

MAREK GRYTA

Politechnika Szczecińska
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
e-mail: marek.gryta@ps.pl

Zatężanie wodnych roztworów kaprolaktamu metodą destylacji membranowej

Streszczenie — Omówiono prowadzony metodą wielostopniowej destylacji membranowej (MD) proces zatężania odpadowych wodnych roztworów kaprolaktamu powstających w toku produkcji nylonu-6. Wykorzystano przy tym własną instalację doświadczalną MD. W trakcie procesu MD określano w funkcji czasu (do ok. 50 h) zmiany wielkości uzyskiwanego strumienia permeatu w zależności od stężenia nadawy, wyrażanego zawartością ogólnego węgla organicznego (OWO). Jednocześnie oznaczano wartości przewodnictwa właściwego i pH destylatu a także zawartości OWO w nadawie i destylacie. Uzyskano wysoki (ponad 99,8 %) stopień oddzielenia związków organicznych. Otrzymywany destylat był niemal czystą wodą zawierającą zaledwie 220 mg/dm³ węgla organicznego oraz 60 mg azotu/dm³. Destylat taki z powodzeniem wykorzystano do ekstrakcji poliamidu po procesie jego polimeryzacji. Zaobserwowane w procesie MD zjawisko zmniejszenia przepuszczalności membran przypisano zwilżaniu porów w membranach oraz powstawaniu na ich powierzchni osadów (badania metodami SEM). Stwierdzono, że gorąca woda skutecznie wymywa utworzony osad stanowiący oligomery powstające jako produkt uboczny w trakcie polimeryzacji ε-kaprolaktamu.

Słowa kluczowe: nylon-6, kaprolaktam, wodne roztwory odpadowe, destylacja membranowa, czysta woda z odzysku.

CONCENTRATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF CAPROLACTAM BY MEMBRANE DISTILLATION

Summary — The process of concentration of waste aqueous solutions of ε-caprolactam (generated during nylon-6 production) by multistage membrane distillation (MD) was described. The own MD experimental set (Fig. 1) has been used. During the MD process the time dependence (up to approximately 50 h) of change of the permeate flux obtained, dependently on the feed concentration expressed as total organic carbon (OWO) content, was determined. The values of electrical conductivity and pH of distillate (Fig. 6 and 7) as well as OWO content in the feed and distillate (Fig. 5) were determined the same time. The high degree of organic compounds' separation was achieved (more than 99.9 %). The distillate obtained was nearly pure water containing barely 220 mg/dm³ of organic carbon and 60 mg/dm³ of nitrogen. That distillate was successfully used for polyamide extraction, after its polymerization. The observed in MD process the phenomenon of decrease in membranes' permeability was attributed to membrane pores' wetting as well as to settling of the deposits on the surface (investigations by SEM method, Fig. 2 and 4). It was found that hot water effectively leaches the deposit, consisted of oligomers formed as by-products during ε-caprolactam polymerization.

Key words: nylon-6, ε-caprolactam, wastewaters, membrane distillation, pure water recovered.

Poliamid 6 (PA 6) wytwarza się w procesie hydrolicznej polikondensacji ε-kaprolaktamu [1]; w procesie tym powstają także odpadowe wodne roztwory monomeru. W trakcie polimeryzacji z reaktora odparowuje się nadmiar wody, a wraz z nią oddestylowuje także pewna ilość kaprolaktamu. Po zakończonej reakcji uzyskany produkt przemywa się wodą zdemineralizowaną. Woda poekstrakcyjna zawiera łącznie ok. 10 % kaprolaktamu oraz małowcząsteczkowych oligomerów [1, 2]. Wydzielające się w postaci osadu oligomery depolimeryzuje się przegrzaną parą wodną i w efekcie powstaje z nich kolejny wodny roztwór monomeru. Wszystkie roztwory

kaprolaktamu gromadzi się i przesyła do instalacji odzysku monomeru. Ponieważ lotność kaprolaktamu jest zdecydowanie mniejsza od lotności wody, to do jego separacji zastosowano metody destylacyjne [1—3].

