z roztworu wodnego i roztworu wodnego z dodatkiem chlorku sodowego (rys. 6-1). Steżenie fenoli wynosiło każdorazowo ok. 2,7 mmol/dm³ przy szybkości sorpcji ok. 10⁻³ dm³/m³·s.



Rys. 6-1. Sorpcja fenolu (a), 3-chloro- (b), 2,4-dwuchloro- (c) i 2,4,6-trójchloro-fenoli (d) z roztworu wodnego oraz fenolu (e) i 3-chlorofenolu (f) z 13% roztworu wodnego chlorku sodowego, przy użyciu adsorbentu Amberlite XAD-4

Zarówno broszury firmowe, jak też inne dane publikacyjne donoszą o prowadzeniu regeneracji fenoli z adsorbentów XAD-2 i XAD-4 przy użyciu roztworów wodorotlenku sodowego lub innych alkaliów. Wyjątek stanowi stosowanie jako desorbentu acetonu [7]. Praca dotyczyła sorpcji fenoli ze ścieków petrochemicznych, przy użyciu Amberlite XAD-4 w instalacji, której schemat pokazano na rys. 6-2. Instalacja jest



Rys. 6-2. Instalacja do oczyszczania wód ściekowych i odzyskiwania fenolu ze ścieków przemysłu petrochemicznego, przy użyciu sorbentu Amberlite XAD-4 i jego acetonowej regeneracji

w stanie przyjąć 350 m³ ścieków na godzinę (wstępnie oczyszczonych od zawiesin), zawierających do 60 mg fenoli/dm³ przy równoczesnej obecności do 40 mg produktów naftowych na dm³. W wyniku sorpcji następuje redukcja fenoli do poziomu ok. 0,1

mg/dm³, jeżeli szybkość przepływu ścieków przez dwie szeregowo połączone kolumny z adsorbentem nie przekracza 10 objętości złoża na godzinę.

Regeneracja prowadzona jest acetonem w ilości 3 objętości na objętość złoża, po czym prowadzi się odmywanie złoża wodą (5 objętości na objętość złoża). Eluat po regeneracji poddaje się destylacji odzyskując aceton i fenol, który pozostaje jako pogon. Efektywność desorpcji fenolu wynosi blisko 99,9%. Oczyszczone ścieki mogą być w całości zawrócone do obiegu wodnego.

Przedstawiony sposób regeneracji w układzie sorpcji w warunkach polarnych (z roztworu wodnego) i desorpcji w warunkach apolarnych (acetonem) może mieć zastosowanie dużo szersze niż opisane — do odfenolowywania ścieków petrochemicznych. Ma się tu do czynienia z optymalnym układem oddziaływania na cząstki substancji sorbowanej przy równoczesnym korzystnym wpływie środowiska sorpcji i desorpcji na polimeryczny adsorbent.

6.3.2. Usuwanie organicznych składników ściekowych o cząstkach różnej wielkości

Poważny problem biodegradacyjny stanowią, jak wiadomo, cząstki organiczne o średnich i dużych wymiarach. Są to zarówno monomeryczne związki o dużych cząstkach, jak też nisko-, średnio- i wysokopolimeryzowane związki wielkocząsteczkowe.

Wiele problemów technologicznych z tego zakresu próbuje się rozwiązywać przy użyciu makroporowatych sorbentów syntetycznych.

Tak na przykład składnikiem wielu ścieków są sulfonowane alkilowe pochodne benzenu o umiarkowanie dużych cząstkach, które z powodzeniem sorbowano przy użyciu Amberlite XAD-2, osiągając efektywność procesu kolumnowego znacznie przekraczającą uzyskiwaną w identycznych warunkach przepływowych przy użyciu węgla aktywnych.

Inny przykład może stanowić sorpcja kaprolaktamu (występującego w ściekach z produkcji poliamidów), którą prowadzono stosując Amberlite XAD-4 regenerowany metanolem.

Ważny i trudny problem w technice unieszkodliwiania ścieków stanowi ich odbarwienie. Skomplikowany charakter i skład wielu ścieków, pochodzących z produkcji i stosowania barwników, zwłaszcza z przemysłu włókienniczego, stwarza duże trudności odbarwienia tego typu kompozycji.

Z reguły łatwość sorpcji substancji barwnych jest jednoznaczna z trudnością ich desorpcji, stąd szczególnie istotny jest dobór materiału sorpcyjnego, przydatnego do pracy wielocyklicznej.

Ze względu na złożony charakter polarny barwnych składników ściekowych stosowano układ adsorbentów o różnej polarności składający się z Amberlitów XAD-2, XAD-11 i XAD-9.

☞ Często poprawia się warunki sorpcji i desorpcji przez odpowiednie operowanie zmianami pH roztworów. W momencie odbarwienia wiele barwników przechodzi na przykład w warunkach kwaśnych w formy znacznie podatniejsze na sorpcję, a następnie przy zmianie odczynu daje się łatwiej zdesorbować.

Problemy odbarwiania ścieków towarzyszą również technologiom papierniczym i w wielu przypadkach najkorzystniejsze ich rozwiązanie znaleziono właśnie w wyniku zastosowania makroretykularnych adsorbentów.

Uogólniając wyniki badań sorpcji organicznych składników ściekowych na sorbentach makroporowatych należy stwierdzić, że efektywność sorpcji, zwłaszcza cząstek o dużych wymiarach, znacznie przekracza analogiczne wskaźniki przy użyciu węgla aktywnych lub innych sorbentów konwencjonalnych.

Jeżeli substancja organiczna ma charakter kwaśny wynikający z obecności w jej budowie grup sulfonowych, karboksylowych lub fenolowych, to jest znacznie lepiej sorbowana w środowisku obojętnym lub kwaśnym, kiedy nie następuje jonizacja grup funkcyjnych. Desorpcji sprzyja natomiast przesunięcie odczynu do zakresu alkalicznego.

Makroporowate adsorbenty typu sit molekularnych dzięki dużemu usieciowaniu wykazują podwyższoną, w stosunku do konwencjonalnych sorbentów i wymiennicy jonowych, odporność na procesy starzenia w wyniku aktywności chemicznej ścieków, zwłaszcza utleniającej, oraz odznaczają się podwyższoną odpornością mechaniczną.

Są natomiast czułe na zanieczyszczenia zawiesinami, które nieraz trwale blokują pory, zmniejszając tym samym całkowitą powierzchnię czynną odpowiedzialną za wielkość pojemności sorpcyjnej.

6.3.3. Adsorpcja organicznych zanieczyszczeń wody

Zazwyczaj uzdatnianie wody omawiano przed oczyszczaniem ścieków, jednak w przypadku zastosowania do tego celu syntetycznych makroporowatych adsorbentów organicznych kolejność tę odwrócono, gdyż waga zagadnień ściekowych znacznie przewyższa potencjalne zastosowania w uzdatnianiu wody.

Adsorpcja zanieczyszczeń organicznych z wody surowej na adsorbentach typu XAD jest uzasadniona przede wszystkim w tych przypadkach, kiedy charakter i ładunek tych zanieczyszczeń nie pozwala na ich efektywne i ekonomiczne usunięcie technikami konwencjonalnymi.

Znane ze swej uciążliwości są kwasy humusowe, które szczególnie źle wpływają na złoża jonowymiennie stosowane w uzdatnianiu wody na przykład dla energetyki. Przewodzone skuteczne próby usuwania kwasu fulwowego na złożu Amberlite XAD-2. Sorpcja osiągnęła ponad 75% z pełną reprodukcyjnością pojemności sorpcyjnej po regeneracji 1% wodorotlenkiem sodowym.

Również inne naturalne organiczne zanieczyszczenia wód uzdatnianych, a także sztuczne zanieczyszczenia organiczne wód naturalnych, były z powodzeniem wychwytywane przy użyciu złoż organicznych sorbentów makroretykularnych.

Potencjalne możliwości zastosowań polimerycznych organicznych adsorbentów makroporowatych sięgają znacznie dalej niż skromne zastosowania opisane powyżej. Nie zostały one dotąd wykorzystane ze względu na ograniczoną i datującą się od niedawna dostępność handlowych produktów służących tym zastosowaniom.

