



Zastosowanie hybrydowego układu oczyszczania do separacji substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych¹

Izabela Kowalska
Politechnika Wroclawska

1. Wstęp

W celu zwiększenia skuteczności eliminacji mikrozanieczyszczeń z roztworów wodnych techniki membranowe coraz częściej łączy się z innymi jednostkowymi procesami oczyszczania. Odpowiednio zaprojektowane układy pozwalają na wykorzystanie w jak największym stopniu zalet jednostkowych procesów oczyszczania, zarówno klasycznych jak i membranowych, oraz znaczne ograniczenie ich wad [13]. Ze względu na szereg zalet układów hybrydowych wykorzystujących membrany prowadzone są liczne badania dotyczące rozwoju tych metod, w tym do oczyszczania roztworów zawierających substancje powierzchniowo czynne (SPC) [1, 7, 10, 12].

Połączenie procesu ultrafiltracji i wymiany jonowej jest jednym z możliwych rozwiązań problemu separacji anionowych substancji powierzchniowo czynnych (ASPC) z roztworów poniżej krytycznego stężenia micelizacji (CMC). Jak wykazują badania [6, 8] jednostkowy proces ultrafiltracji jest zadowalającą metodą separacji micel SPC z roztwo-

¹ Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2009 jako projekt badawczy nr N523 089 32/3477.

rów o stężeniu równym lub przekraczającym wartość CMC. W przypadku gdy stężenie SPC jest mniejsze, tzn. roztwór ma charakter monomeryczny, wówczas wysokociśnieniowe techniki rozdziału (nanofiltracja, odwrócona osmoza) są sugerowane jako skuteczny proces separacyjny.

Doniesienia literaturowe [14, 15] wskazują również, że zastosowanie syntetycznych żywic jonowymiennych do separacji jonowych SPC daje znacznie lepsze efekty niż typowe adsorbenty, ze względu na znacznie większą pojemność sorpcyjną wynikającą z dużej porowatości i powierzchni właściwej, stabilnej struktury chemicznej oraz możliwości odpowiedniej modyfikacji polimeru pod kątem ilości i rodzaju grup funkcyjnych.

Celem przeprowadzonych badań było określenie skuteczności usuwania ASPC z roztworów wodnych poniżej krytycznego stężenia micelizacji w hybrydowym układzie oczyszczania łączącym ultrafiltrację i wymianę jonową oraz jej porównanie ze skutecznością procesów jednostkowych. Przeanalizowano również wpływ odczynu roztworu i obecności soli mineralnej na skuteczność zaproponowanego układu oczyszczania. W badaniach wykorzystano komercyjne membrany polimerowe różniące się właściwościami hydrofilowo-hydrofobowymi oraz silnie i słabo zasadowe żywice jonowymiennie o zróżnicowanej strukturze polimeru. Jednostkowy proces ultrafiltracji i symultaniczny proces oczyszczania realizowane były w warunkach przepływu jednokierunkowego (z ang. *dead-end*) w komorze Amicon 8400.

2. Materiały i metody badawcze

2.1. Roztwory badawcze

W badaniach wykorzystano modelowe roztwory dodecylbenzeno-sulfonianu sodu (SDBS, 348,48 Da) o stężeniu 0,25 CMC przygotowywane na bazie wody destylowanej. Czystość produktu określona na podstawie zawartości alkilbenzenosulfonianów wynosiła 80%, przy czym stwierdzono obecność wyższych i niższych homologów tego związku [4].

Krytyczne stężenie micelizacji SDBS, wynoszące 800 mg/dm³, określono na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego. Badania wykonano w temperaturze 22°C metodą pierścieniową du Noüy'a, za pomocą półautomatycznego tensometru firmy Lauda. Stężenie SDBS w roztworach określano metodą miareczkowania potencjometrycznego na aparacie 785 DMP Titrimo.

W celu określenia wpływu soli mineralnej oraz odczynu roztworów na skuteczność usuwania SDBS w hybrydowym układzie oczyszczania, do roztworów modelowych dawковано chlorek sodu w ilości 0,5; 1,0 i 1,5 g/dm³. Korektę odczynu roztworu (pH=9,1), w zakresie pH=5-11, dokonywano za pomocą 0,1 n roztworów HCl i NaOH.