Proces zatężania wodnych roztworów tego związku prowadzi się zazwyczaj w kilkudziałowej instalacji wyparnej [2, 4]. Z zatężonego roztworu monomeru usuwa się następnie zanieczyszczenia (np. aminy), po czym oddziela się pozostałą wodę i krystalizuje kaprolaktam [2, 3]. Konieczność odparowania dużych ilości wody sprawia, że proces odzysku kaprolaktamu jest bardzo energochłonny. Z tego względu poszukuje się tańszych me-

tot zateżenia. Korzystne jest zastosowanie technik separacyjnych niewykorzystujących przemiany fazowej, np. odwróconej osmozy [4]. Niestety, wysoka wartość ciśnienia osmotycznego stężonych roztworów kaprolaktamu powoduje, że w takim membranowym procesie trudno jest uzyskać roztwory o stężeniu monomeru >5%. W tym przypadku, podobnie jak w odniesieniu do stężonych roztworów soli i innych związków, można wykorzystać destylację membranową (MD) [5, 6].

Destylacja membranowa polega na odparowaniu lotnych składników roztworu przez porowatą, niezwilżoną membranę [5]. W procesie tym są używane membrany wykonane z silnie hydrofobowych polimerów, takich jak politetrafluoroetylen, poli(fluorek winylidenu) oraz polipropylen [5, 6]. Podczas MD, w odróżnieniu od klasycznej destylacji, nie jest wymagane wrzenie cieczy, dzięki czemu w wielu przypadkach do podgrzewania zateżonego roztworu można wykorzystać nieskoenergetyczne źródła ciepła (ciepło odpadowe). Ta cecha wraz z innymi zaletami omawianej metody sprawia, że może ona być bardziej efektywna od procesów prowadzonych w konwencjonalnych układach wyparnych [5].

W trakcie MD lotne składniki roztworu zasilającego (podgrzanego do temp. 333–370 K) przechodzą do fazy gazowej wypełniającej pory membrany. Wytworzona para dyfunduje przez membranę i jest kondensowana po jej drugiej stronie. Skład przepływającej przez membranę pary (tzw. permeatu) zależy od prężności cząstkowych poszczególnych składników roztworu zasilającego. W przypadku roztworów substancji nielotnych (np. NaCl), przez membranę przepływa jedynie para wodna. Jeżeli w nadawie oprócz wody występują inne składniki lotne (np. etanol lub kaprolaktam), wszystkie one mogą się pojawić w destylacie zbieranym po drugiej stronie membrany. W temp. 353 K prężność pary nasyconej kaprolaktamu wynosi zaledwie 58,6 Pa, natomiast wody aż 47 081,6 Pa [7], co wskazuje na możliwość dobrego rozdzielania tych substancji na drodze MD.

Istnieją dwa główne zjawiska utrudniające prawidłowy przebieg destylacji membranowej. Pierwszym jest stopniowe zalewanie porów membrany przez rozdzielane roztwory (zwilżanie membran), a drugim — powstawanie na powierzchni membran osadów (tzw. *fouling*) [5]. Z tego względu wdrażanie procesu MD wymaga zawsze przeprowadzenia badań z wykorzystaniem rzeczywistych roztworów, do rozdzielania których proces ten jest proponowany. Celem referowanej poniżej pracy było właśnie takie postępowanie w odniesieniu do wodnych roztworów kaprolaktamu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

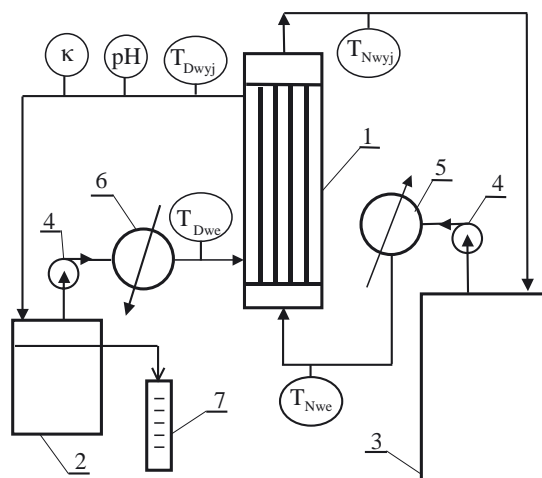
Materiał

Do badań użyto roztworu kaprolaktamu pobranego z instalacji produkcyjnej nylonu-6 (Zakłady Rhodia Poliamide Polska Sp. z o.o., Gorzów Wlkp.). Roztwór ten,