7. POLIMERY REDOKSOWE W PROCESACH UTLENIANIA I REDUKCJI

W technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków wiele konwencjonalnie prowadzonych operacji ma charakter procesów utleniania lub redukcji. Operacje te prowadzone są objętościowo lub kontaktowo.

Zastosowanie w procesach utleniania i redukcji specjalnych związków polimerycznych kryje w sobie nowe jakościowo i ilościowo możliwości.

Syntezę związków wielkocząsteczkowych zawierających w końcowej postaci czynną grupę redoksową, a zwanych wymiennicami redoksoowymi, wymiennicami elektronowymi, redoksydami, polimerami redoksoowymi lub może najślusniej polimerami przeniesienia elektronów, podjęto opierając się na analogii do budowy wcześniej znanych wymienniczy jonowych.

W syntezie wymienniczy jonowych podstawową sprawą było wprowadzenie do rozpuszczalnego, usieciowanego szkieletu polimerycznego jak największej ilości grup jonoczynnych zapewniających z jednej strony możliwości wymiany ruchliwych jonów tych grup na jony identycznego znaku z roztworu, z drugiej zaś odpowiednią hydrofilność z natury hydrofobowego szkieletu jonitu.

W syntezie wymienniczy redoksowych można było skorzystać z bogatych doświadczeń wbudowania czy przyłączania centrów aktywnych do polimerycznej matrycy, jednak równoczesne osiągnięcie hydrofilności makrostruktury i dobór odpowiedniego podstawnika o właściwościach redukująco-utleniających okazały się dużo trudniejsze.

Drugim motywem syntezy wymienniczy redoksowych była chęć stworzenia analogu wymiennicza jonowego, ale tym razem nie ze względu na budowę cząstki, lecz zastosowania w technice uzdatniania wody, w której wymiana jonowa jest stosowana w celu dejonizacji, pozostawiając nie rozwiązaną kwestię redukcji rozpuszczonego tlenu, niezwykle szkodliwego, tak ze względu na agresywność korozyjną, jak też niebezpieczeństwo eksplozyjne, w obiegach energetycznych kotłów wysokopiętnych.

O ile uzdatnianie wody na drodze wymiany jonowej szybko i prawie całkowicie wyparło inne klasycznie stosowane metody, o tyle redukcja tlenu przy użyciu wymienniczy redoksowych nie doczekała się pełnoprzemysłowych realizacji, głównie w wyniku konkurencyjności prostej, tańszej i również nie powodującej wprowadzania elektrolitu, redukcji hydrazyną.

W tej sytuacji wymiennicze redoksowe nie wyszły poza liczne zresztą próby syntezy najróżnorodniejszych typów polimerów, choć próby ich zastosowań prezentowane przeważnie przez zajmujących się syntezą ujawniły olbrzymie możliwości praktycznego zastosowania tej grupy związków wielkocząsteczkowych.

Z referowanych dotąd badań wynika dość wyraźnie kierunek zastosowań w technice separacji i wydzielania metali, obok znacznie skromniej reprezentowanego kie-

runku wykorzystującego redukcyjne lub utleniające właściwości wymiennicy redoksowych w organicznych reakcjach chemicznych, prowadzonych zresztą bardzo precyzyjnie i selektywnie.

Zastosowania polimerów redoksowych w metalurgii chemicznej są bardzo bliskie zastosowaniom w technice neutralizacji i utylizacji ścieków. Wydaje się, że obok od dawna stwierdzonych możliwości stosowania wymiennicy redoksowych w odtlenianiu wody, najbliższe lata powinny przynieść zasadniczy postęp w zainteresowaniu tymi polimerami jako wysokiej wartości reduktorami lub utleniaczami składników ściekowych.

Aby w pełni docenić możliwości kryjące się w tej stosunkowo nowej technice, konieczne jest przedstawienie podstawowych typów budowy i najważniejszych właściwości wymiennicy redoksowych.

7.1. Budowa wymiennicy redoksowych

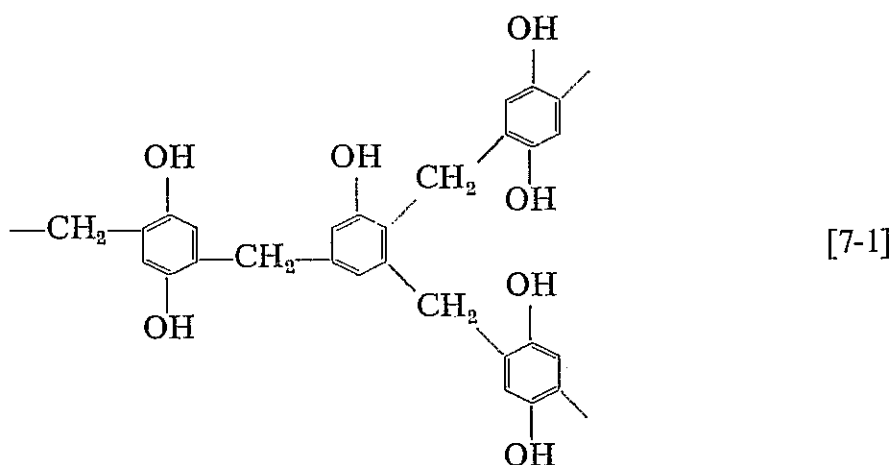
Pominięto szczegóły dotyczące syntezy wymiennicy redoksowych; również zaprezentowanie wszystkich typów polimerów i podstawień, jakie wykonano zarówno w celu uzyskania materiału o właściwościach redoksowych, jak też osiągając polimery o tych właściwościach przy okazji syntez zmierzających do innych celów, stworzyłoby oddzielną obszerną monografię.

Należy jedynie przytoczyć trzy zasadnicze drogi osiągnięcia struktur makrocząsteczkowych z funkcyjnymi układami redoksowymi.

7.1.1. Syntezy z monomerów o właściwościach redoksowych

Jest to kierunek wykorzystujący zarówno mechanizm polikondensacyjny, jak też polimeryzacyjny.

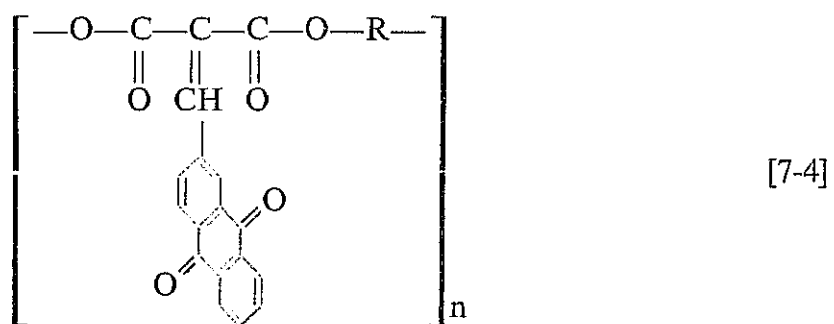
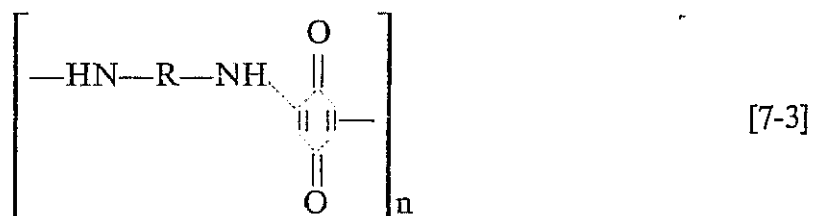
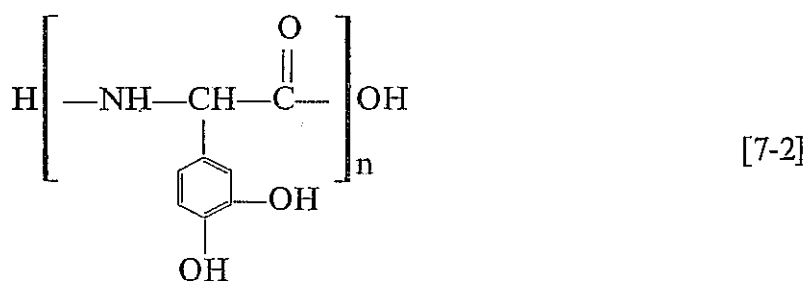
Z żywic polikondensacyjnych wykonano praktycznie wszystkie możliwe i uzasadnione syntezy z substratów stanowiących kombinację: dwu- i polihydroksy aromatów mono- i wielopierścieniowych, najczęściej we współkondensacji z czynnikiem rozgałęziającym strukturę polimeru, jakim jest trójfunkcyjny fenol, i czynnikiem sieciującym w postaci formaldehydu. Syntezowano redoksyty na bazie hydrochinonu [7-1], piro-