2.2. Membrany

W badaniach wykorzystano ultrafiltracyjne membrany firmy Microdyn-Nadir[®] wykonane z polietersulfonu i regenerowanej celulozy o wartości *cut-off* 10 kDa. Charakterystykę testowanych membran przedstawiono w tab. 1. Właściwości separacyjne polimerów testowane były w instalacji laboratoryjnej, której głównym elementem jest komora ultrafiltracyjna Amicon 8400.

Tabela 1. Charakterystyka membran Nadir[®] [2]

Table 1. Characteristics of Nadir[®] membranes [2]

Polimer	Właściwości	pH	Kąt zwilżania ^{*)} , °
Polietersulfon (UP)	Hydrofilowy o dużej odporności na działanie czynników chemicznych	0-14	85,0
Celuloza (UC)	Wysoka hydrofilowość i znaczna odporność na działanie czynników chemicznych	1-11	18,5

^{*)} Wartości wyznaczone w badaniach własnych dla membran o *cut-off* 5 kDa

2.2. Żywice jonowymienne

W badaniach wykorzystano pięć żywic anionowymiennych, których charakterystykę przedstawiono w tab. 2. Obok klasycznych żywic anionowymiennych (A100, A200, A400 i SBW) zastosowano żywicę MIEX ze składnikiem magnetycznym włączonym w strukturę polimeru. Dzięki takiej modyfikacji materiału polimerowego pojedyncze ziarna żywicy zachowują się jak magnesy, są zdolne do formowania ciężkich aglomeratów i są skutecznie separowane z wody [11].

Proces wymiany jonowej prowadzono w reaktorach o pojemności 2 dm³ zawierających 1 dm³ roztworu, do których dawковано testowane żywice w formie chlorkowej w ilości 10 cm³/dm³. Po założonym czasie mieszania (20 min.) pobierano roztwór do analiz stężenia ASPC.

Tabela 2. Charakterystyka żywic jonowymiennych [3, 5, 11]**Table 2.** Characteristics of anion-exchange resins [3, 5, 11]

Żywica	Polimer	Wielkość cząstek, mm	Pojemność wymienna ^{*)} , mmol
MIEX Orica Watercare	poliakryl makroporowaty silnie zasadowy	0,15-0,18	0,365
A100 Purolite	polistyren makroporowaty słabo zasadowy	0,60-0,85	0,109
A200 Purolite	polistyren żelowy silnie zasadowy	0,60-0,85	0,121
A400 Purolite	polistyren żelowy silnie zasadowy	0,60-0,85	0,139
SBW Wofatit	sulfonowany polistyren żelowy silnie zasadowy	0,30-1,20	0,155

^{*)} *Pojemność wymienna żywic w stosunku do SDBS wyznaczona na podst. modelu izotermy Langmuira [9]*

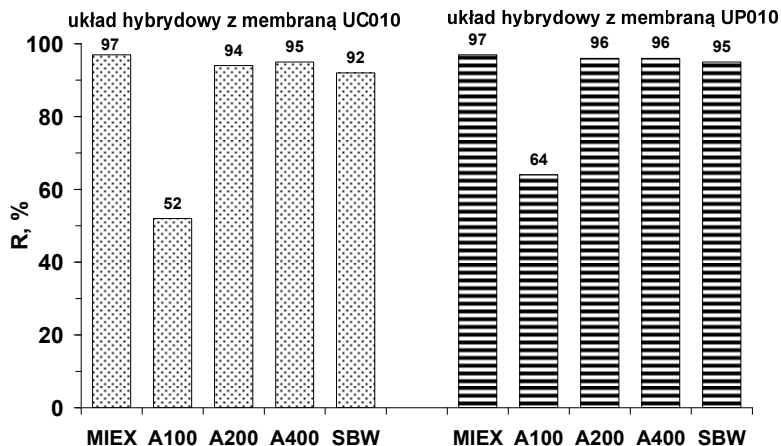
2.3. Hybrydowy układ oczyszczania

W celu określenia skuteczności separacji ASPC w hybrydowym układzie oczyszczania żywice jonowymiennie, w ilości 10 cm³/dm³, dawkowane były bezpośrednio do komory ultrafiltracyjnej Amicon 8400. Po 20 minutach trwania filtracji membranowej pobierano roztwór w celu oznaczenia stężenia ASPC.