zawierający szereg zanieczyszczeń, powstawał w procesie ekstrakcji polimeru wodą zdemineralizowaną. Odznaczał się on charakterystycznym zapachem, a jego pH wynosiło 9,6.

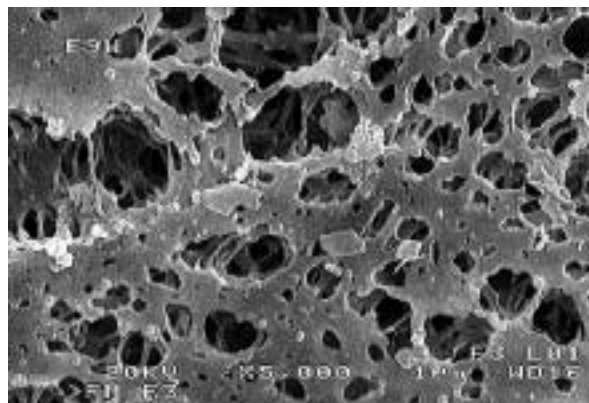
Aparatura

Użyta do zateżenia roztworu kaprolaktamu własna doświadczalna instalacja MD (rys. 1) składała się z dwóch termostatowanych obiegów cieczy: podgrzewanego roztworu kaprolaktamu (nadawa) oraz skroplonego permeatu (destylat). Obiegi te były podłączone do



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej MD: 1 — moduł membranowy, 2 — zbiornik destylatu, 3 — zbiornik nadawy, 4 — pompa, 5 — wymiennik ciepła, 6 — chłodnica, 7 — cylinder miarowy, T — termometr (N — nadawa, D — destylat), κ — konduktometr, pH — pehametr

Fig. 1. Scheme of MD experimental set: 1 — membrane module, 2 — distillate tank, 3 — feed tank, 4 — pump, 5 — heat exchanger, 6 — cooler, 7 — measuring cylinder, T — thermometer (N — feed, D — distillate), κ — conductometer, pH — pH-meter



Rys. 2. Obraz SEM powierzchni wewnętrznej fabrycznie nowej membrany kapilarnej „Accurel PP S6/2”

Fig. 2. SEM image of the internal surface of brand-new capillary membrane „Accurel PP S6/2”

modułu membranowego (powierzchnia membran 80 cm^2) o konstrukcji zbliżonej do płaszczowo-rurkowego wymiennika ciepła. W module zamontowano hydrofobowe polipropylenowe membrany kapilarne „Accurel PP” S6/2 (prod. Membrana GmbH, Niemcy) średnicy wewnętrznej $1,8 \text{ mm}$ i grubości ścianki $0,4 \text{ mm}$. Deklarowany przez producenta średni wymiar porów wynosił $0,2 \text{ }\mu\text{m}$. Obraz SEM powierzchni wewnętrznej fabrycznie nowej membrany przedstawia rys. 2. Na zdjęciu tym są widoczne liczne i niejednorodne pory powierzchniowe o wymiarach przekraczających $2\text{--}3 \text{ }\mu\text{m}$. Badania przełomów membran wykazały natomiast, że pory umiejscowione wewnątrz ścianki są jednorodne i zdecydowanie mniejsze [8]. Duże wymiary porów powierzchniowych sprawiają, że podczas procesu MD pory membrany są łatwiej wypełniane przez roztwór, co z różnych przyczyn może stać się początkiem niekorzystnego zwilżania porów z nimi sąsiadujących.