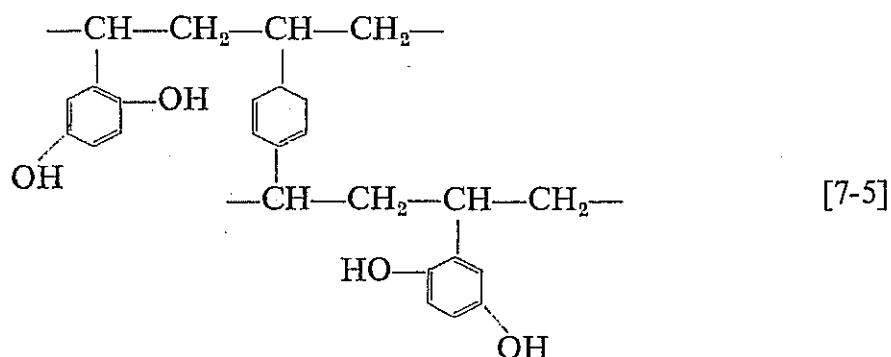
galolu, pirokatechiny, mono- i polihydroksy naftochinonów, juglonu, naftazaryny, antrachinonu i mono- oraz polihydroksyantrachinonów (antrarufina, 2-hydroksyantrachinon, alizaryna, chryzazyna, purpuryna, chinalizaryna itd.).

Badacze radzieccy syntetyzowali również szereg polikondensacyjnych redoksytów oznaczanych kryptonimem EO (EO4 hydrochinon, EO5 pirokatechyna, EO6 pirogalol, EO7 sulfonowany hydrochinon, EO8 sulfonowana pirokatechyna), z których EO7 i EO8 są równocześnie silnie kwaśnymi kationitami.

Również w mechanizmie polikondensacyjnym otrzymano związki o charakterze aminokwasów [7-2], poliaminochinonów [7-3] czy poliestrów [7-4], wszystkie o zdefiniowanych właściwościach redokсовых



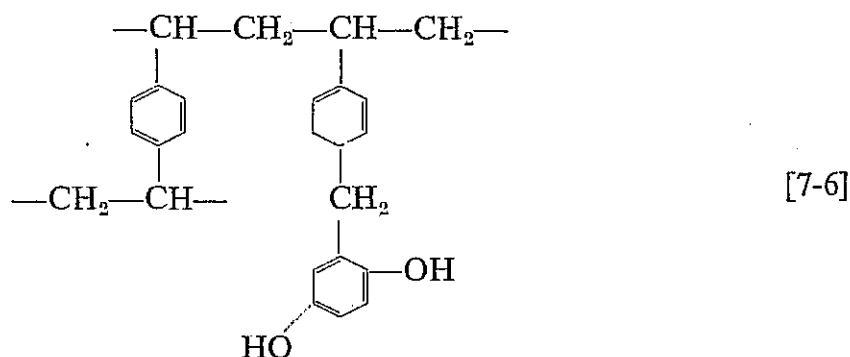
O ile syntezy żywic polikondensacyjnych są stosunkowo proste, o tyle już sama synteza monomerów do reakcji polimeryzacji stanowi poważny problem preparatywny, a pożądane substraty do dalszych reakcji uzyskuje się na drodze żmudnych i precyzyjnych reakcji wielostopniowych. W efekcie osiągnięto szereg monomerów reagujących w reakcji polimeryzacji rodnikowej, opartych na reaktywności grupy winylowej, a więc przede wszystkim winylohydrochinon i jego liczne podstawne, winylo-naftochinon i winyloantrachinon oraz ich pochodne, wreszcie winyloferrocen i monomery tiostyrenowe, jak p-winylofenyloctan, a także niektóre monomery allyłowe typu redokсового. Czynnikiem rozgałęziającym strukturę polimeru, a zarazem wchodzącym w reakcję kopolimeryzacji, jest najczęściej czterofunkcyjny dwuwinylobenzen. Kopolimer redokсовy winylohydrochinonu z DWB przedstawia wzór [7-5]



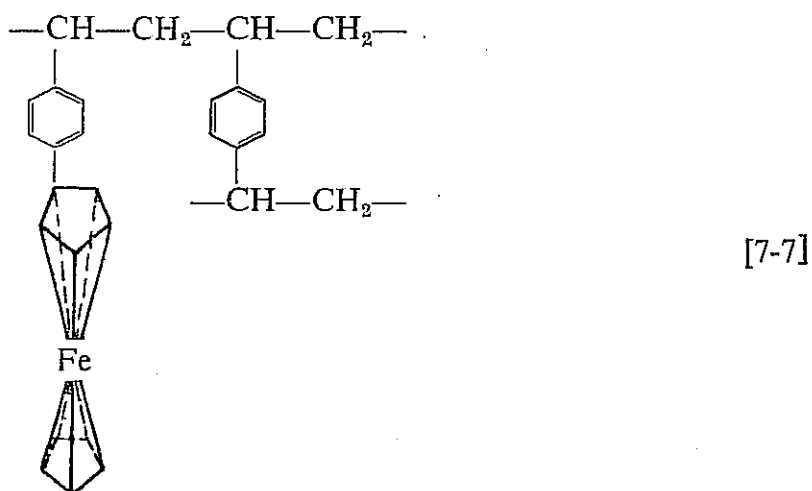
7.1.2. Addycja układu redokсового do istniejącej już matrycy polimerycznej

Jest to druga droga syntezy reprezentowana przez jeszcze większą grupę związków. Najczęściej stosowanym szkieletem jest kopolimer styrenowo-dwuwinylobenzenowy, do którego przyłączenie wykonywane jest przeważnie przez pośrednie chlorometylowanie i addycję lub dwuazowanie i sprzęganie.

Adduktami mogą być najróżniejsze układy redokсовые poczynając od prezentowanych już polihydroksyaromatów [7-6]



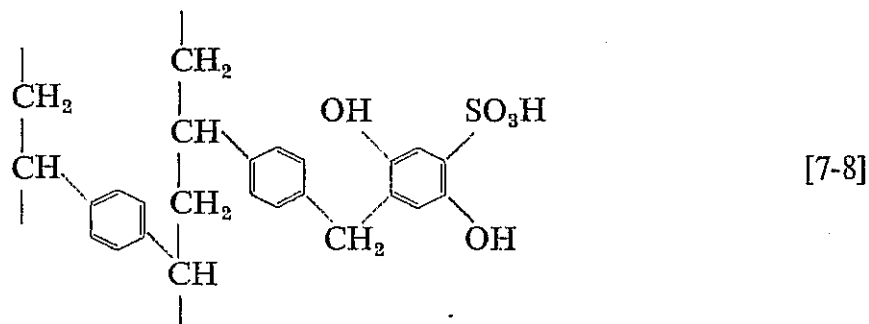
dalej połączenia siarkowe czy ferrocenowe [7-7] do amin i barwnikowych układów tiazynowych i trójfenylometanowych o znanych właściwościach redokсовых



Próby addycji doskonałego reduktora, jakim jest hydrazyna, do chlorometylowanego kopolimeru S-DWB (wymieniacze EO12 i EO12 m) nie dały odtwarzalności cyklu redokсового.

Tak w przypadku syntez bezpośrednich z monomerów redoksowanych, jak też przyłączenia układów redoksowych do polimerycznej matrycy aktualny pozostaje problem hydrofilności wymiennicza, którą zapewnia się przez stosowanie jednego z hydrofilnych monomerów, np. kwasów fenolosulfonowych zamiast fenolu w polikondensacji lub przez następcze wprowadzenie grup hydrofilnych do gotowego produktu.