3. Wyniki badań

Zastosowanie hybrydowego układu oczyszczania z membranami polimerowymi pozwoliło na efektywną separację anionowej substancji powierzchniowo czynnej z roztworów wodnych. Dla większości układów symultanicznych, dzięki połączeniu mechanizmu sitowego i wymiany jonowej, obserwowano ponad 95% separację ASPC (rys. 1). Jedynie zastosowanie słabo zasadowej żywicy A100 skutkowało znacznie mniejszą eliminacją ASPC na poziomie 52% i 64%, odpowiednio dla układu z membraną celulozową i polietersulfonową. Należy jednak podkreślić, że ze względu na obecność monomerów w roztworze ($c < CMC$), dominującym mechanizmem separacji w całkowitej skuteczności procesu była wymiana jonowa (rys. 2). Na skutek lokalnego zwiększenia stężenia sur-

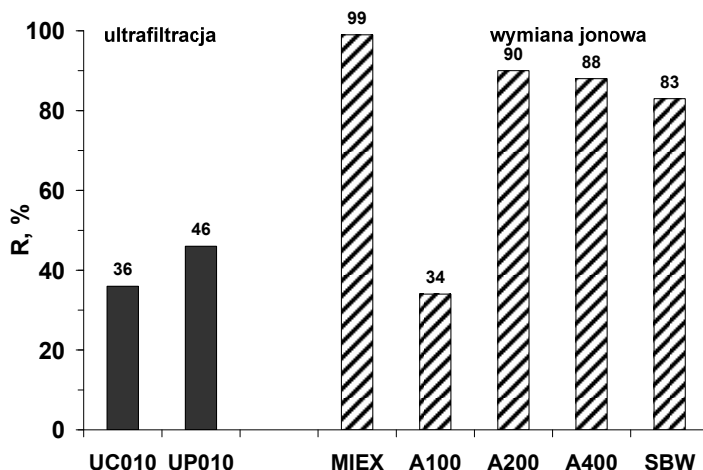
faktantu w warstwie przymembranowej może dochodzić do powstawania struktur micelarnych nawet w przypadku zastosowania roztworu surfaktantu o stężeniu poniżej CMC. Jednak mechanizm sitowy powstających premiceli i miceli będzie mniej istotny z punktu widzenia całkowitej separacji. Przedstawiona interpretacja znajduje potwierdzenie w przeanalizowanych procesach jednostkowych.



Rys. 1. Skuteczność usuwania ASPC (R , %) w hybrydowym układzie oczyszczania z membranami serii UC i UP

Fig. 1. Efficiency of anionic surfactant separation (R , %) in the hybrid purification system with UC and UP membranes

Skuteczność układu hybrydowego, analogicznie jak w przypadku wymiany jonowej szczegółowo omówionej w pracy [9], zależna była od właściwości zastosowanych żywic jonowymiennych, tj. stopnia zdysocjowania grup funkcyjnych jonitu, wielkości ziaren jonitu oraz stopnia usieciowania polimeru. Uzyskane wyniki badań wykazały, że układy hybrydowe z silnie zasadowymi jonitami charakteryzowały się bardzo zbliżoną efektywnością usuwania ASPC. Natomiast symultaniczny proces ze słabo zasadową żywicą A100, ze względu na znacznie mniejszą jej selektywność w stosunku do anionów słabych kwasów, był znacznie mniej skuteczny – średnio o ok. 30% i 40% odpowiednio dla układu z membraną UP010 i UC010.



Rys. 2. Skuteczność usuwania ASPC (R, %) w jednostkowych procesach oczyszczania: ultrafiltracji i wymiany jonowej

Fig. 2. Efficiency of anionic surfactant separation (R, %) in the individual purification processes: ultrafiltration and ion exchange