Sposób prowadzenia procesu MD

W trakcie MD nadawa (ogrzana do temp. 353 K) wpływała do wnętrza membran kapilarnych, a schłodzony (293 K) destylat płynął przestrzenią pomiędzy membranami. Destylację prowadzono w sposób ciągły, mierząc przyrosty objętości uzyskiwanego destylatu systematycznie co 2 h . W odniesieniu do danego przyrostu objętości obliczano średni w danym przedziale czasu strumień permeatu, określając dzięki temu wydajność otrzymywaną z metra kwadratowego membran w ciągu doby ($\text{dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$). Badany roztwór zateżano w kilku seriach, zasilając instalację MD w sposób szarżowy (porcje po ok. 2 dm^3).

Metody badań

— Do pomiarów przewodnictwa właściwego oraz wartości pH destylatu zastosowano miernik wielofunkcyjny „6P Ultrameter” (prod. Myron L Company).

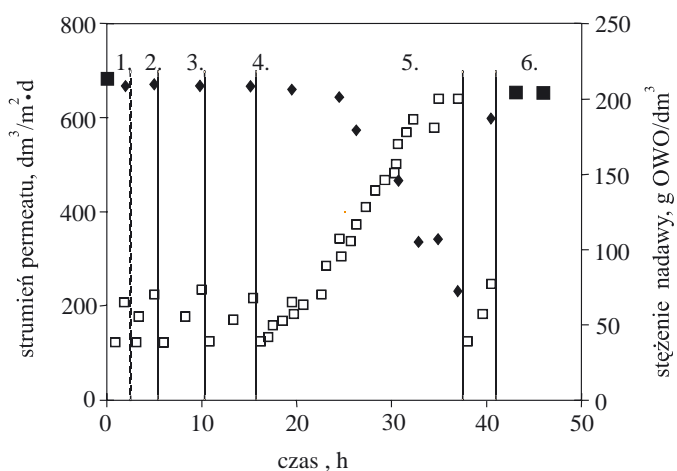
— Stężenie substancji organicznych w roztworach określano w wyniku pomiaru zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO), wykorzystując do tego celu aparat „TOC-Analyzer multi N/C” (prod. Analytic Jena). Aparat ten pozwalał na zbadanie także zawartości azotu ogólnego.

— Do badania morfologii membran oraz składu osadów powstałych na ich powierzchni użyto elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) „Jeol JSM 6100” (wariant SEM-EDS, EDS = Energy Dispersion Spectrometry).

— Do oznaczania azotu amonowego wykorzystano reakcję barwną z odczynnikiem Nesslerera (K_2HgI_4) [9].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wydajność procesów membranowych zależy z reguły od czasu ich trwania oraz od stężenia roztworu zasilającego.



Rys. 3. Zmiany wielkości uzyskiwanego strumienia permeatu w funkcji czasu (■ ◆) w zależności od wyrażonego w OWO stężenia nadawy (□). Nadawa: (■) — woda destylowana, (◆ □) — roztwór kaprolaktamu, liczby 1—6 oznaczają serie pomiarowe

Fig. 3. Time dependence of change of the permeate flux obtained (■ ◆), dependently on the feed concentration (□) expressed as OWO content. Feed: (■) — distilled water, (◆ □) — ϵ -caprolactam solution; numbers 1—6 denote the measurement series

lającego. Przebieg zateżniania badanego roztworu kaprolaktamu w funkcji czasu metodą MD przedstawiono na rys. 3.

Zateżniono sześć porcji roztworu (cyfry 1—6, por. rys. 3). Uzyskane wartości strumienia permeatu wskazują, że początkowo wydajność prowadzonego procesu była stabilna. Pierwszy pomiar wykonano stosując jako nadawę wodę destylowaną. Pozwoliło to na ustalenie, że w zastosowanych warunkach procesu jego maksymalna wydajność wynosiła $680 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$. Podobny strumień uzyskano także w przypadku rozcieńczonych roztworów kaprolaktamu. Podczas pierwszych 20 h badań roztwór zasilający wymieniano pięciokrotnie, zateżniając go za każdym razem do stężenia ok. $75 \text{ g OWO}/\text{dm}^3$. Wydzielenie z zateżnianej nadawy blisko 50-proc. wody nie spowodowało istotnych utrudnień operacyjnych.