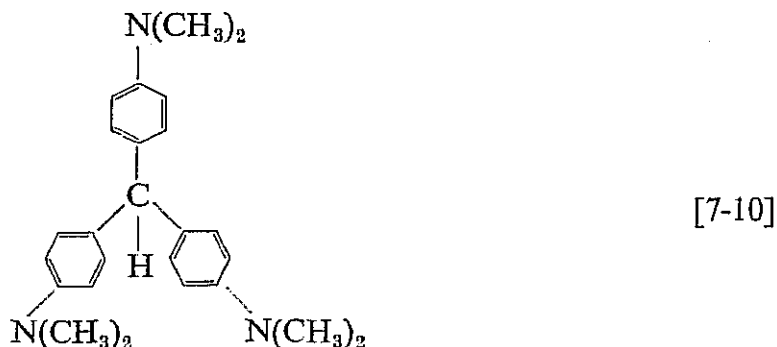
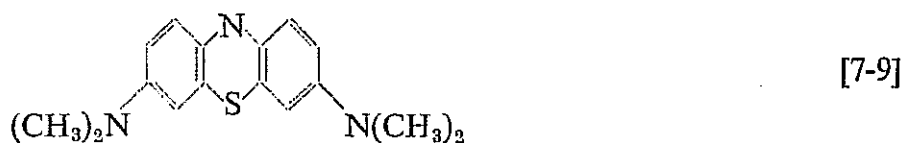
Przykładem może być addukt hydrochinonu do chlorometylowanego kopolimeru S-DWB, który został dodatkowo sulfonowany dla wprowadzenia silnie polarnych grup hydrofilizujących związek wielkocząsteczkowy [7-8]



7.1.3. Sorpcja układu redoksowego o właściwościach jonowych na wymienniczych jonowych

Jest to najprostsza droga uzyskania polimerycznego produktu o właściwościach redoksowych przez modyfikację złoża standardowego wymiennicza jonowego. Użytkuje się w ten sposób tzw. wymiennicze jonowo-redoksowe. Jest to równocześnie droga najtańsza, pozwalająca zarazem w dużym zakresie dobierać sorbowane układy redoksowe. Wadą produktu jest niestabilność wielkości pojemności redoksowej w kolejnych cyklach pracy i regeneracji oraz obecność w eluacie z kolumny pewnych ilości czynnika redoksowego zasorbowanego na złożu jonitu.

Jako układów redoksowo czynnych używano w tej technice przede wszystkim tiazynowych i trójfenylometanowych barwników redoksowych, takich jak błękit metylenowy [7-9] czy fiolet krystaliczny [7-10], a także jonów metali występujących na kilku stopniach wartościowości (Cu, Mn, Ag, Ti, Cr)



W technice sorpcyjnej znalazły również zastosowanie jony nieorganiczne o właściwościach reduktorów (SO_3^{-2} , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, $\text{S}_2\text{O}_4^{-2}$, H_2PO_2^-) lub utleniaczy ($\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$, JO_4^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-2}$) na tyle wygodne w stosowaniu, że ich elucja nie ma większego znaczenia wobec regeneracji nadmiarem tej samej soli.

W radzieckiej serii syntez wymienniczy redoksowych EO stosowano również osadzanie miedzi na kationitach KU-2 i KU-1g i następcze koordynacyjne wiązanie hydrazyny, otrzymując wymiennicze jonowo-redoksove nazwane EO11 i EO13. Natomiast na kationicie KU-11 osadzano szereg układów redoksowych otrzymując serię wymienniczy jonowo-redoksowych EI (EI-1 forma Na z $\text{Fe}(\text{OH})_2$, EI-4 forma Fe z $\text{Fe}(\text{OH})_2$, EI-4a forma NH_4 z $\text{Fe}(\text{OH})_2$, EI-5 forma H z Cu, EI-12 forma Cu z Cu i EI-15 forma H z Bi).

7.2. Podstawowe właściwości polimerów redoksowych

Najistotniejsze cechy fizykochemiczne wymienniczy redoksowych to ich normalny potencjał redoksovy, pojemność redoksova i struktura ziarna.

7.2.1. Normalny potencjał redoksovy

Normalny potencjał redoksovy jest chyba najistotniejszą z cech wymiennicza, stąd jego określenie eksperymentalne metodą miareczkowania potencjometrycznego w warunkach statycznych lub dynamicznych jest sprawą podstawową dla dalszej pracy z konkretnym polimerem.

Jeżeli oznaczy się potencjały roztworu i wymiennicza odpowiednio przez E_r i E_j , a ich potencjały normalne przez E_{or} i E_{oj} oraz stężenie form utlenionych i zredukowanych roztworu i wymiennicza odpowiednio przez $(Utl)_r$, $(Red)_r$ i $(Utl)_j$, $(Red)_j$, to zgodnie z regułą *Nernsta* otrzyma się dla roztworu:

$$E_r = E_{or} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Utl)_r}{(Red)_r} \quad [7-11]$$

i dla wymiennicza

$$E_j = E_{oj} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Utl)_j}{(Red)_j} \quad [7-12]$$

Dla odwracalnej równowagi roztwór-wymiennicz:

$$E_r = E_j \quad [7-13]$$

z czego po przekształceniu otrzymuje się równanie potencjału normalnego wymiennicza redoksowego w postaci:

$$E_{oj} = E_r - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Utl)_j}{(Red)_j} \quad [7-14]$$

W środkowym punkcie krzywej miareczkowania, to znaczy w stanie 50% utlenienia wymiennicza i 50% redukcji, stosunek

$$\frac{(Utl)_j}{(Red)_j} = 1 \quad [7-15]$$

a więc człon logarytmiczny równy jest 0 i mierzony potencjał roztworu jest potencjałem normalnym wymiennicza redokсового.

Wartość potencjału normalnego wymiennicza redokсового zlokalizowana w elektrochemicznym szeregu napięciowym, w należnym mu miejscu, przesądza o możliwościach zastosowania.

Wymiennicz będzie tym skuteczniejszym reduktorem lub utleniaczem, im wartość jego potencjału normalnego będzie bardziej oddalona od wartości potencjału normalnego czynnika redukowanego czy też utlenianego.

W tej sytuacji jasne staje się, że wymiennicz redokсовy mimo pełnej odwracalności procesu utleniania i redukcji nie może mieć charakteru uniwersalnego i służyć również dobrze do celów redukcji co utleniania. Pożądane jest zatem, aby normalny potencjał redokсовy wymiennicza był krańcowo niski lub krańcowo wysoki.

W pewnych szczególnych przypadkach wymiennicz o normalnym potencjale redokсовym, leżącym w centralnym rejonie szeregu napięciowego, może być dla jednych czynników utleniaczem dla drugich reduktorem (szczególnie gdy E_j zależy od pH), jeżeli różnica potencjałów w obu przypadkach jest dostatecznie duża, aby zaszedł pożądany proces.

7.2.2. Pojemność redokсова wymiennicza

Parametr ten decyduje o ilości wymiennicza koniecznej dla sprawnej realizacji prowadzonego procesu utleniania lub redukcji.

Pojemność redokсова jest to ilość równoważników elektronów, którą może przenieść 1 kg wymiennicza w stanie suchym w warunkach standardowych (lub dm^3 wymiennicza w stanie spęcznionym).

Operuje się zarówno pojęciem całkowitej pojemności redokсовой, oznaczonej w warunkach statycznych i odpowiadającej powyższej definicji, jak też roboczej pojemności redokсовой oznaczonej w warunkach dynamicznych i będącej funkcją gabarytów złoża, szybkości przepływu i temperatury, a zatem warunków kinetycznych i dyfuzyjnych ustalania się równowagi między roztworem a wymienniczem, z uwzględnieniem jego najbardziej wewnętrznych obszarów. Są to więc analogiczne prawidłowości do przedstawionych dla procesu wymiany jonowej.

Z tym ostatnim zagadnieniem wiąże się trzecia z wymienionych podstawowych cech wymienniczy — struktura ziarna.

7.2.3. Struktura ziarna

Tu również obowiązują praktycznie te same prawidłowości, które obserwowane są w przypadku wymienniczy jonowych.

Wymieniacze redoksove mogą mieć formę geometryczną nieregularnych ziaren (przeważnie u produktów polikondensacyjnych) lub regularnych perełek. W obu przypadkach porowatość ziarna warunkująca szybką dostępność wszystkich centrów aktywnych może mieć charakter mikroporowatości charakterystycznej dla spęcznionnej struktury żelowej.