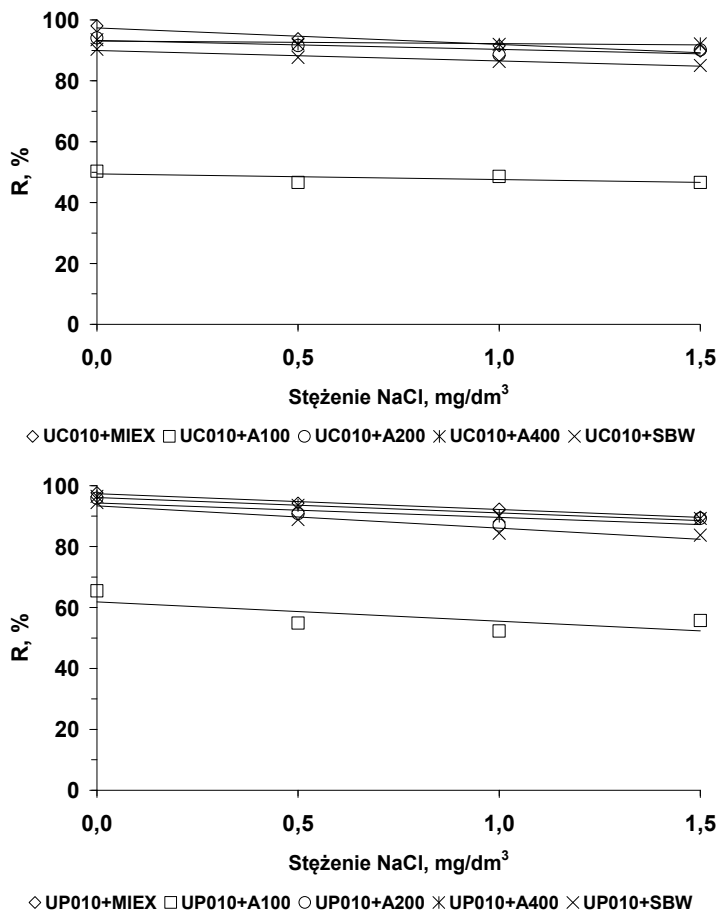
Szczególnym przypadkiem hybrydowego układu oczyszczania był symultaniczny proces z magnetyczną żywicą MIEX, która charakteryzuje się największą szybkością wymiany ASPC spośród testowanych jonitów oraz największą zdolnością wymienną w stosunku do SDBS (tab. 2). Zastosowanie układu hybrydowego z tą żywicą do separacji ASPC z roztworów poniżej krytycznego stężenia micelizacji pozwoliło uzyskać nieco gorszy efekt separacji ASPC niż dla jednostkowego procesu wymiany jonowej. Podczas wymiany jonowej realizowanej w warunkach objętościowych żywica pozostawała w stałym kontakcie z makrojonami i po ok. 10 min. ustalał się stan równowagi. Natomiast w warunkach układu hybrydowego żywica jonowymienna nie miała kontaktu z częścią adsorbentu, który przechodził do permeatu w początkowym etapie procesu UF. Skutkiem tego powierzchnia ziarna jonitu saturowana była mniejszą ilością jonów ASPC, a tym samym dochodziło do zmniejszenia siły napędowej procesu, którą stanowi różnica potencjałów elektrycznych w fazie jonitu i w fazie zewnętrznego roztworu.

W celu określenia wpływu soli mineralnej i odczynu roztworów na skuteczność zintegrowanych układów oczyszczania, do modelowych

roztworów SDBS o stężeniu 0,25 CMC (bez uprzedniej korekty odczynu) dawковано chlorek sodu w ilości 0,5-1,5 g/dm³. W drugiej serii badawczej dokonywano korekty odczynu w zakresie pH=5-11 za pomocą 0,1 n roztworu HCl i 0,1 n roztworu NaOH.