Zateżnianie roztworu w serii 5. kontynuowano, aż do uzyskania stężenia $200 \text{ g OWO}/\text{dm}^3$ (rys. 3), co odpowiadało zawartości równiej 313 g czystego kaprolaktamu w 1 dm^3 roztworu. Gdy stężenie substancji organicznych w zateżnianym roztworze przekroczyło wartość $100 \text{ g OWO}/\text{dm}^3$, objętość odbieranego destylatu szybko się zmniejszała.

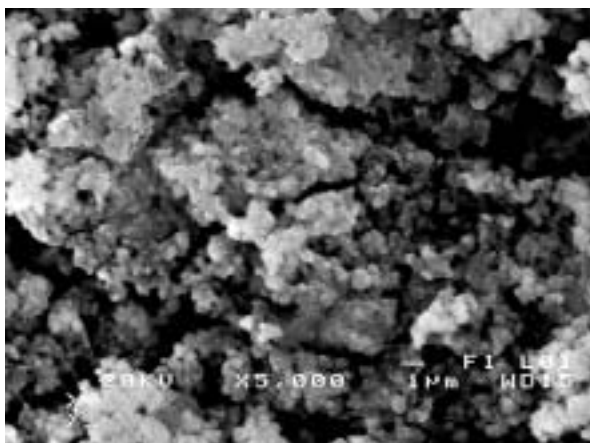
Siłą napędową transportu masy w procesie MD jest różnica prężności pary pomiędzy nadawą a destylatem. W większości spotykanych w MD przypadków o wielkości strumienia permeatu decyduje ilość dyfundującej przez membranę pary wodnej. Prężność pary wodnej maleje wraz ze wzrostem stężenia roztworu, co powoduje zmniejszenie strumienia permeatu w miarę postę-

pu zateżenia. Zaobserwowane zmniejszenie wydajności (z 680 do 250 dm³/m² · d) jest jednak zbyt duże aby można je było tłumaczyć jedynie zależnością wynikającą z prawa Raoult'a. Wyniki innych badań wskazują, że główny powód malejącej wydajności procesu stanowi wzrastający wraz ze zwiększeniem stężenia nadawy negatywny wpływ polaryzacji stężeniowej i temperaturowej [5–7].

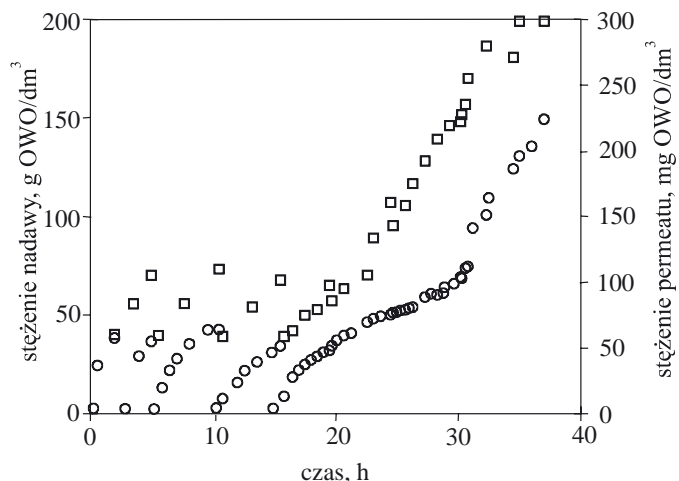
W serii 6. instalację MD ponownie zasilono rozcieńczonym roztworem kaprolaktamu i otrzymano wydajność ok. 600 dm³/m² · d, czyli mniejszą niż wartości uzyskane w odniesieniu do podobnych stężeń w seriach 1.–5. (rys. 3). Świadczy to o fakcie, że podczas prowadzenia serii 5. zmniejszyła się przepuszczalność membran, co wpłynęło na widoczny spadek wydajności. Jak już wspomniano, w procesie MD powodem redukcji przepuszczalności może być zwilżenie części porów w membranach lub powstanie na ich powierzchni osadów. Pod koniec trwania serii 5. (OWO >150 g/dm³) w zbiorniku nadawy zaobserwowano gromadzenie się białego, krystalicznego osadu. Osad ten dobrze rozpuszczał się w wodzie; były to prawdopodobnie oligomery, przechodzące do badanego roztworu podczas płukania wytwarzanego poliamidu.