Współcześnie coraz częściej syntetyzuje się wysoko usieciowane szkielety polimeryczne o celowo kształtowanej kanalikowej strukturze makroporowatej. Struktura taka jest szczególnie ważna przy następczym wprowadzaniu do szkieletu dużych organicznych cząstek redoksowych. Obecność tego typu czynnych podstawników w strukturze wielkocząsteczkowej powoduje również pewne trudności steryczne na drodze dyfuzji reagujących cząstek, stąd wewnętrzna budowa wymieniaczy redoksowych ma poważny wpływ na ich walory robocze.

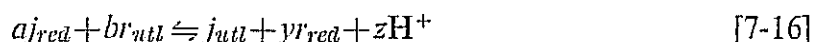
7.2.4. Cechy technologiczne polimerów redoksowych

Obok trzech podstawowych cech scharakteryzowanych powyżej, wymieniacze redoksove powinny odznaczać się pełną odwracalnością procesu utleniania i redukcji, decydującą o ich zdolności do pracy wielocyklicznej, w której kolejno przechodzą przez fazy pracy, regeneracji i mycia. Jeżeli proces pracy ma charakter utleniania, to wymieniacz przechodzi w nim w formę zredukowaną i regeneracja polega na działaniu na złożę nadmiarem silnego i taniego utleniacza, przeprowadzającego wymieniacz ponownie w formę utlenioną. Jeżeli czynną formą jest postać zredukowana, do regeneracji używa się silnych reduktorów. Czynniki regeneracyjnymi są przeważnie roztwory soli, które przedstawiono uprzednio jako substancje sorbowane na jonitach w celu uzyskania wymieniaczy jonowo-redoksowych. Proces regeneracji może być również prowadzony prądem elektrycznym.

Wymieniacze redoksove powinny ponadto odznaczać się dużą wytrzymałością mechaniczną wynikającą z warunków pracy w złożu, dobrą odpornością chemiczną tak na destrukcyjne warunki pracy, jak też regeneracji, wreszcie wytrzymałością termiczną zwłaszcza tam, gdzie prowadzonym reakcjom towarzyszą efekty egzotermiczne. Zarówno chemiczne, jak też cieplne warunki pracy i regeneracji nie powinny prowadzić do usieciowujących procesów starzeniowych w szkielecie polimeru.

7.3. Zastosowanie polimerów redoksowych w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków

Warunkiem zastosowań polimerów redoksowych jest ich stosowanie się do reakcji odwracalnej biegnącej według schematu:



w której j jest odpowiednio zredukowaną lub utlenioną formą wymieniacza, a r roztworem o właściwościach utleniających lub redukcyjnych.

Stała równowaga tej reakcji wynosi:

$$K = \frac{(j_{utl})^x \cdot (r_{red})^y \cdot (H^+)^z}{(j_{red})^a \cdot (r_{utl})^b} \quad [7-17]$$

przy czym

$$\ln K = \frac{nF}{RT} (E_{or} - E_{oj}) \quad [7-18]$$

Zarówno pierwotne przeznaczenie wymienniczy redoksowych do oddleniania wody, jak też dostępność odpowiednich układów redoksowych zdecydowały przypuszczalnie o tym, że ponad 90% otrzymanych wymienniczy redoksowych ma charakter reduktorów, co także jasno wynika z przedstawionych typów stosowanych monomerów lub czynnych podstawników.

Stan ten ukierunkował oczywiście wyróżniane dotychczas zastosowania głównie do procesów redukcyjnych.

7.3.1. Niektóre zastosowania wymiany redoksowej w metalurgii chemicznej

Nieudane próby wprowadzenia wymienniczy redoksowych do oddleniania wody spowodowały przetrzucenie głównego zainteresowania na procesy redukcji i w znacznie mniejszym stopniu utleniania związane z wydzielaniem metali w procesach metalurgii chemicznej.

Redukcja jonów metalicznych może być prowadzona do niższego stopnia wartościowości względnie do metalu. Wynikają stąd dwie możliwości zastosowania wymienniczy redoksowych w czynnej formie zredukowanej. W pierwszym przypadku wymiennicz redoksowy działa jak nierozpuszczalny reduktor w formie złoża kontaktowego, w drugim zachowuje się podobnie do elektrody platynowej dostarczającej elektronów. Na tej drodze możliwa jest redukcja niektórych jonów metali do metalu i wydzielenie go z roztworu, w którym pozostaną inne jony metali i ewentualne zanieczyszczenia niejonowe. Rozdzielenie takie jest możliwe, jeżeli jeden z jonów metali ma odpowiednio wysoki normalny potencjał redoksowy, a normalny potencjał redoksowy drugiego jest nieco niższy, natomiast wymiennicz redoksowy ma najniższy potencjał normalny. Opierając się na powyższych założeniach przeprowadzono liczne próby odzyskiwania cennych metali na wymienniczych redoksowych.

Szereg interesujących prac wykonano na radzieckim redoksycie EO-7. Dokonano nim separacji srebra od miedzi, ołowiu, cynku, bizmutu, niklu, kobaltu i glinu. Wymiana redoksowa jest w tym przypadku znacznie bardziej selektywna od najefektywniejszych metod wymiany jonowej, pozwalając ponadto na usuwanie nawet śladowych ilości srebra z roztworu polijonowego o znacznych stężeniach składników.

Ta sama żywica EO-7 była również używana jako uniwersalny redoksyt do celów redukcji żelaza i utleniania jonów SnO_3^{-2} w procesie elektroosadzania żelaza i cyny.

Redukcja żelaza była prowadzona z bardzo dobrymi efektami również przy zastosowaniu wymienniczy addycyjnych na bazie polistyrenu z błękitem metylenowym lub ferrocenem.

Żywice hydrochinonowo-rezorcynowo-formaldehadowe stosowane były z powo-

dzeniem do licznych redukcji, między innymi jonów: Fe^{+3} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-3}$, VO^{-3} , Ag^+ , Pu^{+4} , tak w środowisku kwaśnym jak też obojętnym. Szczególnie interesująca jest redukcja Pu^{+4} do Pu^{+3} w środowisku kwasu azotowego w obecności uranu.

Sulfonowe kopolimery 2-winyloantrachinonu, styrenu i DWB były stosowane z powodzeniem do wydzielania Ag z roztworów AgNO_3 , Cu z CuSO_4 , Te z K_2TeO_4 i Se z H_2SeO_3 , a także redukcji UO_2^{+2} z $\text{UO}_2(\text{AcO})_2$ do U^{+4} , a także VO_2^+ z $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$ przez VO^{+2} do V^{+3} oraz H_2AsO_4 do HAsO_2 .

Przy użyciu bliżej nie zdefiniowanego nieorganicznego wymiennicza redoksowego Bio-Red-HZO-1 zredukowanego dwutionianem dokonano separacji Ru^{106} z produktów rozpadu uranu. Stosowano dwuletnie słabokwaśne roztwory o stężeniu 2 μc osiągając wydajność 99,4%. W analizie chromatograficznej, przy pH 4,0 w środowisku 0,1n NH_4NO_3 , stwierdzono w wycieku Cs^{137} i Sr^{90} . Przez dalszą selektywną elucję 6n NH_4NO_3 , przy pH 1,0 wykryto Y^{90} , Ce^{144} , Pr^{144} , Pm^{147} .

7.3.2. Zastosowanie polimerów redoksowych w oczyszczaniu ścieków

Zastosowania wymienniczy redoksowych w metalurgii chemicznej przedstawiono najpierw nie tylko dlatego, że doszły one tam do stadium przemysłowego, ale również dlatego, że przykłady te są bardzo blisko spokrewnione z problematyką wodno-ściekową.

Zasadnicza różnica między tymi procesami leży w stężeniach separowanych i eliminowanych składników, które są z reguły niższe w ściekach, co dotychczas przesądzało na niekorzyść ich odzyskiwania, ale przy technikach jonowymiennych i redoksowych powinno właśnie stanowić argument za ich odzyskiwaniem, gdyż polimery usieciowane o centrach aktywnych pracują, jak już wiadomo, szczególnie efektywnie właśnie w kontakcie z roztworami rozcieńczonymi.