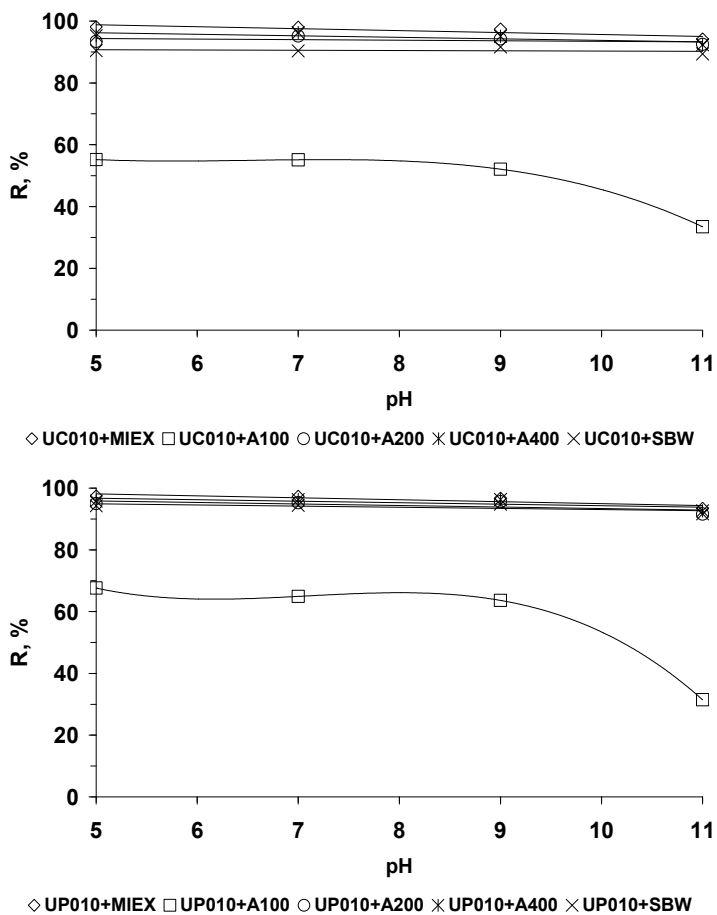
Zrealizowane badania pozwoliły stwierdzić (rys. 3), że obecność soli mineralnej (NaCl) powodowała kilkuprocentowe obniżenie skuteczności separacji ASPC w układzie hybrydowym. Najbardziej czułe na obecność soli mineralnej okazały się układy hybrydowe ze słabo zasadową żywicą A100 (10% obniżenie współczynnika retencji). Obniżenie skuteczności usuwania ASPC należy wiązać przede wszystkim z obecnością w roztworze jonów chlorkowych, które konkurowały z makroanionami o dostęp do miejsc aktywnych na ziarnach żywicy, co ograniczało wymianę jonów ASPC. Największe obniżenie współczynnika retencji dla układów hybrydowych ze słabo zasadową żywicą A100 dodatkowo związane było z jej preferencyjną wymianą anionów soli mocnych kwasów.

Skuteczność usuwania ASPC w procesie hybrydowym w zależności od wartości pH roztworów modelowych była głównie warunkowana rodzajem zastosowanej żywicy anionowymiennej (rys. 4). Stwierdzono (analogicznie jak dla jednostkowego procesu wymiany jonowej), że układy hybrydowe z silnie zasadową makroporowatą żywicą MIEX i żywicami żelowymi (A200, A400, SBW) charakteryzowały się zbliżoną efektywnością w całym zakresie analizowanych wartości pH. Natomiast dla układów hybrydowych ze słabo zasadowym anionitem A100 obserwowano wyraźne obniżenie efektywności procesu dla wartości pH=11. Przekroczenie zalecanego przez producenta zakresu pH=0-9 spowodowało ograniczenie dysocjacji grup funkcyjnych jonitu, co miało bezpośredni wpływ na dynamikę i skuteczność procesu.



Rys. 3. Skuteczność usuwania ASPC (R, %) w hybrydowym układzie oczyszczania w obecności soli mineralnej

Fig. 3. Efficiency of anionic surfactant separation (R, %) in the hybrid purification system in the presence of mineral salt



Rys. 4. Skuteczność usuwania ASPC (R, %) w hybrydowym układzie oczyszczania w zależności o pH roztworu zasilającego
Fig. 4. Efficiency of anionic surfactant separation (R, %) in the hybrid purification system vs pH of the feed solution

4. Podsumowanie

Zrealizowane badania pozwoliły stwierdzić, że:

1. Zastosowanie hybrydowego układu oczyszczania pozwoliło na efektywną (ponad 95%) separację anionowej substancji powierzchniowo czynnej z roztworów wodnych poniżej krytycznego stężenia micelizacji.
2. Skuteczność układów hybrydowych zależna była głównie od właściwości zastosowanych żywic jonowymiennych.
3. Obecność soli mineralnej powodowała kilkuprocentowe obniżenie skuteczności separacji ASPC w układzie hybrydowym. Najbardziej czułe na obecność soli mineralnej okazały się układy hybrydowe ze słabo zasadową żywicą A100 (10% obniżenie współczynnika retencji).
4. Układy hybrydowe z silnie zasadową makroporową żywicą MIEX i żywicami żelowymi (A200, A400, SBW) charakteryzowały się zbliżoną efektywnością w całym zakresie analizowanych wartości pH. Natomiast dla układów hybrydowych ze słabo zasadowym anionitem A100 obserwowano wyraźne obniżenie efektywności procesu dla wartości pH=11.