Obrazy SEM próbek membran pobranych z modułu po zakończeniu serii 6. potwierdziły obecność osadu na ich powierzchni (rys. 4). Utworzony osad pokrywał znaczną część membran, blokując wloty do ich porów, co doprowadziło do zmniejszenia powierzchni odparowywania. Analiza SEM-EDS nie wykazała obecności w osadzie składników mineralnych, co dowodzi czysto organicznego składu osadu.

Ponieważ oligomery są dobrze rozpuszczalne w ciepłej wodzie, zastosowano jako nadawę gorącą wodę destylowaną, co umożliwiło rozpuszczenie powstałego na powierzchni membran osadu. Dzięki temu odzyskano początkową wydajność modułu (por. rys. 3 — dwa



Rys. 4. Obraz SEM osadu powstałego na powierzchni membran podczas zateżenia roztworów kaprolaktamu
Fig. 4. SEM image of the deposit formed on the membrane surface during the concentration of ϵ -caprolactam solutions



Rys. 5. Zmiany zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO) w nadawie (□) i destylacie (○) podczas zateżenia kolejnych porcji roztworu kaprolaktamu

Fig. 5. Changes of the content of total organic carbon (OWO) in the feed (□) and distillate (○) during the concentration of successive portions of ϵ -caprolactam solutions

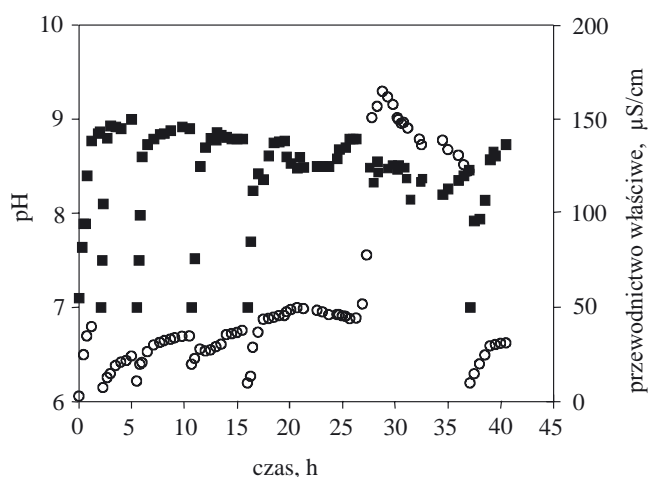
ostatnie punkty pomiarowe). Zatem okresowe płukanie modułów zmniejsza zjawisko „foulingu” membran, co umożliwia otrzymywanie w procesie MD z zadawalającą wydajnością także stężonych roztworów kaprolaktamu.

Ze względu na korzystny aspekt zamykania obiegów wody istotne jest wydzielenie z zateżonego roztworu wody jak najczystszej. Wyniki przedstawione na rys. 5 wskazują, że w procesie MD uzyskano wysoki stopień oddzielenia substancji organicznych. Stopień rozdziału, praktycznie biorąc, nie zależał od stężenia nadawy, tak więc wraz ze wzrostem tego stężenia proporcjonalnie rosły także niewielkie ilości OWO w destylacie. Badany roztwór kaprolaktamu zateżono do stężenia 200 g OWO/dm³, otrzymując destylat zawierający zaledwie 220 mg OWO/dm³, co odpowiada oddzieleniu wynoszącemu 99,9 %.

Z założenia, że oznaczana wartość OWO jest efektem jedynie obecności kaprolaktamu wynika, że w destylacie powinno znajdować się ok. 42 mg azotu/dm³. Jednak pomiar zawartości azotu ogólnego w otrzymanym destylacie wykazał, że jego stężenie szybko wzrosło i ustabilizowało się na poziomie 60 mg azotu/dm³. Z tego też względu można przypuszczać, że oprócz kaprolaktamu z nadawy do destylatu przechodziły także inne lotne związki, np. aminy.