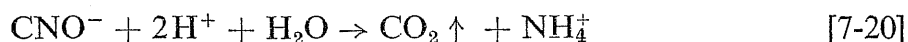
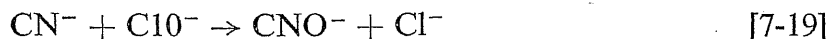
Najwcześniej i również jak dotąd najliczniej reprezentowane zastosowania dotyczą wydzielania i odzyskiwania srebra z roztworów fotochemicznych. Początkowo użyto w tym celu wymienniczy typu polistyrenowego oraz polimetyleno-styrenowego, osiągając niespotykane na drodze wymiany jonowej pojemności rzędu 22 mval/g, co stanowi ok. 240% przyłączenia metalu w stosunku do masy wymiennicza. Regenerację prowadzono siarczynem lub hydrosiarczynem sodowym.

Jeszcze lepsze wyniki uzyskano stosując żywice hydrochinonowoformaldehydowe o pojemności rzędu 38 mval/g, czyli ok. 400% przyłączenia srebra. W tym przypadku wymienniczy regenerowano elektrolitycznie osiągając uczynnienie ok. 85% pierwotnej pojemności złoża. Srebro, po przejściu przy regeneracji do roztworu, osadzało się następnie w postaci proszku czystego metalu na katodzie. Efekt sorpcyjny określono na 90÷98% w stosunku do wyjściowej zawartości srebra.

Szczególne miejsce powinna zająć wymiana redoksowa w technice unieszkodliwiania i odzyskiwania składników ścieków galwanotechnicznych, wśród których występuje szereg silnych utleniaczy i reduktorów.

W pracowni autora opracowywana jest synteza nowego typu polimerów redoksowych o szczególnie wysokim normalnym potencjale redoksowym, który kwalifikowałby ten materiał do procesów intensywnego utleniania.

Wiadomo na przykład, że dwustadyczne utlenienie jonów cyjankowych, które prowadzi się przez stadium łatwo hydrolizujących cyjanianów, m.in. przez intensywne utlenianie chlorem w reakcjach



wymaga potencjału rzędu 600 mV.

Jeżeli udałoby się uzyskać wymienniczy redoksowy o odpowiednio wysokim potencjale, możliwa byłaby powyższa reakcja utleniania bez udziału chemikaliów, w warunkach zhermetyzowania operacji w kolumnie ze złożem polimeru redoksowego.

Proces miałby oczywistą przewagę nad jonowymiennym, w którym w przypadku cyjanków zachodzi jedynie zateżnienie, nie zaś rozkład tego wysoce toksycznego jonu.

Przy zastosowaniu tej metody w galwanotechnice możliwe byłoby wykorzystanie silnie utleniających właściwości ścieków chromianowych do regeneracji złoża wymiennicza redoksowego wyczerpanego w procesie utleniania cyjanków.

Przedstawiono tylko jeden przykład możliwości zastosowania polimerów redoksowych w technologii ścieków, zaczerpnięty z prac własnych. Proces ten jest jednak z całą pewnością godzien szerszego zainteresowania niż to, z jakim się obecnie spotyka, gdyż potencjalne możliwości dalszych zastosowań w technologii ścieków są niewątpliwe, choć trudne dziś do precyzyjnego wskazania.

7.3.3. Odtlenianie wody przez wymianę redoksową

Wspomniano kilkakrotnie, że zastosowanie wymienniczy redoksowych w odtlenianiu wody dla potrzeb energetyki było genezą rozwoju syntezy i badania tego kierunku polimerów.

Choć rachunek ekonomiczny porównujący zastosowanie metod konwencjonalnych, zwłaszcza hydrazyny, z zastosowaniem polimerów redoksowych, jest ciągle niekorzystny dla tych ostatnich, to jednak obserwuje się stale pewien poziom zainteresowania odtlenianiem wody na wymienniczych redoksowych. Można nawet zaryzykować twierdzenie, że po latach zamrożenia badań nad tym kierunkiem nastąpi znaczne ożywienie. Skłania do tego szereg okoliczności, z których po jednej stronie leżą problemy stałego obniżania kosztów syntezy przydatnych tu polimerów i coraz doskonalsze ich właściwości, zwłaszcza nowe możliwości preparatywne wynikające ze stosowania kopolimerów szerokoporowatych. Z drugiej strony stale rosną wymagania odnośnie do czystości i neutralności wody w obiegach energetycznych, zwłaszcza energetyki jądrowej, a także w obiegach innych systemów, na przykład chłodniczych układów stosowanych w technikach niskich temperatur.

Powszechnie stosowana hydrazyna, przy utlenianiu według reakcji



daje absolutnie neutralne składniki, przy czym azot zostaje dodatkowo odgazowany. Nie występuje więc żadna mineralizacja wody, co jest olbrzymią zaletą tej metody.

Jednak w niekorzystnych warunkach temperaturowych powyższy proces jest poważnie zaburzany.

W temperaturach podwyższonych równocześnie z utlenianiem zachodzi termiczny rozkład hydrazyny według reakcji:



Następuje alkalizacja wody z wszystkimi negatywnymi konsekwencjami tego zjawiska.

W temperaturach obniżonych kinetyka reakcji redukcji tlenu przy użyciu hydrazyny jest niewystarczająca i nie pozwala na redukcję do poziomu $5 \div 10 \text{ g/dm}^3$, osiągalnego w normalnych warunkach temperaturowych.

W tych dwóch anomaliach kryje się właśnie główna szansa wymiany redoksowej, która może być metodą zastępczą lub komplementarną.

Nie należy się spodziewać zastosowania polimerów redoksowych w warunkach normalnych, tam gdzie konieczna będzie redukcja tlenu od poziomu $8 \div 10 \text{ mg/dm}^3$ do przedstawionego powyżej poziomu docelowego, ale technika ta może być bardzo przydatna dla usuwania szczątkowych ilości tlenu nawet do poziomu nieosiągalnego żadaną ze stosowanych obecnie metod.

Aby polimer redoksowy mógł być zastosowany w odtlenianiu wody na szeroką skalę przemysłową, musi spełniać szereg warunków:

- odznaczać się maksymalnie niskim potencjałem redoksowym,
- mieć jak największą pojemność redoksową,
- podlegać odwracalnej reakcji utleniania w operacji pracy i redukcji w operacji regeneracji,
- szybkości reakcji w obu kierunkach tak redukcji, jak też utleniania muszą odpowiadać czasowi kontaktowania faz w warunkach technicznych,
- odznaczać się dużą odpornością na destrukcyjne i starzeniowe działanie podwyższonych temperatur,
- odznaczać się całkowitą nierozpuszczalnością oraz niewprowadzeniem do wody żadnych zanieczyszczeń wtórnych pochodzących z procesów destrukcyjnych polimeru podczas pracy,
- mieć dużą trwałość chemiczną zwłaszcza na proces utleniania,
- mieć pełną odtwarzalność pojemności redoksowej w kolejnych cyklach pracy,
- mieć strukturę wewnętrzną sprzyjającą procesom dyfuzyjnym,
- odznaczać się dobrymi właściwościami mechanicznymi,
- mieć formę najkorzystniejszą z punktu widzenia hydrauliki złoża,
- ewentualnie odznaczać się zmianą barwy przy przejściu z formy zredukowanej (leukozwiązku bezbarwnego lub słabo zabarwionego) do formy utlenionej (silnie zabarwionej).

Jak widać, jest to dość obszerny zakres cech, znacznie przewyższający ilościowo i jakościowo warunki, jakie muszą spełniać w pracy wymiennicze jonowe.

Choć dla różnych typów polimerów redoksowych udało się już uzyskać najwyższe wartości poszczególnych parametrów technologicznych, to zespolenie ich w jednym materiale jest na razie nieosiągalne.

Tak na przykład redoksowe wymiennicze polikondensacyjne, a zwłaszcza polimery-

zacyjne, odznaczają się bardzo dużą „czystością” w cyklu pracy (nie wydają produktów wtórnych) i dużą reproduktywnością pojemności redoksowej: niestety szybkości reakcji w obu kierunkach są technicznie niezadowalające.