Literatura

1. **Akbil Basar C., Karagunduz A., Cakici A., Keskinler B.:** *Removal of surfactants by powdered activated carbon and microfiltration*, Water Research 38, 2117–2124, 2004.
2. Dane katalogowe producenta: Microdyn-Nadir® GmbH.
3. Dane katalogowe producenta: Purolie®.
4. Dane katalogowe producenta: Sigma.
5. Dane katalogowe producenta: Wofatit.
6. **Goers B., Mey J., Wozny G.:** *Optimised product and water recovery from batch-production rinsing waters*, Waste Management 20, 651-658, 2000.
7. **Gonzalez S., Petrovic M., Barcelo D.:** *Evaluation of two pilot scale membrane bioreactors for the elimination of selected surfactants from municipal wastewaters*, Journal of Hydrology 356, 46-55, 2008.
8. **Kowalska I.:** *Surfactant separation in pressure-driven membrane processes*, Environment Protection Engineering 2, 105-113, 2008.
9. **Kowalska I.:** *Usuwanie anionowych substancji powierzchniowo czynnych w procesie wymiany jonowej*, Ochrona Środowiska 1, 25-29, 2009.

10. **Seo G.T., Lee T.S., Moon B.H., Lim J.H.:** *Ultrafiltration combined with ozone for domestic laundry wastewater reclamation and reuse*, Water Supply 5-6, 387-392, 2001.
11. **Slunjski M., Cadee K., Tattersall J.:** *MIEX[®] resin water treatment*, Proc. Aquatech, Amsterdam 2000, www.miexresin.com.
12. **Sostar-Turka S., Petrinica I., Simonic M.:** *Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration*, Resources, Conservation and Recycling 44, 185-196, 2005.
13. **Van der Bruggen B., Curcio E., Drioli E.:** *Process intensification in the textile industry: the role of membrane technology*. Journal of Environmental Management 73, 267-274, 2004.
14. **Yang W. B., Li A., Fan J., Yang L., Zhang Q.:** *Mechanism and behavior of surfactant adsorption onto resins with different matrices*, Reactive and Functional Polymers 67, 609-616, 2007.
15. **Yang W. B., Xia M., Li A., Yang L., Zhang Q.:** *Adsorption of branched alkylbenzene sulfonate onto styrene and acrylic ester resins*, Chemosphere 64, 984-990, 2006.

Application of Hybrid Purification System for Surfactant Separation from Water Solutions

Abstract

Limitation of individual purification processes resulted in development of so-called hybrid processes. Integration of two purification processes in one working unit may have a synergetic effect resulting in separation improvement.

The aim of the study was to determine the effectiveness of ASPCA removal from aqueous solutions below critical micellization concentration in a hybrid system that combines ultrafiltration treatment and ion exchange, and its comparison with the effectiveness of individual processes. Effect of pH and the presence of mineral salts on the effectiveness of the proposed treatment system was analysed. Commercial polymer membranes differing with hydrophilic-hydrophobic properties and strongly and weakly basic ion exchange resins with different structure of the polymer were used. Unit process of ultrafiltration and simultaneous purification process were carried out under conditions of unidirectional flow (dead-end) in the Amicon chamber 8400.

During studies ultrafiltration membranes of Microdyn-Nadir[®] company made of polyethersulphone and regenerated cellulose with cut-off value of 10 kDa were used. The characteristics of the tested membranes are presented in

Table 1. Separation properties of polymers were tested in the laboratory installation, which main element is the Amicon 8400 ultrafiltration chamber.

During studies five anionexchange resins which characteristics are presented in Table 2 were used. Apart from the classic anionexchange resin (A100, A200, A400 and SBW) MIEX resin was applied with a magnetic component included in the structure of the polymer. Thanks to such modification of the polymer material single grains of resin behave like magnets, they are capable of forming heavy agglomerates and are effectively separated from water.

It was stated that hybrid processes with strong-base resins were very effective (above 95%) in surfactant separation from water solutions below its critical micelle concentration. The efficiency of the hybrid processes was also found to largely depend on the type of the anion exchange resin. The presence of mineral salt in the treated solution resulted in a few percentage decreasing of surfactant retention. The effectiveness of the process in the applied pH range (pH=5-11) was stable for strong-base resins (MIEX, A200, A400 and SBW). However, at pH=11 significant deterioration in surfactant retention was noticed for the hybrid process with the weak-base A100 resin.