Pomiary pH i przewodnictwa właściwego destylatu (rys. 6) wskazują, że gromadzące się w destylacie związki ulegają dysocjacji, przewodnictwo właściwe w toku procesu MD wzrosło bowiem z 5 do 40–50 μ S/cm a pH — od ok. 7 do ok. 9. Rozpuszczanie kaprolaktamu w wodzie nie powoduje zmian wartości tych parametrów.

Oznaczenia za pomocą odczynnika Nessler'a wykazały obecność w destylacie jonów amoniowych (15–20



Rys. 6. Zmiany wartości pH (■) oraz przewodnictwa właściwego (○) destylatu podczas zateżania kolejnych porcji roztworu kaprolaktamu

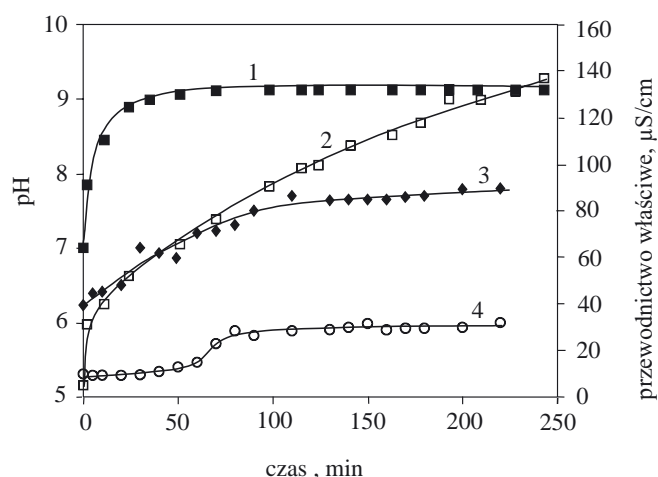
Fig. 6. Changes of pH value (■) and electrical conductivity (○) of distillate during the concentration of successive portions of ϵ -caprolactam solutions

mg NH_4^+ /dm³). Dowodzi to występowania również w zateżanych roztworach odpadowych małej ilości amoniaku.

Znaczny wzrost przewodnictwa właściwego destylatu zaobserwowany po ok. 27 h procesu wynikał z pozostawienia roztworów roboczych w instalacji na okres nocnego postoju. W tym czasie pewne fragmenty membran uległy zwilżeniu a niewielkie ilości nadawy przeniknęły przez wypełnione cieczą pory na stronę destylatu. Po uruchomieniu instalacji zanieczyszczenia zostały wypłukane z modułu membranowego, powodując wzrost przewodnictwa właściwego uzyskiwanej wody, jednak w dalszych kolejnych godzinach trwania procesu wartość przewodnictwa szybko się zmniejszała. Potwierdza to, że zwilżeniu uległ tylko nieznaczny fragment powierzchni membran i dlatego pomimo dużego stężenia nadawy wysoki stopień rozdziału nadal był zachowany (rys. 5). Wyniki innych naszych badań [5, 6] wskazują, że główną przyczyną zwilżania membran jest wspomniane już powstawanie na ich powierzchni osadów.

Z upływem czasu trwania procesu MD wartości pH i przewodnictwa właściwego destylatu stabilizowały się, po czym zaczęły wykazywać tendencję malejącą (por. rys. 6). Dowodzi to, że związki obecne w badanym roztworze i odpowiedzialne za zmianę wartości tych parametrów były w większości usuwane z nadawy już w początkowym okresie MD. Dlatego też zateżając roztwór kaprolaktamu w kilkustopniowym procesie MD można je wydzielić na I stopniu instalacji.