Na odmianę, sorpcyjne wymiennicze jonowo-redoksowe, łatwe preparatywnie i odznaczające się dużymi szybkościami reakcji, mają nieustabilizowaną pojemność redoksową wynikającą ze stałej wolniejszej lub szybszej elucji sorbowanych układów redoksowych, które zanieczyszczają wodę w cyklu pracy.

Literatura podaje właściwie tylko jeden produkt handlowy, służący do redukcji tlenu z wody Duolite S-10.

Został on spreparowany przez sorpcję siarczanu miedziowego na standardowym anionicie Duolite A-3. Taką formę regenerowano następnie alkalicznym roztworem silnego reduktora, jakim jest podsiarczyn, wytrącając w ten sposób metaliczną miedź we wnętrzu anionitu.

Badania tego produktu wykazały jednak wolny spadek pojemności redoksowej w kolejnych cyklach spowodowanych elucją miedzi tym większą, im większe było stężenie tlenu w wodzie.

Natomiast opisane zastosowanie innego anionitu Dowex SBR-P w instalacji pełnoprzemysłowej wiąże się nie ze specjalnym typem wymiennicza redoksowego, lecz procedurą regeneracji, która jest równocześnie obsadzeniem anionitu czynną redukcyjnie formą jonową. Roztwór regeneracyjny składał się w 90% z siarczynu sodowego w 5% z podsiarczynu sodowego i w 5% z wodorotlenku sodowego, gdyż stwierdzono, że brak alkalizacji powoduje przy dobrych efektach redukcyjnych równoczesne zakwaszenie wody od pH 9 do 4,1. Wychodząc z zawartości ok. 2 mg O_2/dm^3 osiągnięto praktycznie całkowitą redukcję tlenu, natomiast gdy woda zawierała wstępnie od 2÷8 mg O_2/dm^3 , redukcja sięgała poziomu 70 $\mu g O_2/dm^3$ i dalsze obniżenie tego poziomu aż do zera wymagało dwukrotnego zmniejszenia szybkości przepływu.

Metoda ma wszystkie wady i zalety opisanego procesu redukcji na złożu wymiennicza jonowo-redoksowego.

Inną próbowaną w skali pilotowej metodą było wytrącenie w złożu jonitu wodorotlenku żelazawego lub manganawego. Stosowano w tym celu zarówno standardowe kationity, jak też anionity.

Przez złożę silnie kwaśnego kationitu w formie wodorowej przepuszczano siarczan żelazawy lub manganawy, a następnie wytrącano odpowiedni wodorotlenek przepuszczając roztwór wodorotlenku sodowego.

Podawanie siarczanu żelazawego lub manganawego na kolumnę silnie zasadowym anionitem w formie wodorotlenowej powodowało od razu wytrącenie pożądaných wodorotlenków żelazawych lub manganawych. Tak spreparowanych wymienniczy używano do odłtleniania wody. Po wyczerpaniu pojemności redoksowej jony żelazowe lub manganowe usuwano ze złoża silnymi kwasami, a jonit ponownie obsadzano.

W warunkach polskich istnieją możliwości zarówno syntezy wysokiej klasy wymienniczy redoksowych na bazie szerokoporowatych kopolimerów S-DWB z przyłączonymi układami redoksoowymi o niskim normalnym potencjale redoksowym, jak też otrzymania wymienniczy jonowo-redoksowych przy użyciu handlowego jonitu Wofatytu MC 50 i obsadzenia go jonami miedzi.

WYKAZ PIŚMIENICTWA

- [1] *Applebaum S.B.*: „Demineralization by Ion Exchange in Water Treatment and Chemical Processing of other Liquids”, Academic Press, New York—Londyn 1968.
- [2] *Arden T.V.*: “Water Purification by Ion Exchange”, Butterworth, Londyn 1968.
- [3] *Beyer S.J., Ward A.A., Golomb A.*: *Plating*, 60, No 9 s. 932, 1973.
- [4] *Black A.P.*: *Jour AWWA*, 52, No 4 s. 1 1960.
- [5] *Black A.P., Brikner F.B., Morgan J.J.*: *Jour AWWA* No 12 s. 1547, 1965.
- [6] *Błażejewska B., Mika A., Winnicki T.*: *Przemysł spożywczy* 29, No 3 s. 106, 1975.
- [7] *Bogdaniak-Sulińska W.*: Odfenolowanie wód przez sorpcję na kopolimerach styrenowo-dwuwinylobenzenowych, praca doktorska, Warszawa 1974.
- [8] *Bortel E., Michniak B.*: „Rudy i Metale Nieżelazne”, 17, No 4 s. 156, 1972.
- [9] *Buczyło E.*: „Selektywne membrany jonitowe w procesach elektrochemicznych”, WNT, Warszawa 1967.
- [10] *Buczyło E.*: „Oczyszczanie ścieków z wytrawialni i galwanizerni”, Wyd. „Śląsk”, 1972.
- [11] *Cassidy H.G., Kim K.A.*: „Oxidation-Reduction Polymers (Redox Polymers)”, Wiley and Sons Inc., New York 1965.
- [12] *Cassidy H.G.*: *J. Pol. Sci Part D* s. 1, 1972.
- [13] *Clarke H.T.*: (wyd.), *Ion Transport Across Membranes*, Academic Press, New York, 1954.
- [14] *Cole K.S.*: *Membranes, Ions and Impulses*, Univ. of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1968.
- [15] *Craig L.C.*: *Science*, 144, 1093 (1964).
- [16] *Czmutow K.W.*: „Wymiana jonowa i jej zastosowanie” PWN, Warszawa 1962.
- [17] *Daniels S.L.*: *Proc. 45th Annual Meeting of the New York Water Pollution Controll Assoc.*, New York 1973.
- [18] *Daniels S.L., Parker D. G.*: *Environmental Science and Technol.* 7, No 8 s. 680, 1973.
- [19] *Daniels S.L.*: „Product Stewardship for Chemicals Used in Water and Wastewater Treatment”, ECS, Dow Chemical Press 1974.
- [20] *Daniels S.L.*: „Coagulation/Flocculation: State-of-the-Art” ECS, Dow Chemical Press 1975.
- [21] *Dorfner K.*: „Ion Exchangers, Properties and Applications” Ann Arbor Science Publ. Inc., Ann Arbor 1972.
- [22] *Eckenfelder W.W., Malina J.F., Gloyna E.F., Ford L.D.*: „Physical, Chemical and Biological Processes”, Univ. of Texas, Austin Press, Austin 1967.
- [23] *Ferry J.D.*: *Chem. Rev.*, 18, 373, 1936.
- [24] *Filipowski Z., Winnicki T.*: *Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej* nr 30, Wrocław 1975.
- [25] *Findlay A.*: *Osmotic Pressure*, Longmans, Green, New York, 1913.
- [26] *Firewicz H., Koch R.*: *Environment Protection Engineering* 1, No 1, s. 91, 1975.
- [27] *Gemin G.*: *Peintures, Pigments, Vernis* 47, No 10, s. 511, 1971.
- [28] *Gemin G.*: *ibid.* 48, No 3, s. 187, 1972.
- [29] *Głowiak B., Gostomczyk A. M., Winnicki T.*: *Materiały Konferencji „Ochrona czystoty powietrza”, Sbornik cytatu prednasek.* Praha 1971.
- [30] *Golomb A.*: *Plating*, 60, No 5, s. 482, 1973.
- [31] *Golomb A.*: *Electroplating and Metal Finishing* No 10, s. 12, 1973.
- [32] *Gostomczyk A.M.*: „Sorpcja gazów kwaśnych na anionitach”, *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej* nr 22, Wrocław 1974.

- [33] *Gostomczyk A.M., Trochimczuk W., Winnicki T.*: „Przenoszenie jonów i elektronów w procesach elektrodializy oraz wymiany redoksowej”. *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej* nr 3, Wrocław 1970.
- [34] *Gostomczyk A.M., Głowiak B.J.*: „Technologia procesów oczyszczania powietrza z zanieczyszczeń gazowych”. *Wyd. Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław 1973, (rozdz. 9).
- [35] *Gostomczyk A.M., Winnicki T., Mańczak M.*: *Materiały konferencji „Problemy oczyszczania ścieków przemysłowych” cz. 2*, s. 177 SITPChem. Kraków 1972.
- [36] *Gostomczyk A.M., Winnicki T., Suder S., Tomaszewska H.*: *Materiały konferencji „Vznik kyslíku dusíku a jejich zneskodování” Dum techniky, Usti nad Labem* 1974.
- [37] *Grossman A., Księżyk-Sikora A., Kusznik W., Pawlita W., Sikora J.*: *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej* nr 27, Wrocław 1974.
- [38] *Grover J.R., Gayler R., Delve M.H.*: *Desalination* **14**, s. 93, 1974.
- [39] *Helfferich F.*: *Ion Exchange*, McGraw-Hill New York, 1962.
- [40] *Hestermann G.*: *Oberflächentechnik Noll*, s. 398, 1972.
- [41] *Hills G.J., Jacobs P.W.M., Lakshminarayanaiah N.*: *Nature*, **179**, 96, 1957.
- [42] *Johnson K.D.B.*, i wsp.: *Desalination* **14**, s. 379, 1974.
- [43] *Katchalsky A., Curran P.F.*: *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*, Harvard Univ. Press, Cambridge USA, 1967.
- [44] *Kepiński J.*: (wyd.), *Odsalanie wody morskiej i słonych wód śródlądowych*, Szczecińskie Towarzystwo Naukowe, Szczecin, 1970.
- [45] *Kunin R.*: „*Ion Exchange Resins*”, Robert E. Krieger Publi. Co. Huntington, N. Y. 1972.
- [46] *Lacey R.E., Loeb S.*: „*Industrial Processing with Membranes*”, Wiley-Intersciences, New York, 1972.
- [47] *Lakshminarayanaiah N.*: *Transport Phenomena in Membranes*, Academic Press, New York, 1969.
- [48] *Laskorin B.N., Smironowa N.M., Gantman M.N.*: „*Jonoobmiennyje membrany i ich primienie*”, Gos. Izd. Lit. w Oblasti Atomnoj Nauki i Techniki, Moskwa 1961.
- [49] *Lonsdale H.K., Podall H.E.*: „*Reverse Osmosis Membrane Research*” Plenum Press, New York 1972.
- [50] *Marinsky J.A.*: „*Ion Exchange, A Series of Advances*” Dekker New York 1969.
- [51] *Marquardt K.*: *Metalloberfläche Angew Elektrochem.* **27**, No 5 s. 169, 1974.
- [52] *Marquardt K.*: *Industrieabwässer* No 7, s. 27, 1974.
- [53] *Matzko K.*: *Galvanotechnik* **63**, No 10, s. 927, 1972.
- [54] *Merten U.*: „*Desalination by Reverse Osmosis*” MIT Press, Cambridge 1966.
- [55] *Minczewski J., Chwastowska J., Dybczyński R.*: „*Analiza śladowa metody rozdzielania i zagęszczania*” WNT Warszawa 1973.
- [56] *Poranek A., Winnicki T.*: *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej* nr 27 s. 165, Wrocław, 1974.
- [57] *Porejko St., Fejgin J., Zakrzewski L.*: „*Chemia związków wielkocząsteczkowych*” WNT, Warszawa 1972.
- [58] *Porter M.C., Schratter P., Rigopoulos P.N.*: *Ind. Water Engng.* No 6, 1971.
- [59] *Prausnitz P.H., Reitstötter J.*: *Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse in Flüssigkeiten*, Steinkopff Verl., Dresden 1931.
- [60] *Pressman M.*: *Jour AWWA* No 2, s. 169, 1967.
- [61] *Priesing C.P.*: *Ind. and Eng. Chem.* **54**, No 8 s. 38, 1962.
- [62] *Rabek T.I.*: „*Teoretyczne podstawy syntezy polielektrolitów i wymienniczy jonowych*” PWN, Warszawa 1960.
- [63] *Rieman W., Walton H.F.*: „*Ion Exchange in Analytical Chemistry*” Pergamon Press, Oxford 1970.
- [64] *Saldadze K.M.*: „*Jonoobmiennyje membrany w elektrodializie*” *Izd. „Chimia”*, Leningrad 1970.
- [65] *Samsonow G.W., Nikitin N.I.*: „*Jonnyj obmien i jonity*” *Izd. „Nauka”*, Leningrad 1970.
- [66] *Shedlovsky T.*: (wyd.), *Electrochemistry in Biology and Medicine*, Wiley, New York 1955.
- [67] *Spiegler K.S.*: (wyd.), *Principles of Desalination*, Academic Press, New York, London, 1966.

- [68] *Strathmann H.*: Chemie-Ing. Techn., **42**, s. 1095, 1970.
- [69] *Strathmann H.*: *ibid* **44**, s. 1160, 1972.
- [70] *Strathmann H.*: *ibid* **45**, s. 825, 1973.
- [71] *Strathmann H., Sailer H.D., Müller H.U., Wysocki G.*: Wasser, Luft und Betrieb, **17**, No 9, s. 307, 1973.
- [72] *Strathmann H.*: Galwanotechnik **64**, n No 8, s. 644, 1973.
- [73] *Strathmann H.*: *ibid* **64**, No 10, s. 899, 1973.
- [74] *Tremillon B.*: „Jonity w procesach rozdzielczych” PWN, Warszawa 1970.
- [75] *Trochimczuk W., Winnicki T.*: „Kolumnowa wymiana jonowa” Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej nr 1, Wrocław 1971.
- [76] *Tuwiner S.B., Miller L.P., Brown W.E.*: Diffusion and Membrane Technology, Reinhold Publ. Corp., New York, London, 1962.
- [77] *Weiner R.*: „Die Abwässer der Galvanotechnik und Metallindustrie”, Leuze Verlag, Saulgau 1973.
- [78] *Wilson J.R.*: Demineralization by Electrodialysis, Butterworths Sci. Publ., London, 1960.
- [79] *Winnicki T.*: Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Sanitarnej Politechniki Wrocławskiej nr 10, s. 145, Wrocław 1971.
- [80] *Winnicki T.*: „Zjawiska towarzyszące transportowi wody przez membrany osmotyczne i jonowymienne w procesach ultrafiltracji i elektrodializy”, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej nr 13, Wrocław 1972.
- [81] *Winnicki T.*: Prace Naukowe Ośrodka Badań Prognostycznych Politechniki Wrocławskiej nr 3, Wrocław 1974.
- [82] *Winnicki T.*: Materiały szkoły „Biophysics of Membrane Transport” part. 2 p. 275, Akademia Rolnicza Wrocław 1975.
- [83] *Winnicki T., Gostomczyk A.M., Poranek A.*: Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej nr 13, Wrocław 1973.
- [84] *Winnicki T., Mańczak M., Poranek A.*: Materiały konferencyjne Ośrodka Postępu Technicznego Katowice, s. 155, WEMA Warszawa 1973.
- [85] *Winnicki T., Gostomczyk A.M., Mańczak M., Poranek A.*: Environment Protection Engineering **1**, No 1, s. 37, 1975.
- [86] *Winohradnik J.*: Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej nr 27, Wrocław 1974.
- [87] *Trochimczuk W., Bieliński L.*: Wymieniacze jonowe, Biuro Wydawnicze „Chemia”, Warszawa 1976.
- [88] Polska norma PN-73 C-89102, Polimery, Nazwy i określenia.
- [89] *Arden T.V.*: Wasserreinigung durch Ionenaustausch, Vulkan-Verlag, Essen 1973.
- [90] *Madsen R.F.*: Hyperfiltration and Ultrafiltration in Plate-and-Frame Systems, Elsevier Sci. Publ. Co., New York 1977.
- [91] *Meares P.*: Membrane Separation Processes, Elsevier Sci. Publ. Co., New York 1976.
- [92] *Norman N.L.*: Recent developments in Separation Science, CRC Press Inc. Cleveland 1978.
- [93] *Sigmund J.*: Reverse Osmosis, Elsevier Segouia, Lausanne 1975.
- [94] *Winnicki T., Błażejewska G., Mika-Gibala A., Żuk J.*: Proc. of the Fifth International Symp. on Fresh Water from the Sea, Ateny 1976.