Potwierdzają to wyniki uzyskane w układzie dwustopniowym (rys. 7). Mianowicie, na pierwszym etapie procesu MD, świeży roztwór zateżano, odprowadzając z niego ok. 25 % wody. Podobnie jak podczas zateżania szarż w procesie wielostopniowym (rys. 5), wartości pH



Rys. 7. Zmiany wartości pH (■ ◆) oraz przewodnictwa właściwego (□ ○) destylatu w zależności od rodzaju nadawy. Nadawa: (1, 2, ■ □) — świeży roztwór, (3, 4, ◆ ○) — retentat

Fig. 7. Changes of pH value (■ ◆) and electrical conductivity (□ ○) of distillate dependently on the feed type. Feed: (1, 2, ■ □) — fresh solution, (3, 4, ◆ ○) — after retention

oraz przewodnictwa właściwego uzyskiwanego destylatu szybko rosną, po czym dążą do ustabilizowania się (krzywe 1 i 2). Następnie obieg destylatu przepłukano wodą destylowaną i wznowiono zateżanie otrzymanego na pierwszym etapie retentatu, aż do czterokrotnego zmniejszenia jego objętości. Pomimo znacznego wzrostu stężenia nadawy, jakość destylatu otrzymywanego na II stopniu MD nie ulegała istotnym zmianom (rys. 7, krzywe 3 i 4). Brak szybkich zmian wartości pH oraz przewodnictwa właściwego destylatu potwierdza, że większość lotnych związków została wydzielona z nadawy już na I stopniu MD.

Destylaty MD, zebrane podczas zateżania badanych roztworów kaprolaktamu, przetestował producent nylonu-6 w laboratorium przemysłowym, oceniając ich przydatność w charakterze czynnika służącego do ekstrakcji poliamidu po procesie polimeryzacji. Wyniki porównano z rezultatami otrzymanymi po ekstrakcji prowadzonej wodą zdemineralizowaną nie stwierdzając pogorszenia jakości ekstrahowanego produktu.

WNIOSKI

Powstające podczas produkcji nylonu-6 odpadowe wodne roztwory kaprolaktamu można zateżać w procesie destylacji membranowej uzyskując wynoszący 99,9 % stopień rozdziału. Czystość wody wydzielanej z zateżanych roztworów pozwala na zawrót jej do procesu ekstrakcji poliamidu.

Zateżanie odpadowych roztworów kaprolaktamu prowadzone w kilkustopniowej instalacji MD jest korzystne, umożliwia bowiem wydzielenie na I stopniu instalacji lotnych zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w zateżanym roztworze.

Podczas zateżenia badanego roztworu kaprolaktamu zaobserwowano wytrącanie się osadu, prawdopodobnie oligomerów. Osad ten odkładał się częściowo także na powierzchni membran. Zanieczyszczenia te usunięto z membran, płuczac instalację ciepłą wodą.

Powstawanie osadów na powierzchni membran może przyspieszyć niekorzystny proces ich zwilżania. Aby zapobiec formowaniu osadów podczas zateżenia badanego roztworu, należy kontrolować stężenie związków organicznych w otrzymywanym koncentracie; nie powinno ono przekraczac 150 g OWO/dm³.

LITERATURA

1. Seavey K. C., Khare N. P., Liu Y. A., Williams T. N., Tien Ch.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, **42**, 3900.
2. Opiola M., Pieńkowski K.: *Chemik* 1999, nr 9, 223.
3. Dipen P. J., Bruinsma O. S. L., Van Rosmalen G. M.: *Chem. Eng. Sci.* 2000, **55**, 3575.
4. Rautenbach R.: „Procesy membranowe”, WNT, Warszawa 1996.
5. Gryta M.: „Rozdzielanie składników roztworów techniką destylacji membranowej”, *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej*, Szczecin 2003, nr 577.
6. Gryta M.: *Separ. Sci. Technol.* 2002, **37**, 3535.
7. Schofield R. W., Fane A. G., Fell C. J. D., Macoun R.: *Desalination* 1990, **77**, 279.
8. Gryta M., Morawski A. W.: *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2004, **22**, 399.
9. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kozirowski B., Zerbe J.: „Fizyko-chemiczne badania wody i ścieków”, Arkady, Warszawa 1999.

Otrzymano 3 VIII 2005 r.