ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.46 Nr kol. 1536

Wojciech KUJAWSKI[1], Andrzej WARSZAWSKI[1], Włodzimierz RATAJCZAK[2], Wiesław CAPAŁA[2], Tadeusz PORĘBSKI[2], Izabela OSTROWSKA[2]

EFEKTYWNOŚĆ MEMBRAN HYDROFOBOWYCH W PERWAPORACYJNYM USUWANIU FENOLU I ACETONU ZE ŚCIEKÓW

Streszczenie. Badano możliwości zastosowania perwaporacji do oczyszczania ścieków z produkcji fenolu i acetonu. Określono właściwości perwaporacyjne handlowych membran kompozytowych PEBAX 4033, PERVAP 1060 i PERVAP 1070 w odniesieniu do mieszanin woda-fenol oraz woda-fenol-aceton. Stwierdzono, że najlepsze usunięcie fenolu uzyskano stosując membranę PEBAX 4033.

EFFICIENCY OF THE HYDROPHOBIC MEMBRANES IN PERVAPORATIVE REMOVAL OF PHENOL AND ACETONE FROM WASTE WATER

Summary. The possibility of application of pervaporation in treatment of waste waters from the production of phenol and acetone was investigated. The pervaporation properties of commercially available composite membranes PEBAX 4033, PERVAP 1060 and PERVAP 1070 in contact with water-phenol and water-phenol-acetone mixtures were determined. It was found that the best removal of phenol was observed for the PEBAX 4033 membrane.

[1] Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, e-mail: kujawski@chem.uni.torun.pl

[2] Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-763 Warszawa, e-mail: wlorat@ichp.pl

1. Wstęp

Podczas produkcji fenolu metodą kumenową [1] w oddziale destylacji fenolu i acetonu powstają ścieki w ilości 0,2-0,5 t na tonę wytworzonego fenolu. Zawierają one między innymi (w% mas.): 3-6% acetonu, 2-3% fenolu, do 0,1% węglowodorów aromatycznych, głównie kumenu i α-metylostyrenu, 2-3% soli sodowych kwasu siarkowego(VI) i kwasów organicznych, głównie kwasu mrówkowego. Ścieki te przed skierowaniem do biologicznej oczyszczalni muszą być poddawane wstępnemu oczyszczeniu na terenie wytwórni fenolu.

W praktyce przemysłowej stosuje się kilka różnych technologii wstępnego oczyszczania ścieków z oddziału destylacji fenolu i acetonu. Aceton usuwa się ze ścieków destylacyjnie, zaś fenol – poprzez ekstrakcję lub sorpcję [2].

Zastosowanie procesów membranowych w technologiach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków pozwala na oczyszczanie lub frakcjonowanie danego strumienia zanieczyszczenia lub na zatężanie określonego składnika. W przypadku ścieków i wód poprodukcyjnych, zawierających ciekłe związki organiczne, alternatywną techniką oczyszczania jest perwaporacja [3]. Technika ta, w połączeniu z klasycznymi technikami rozdziału (np. sorpcją na żywicach polimerowych), może doprowadzić do istotnego zmniejszenia ładunku zanieczyszczeń odprowadzanego do ścieków.

W niniejszym opracowaniu przedstawione będą wyniki dotyczące właściwości selektywnych i transportowych perwaporacyjnych membran hydrofobowych w zastosowaniu do usuwania acetonu i fenolu ze ścieków.

2. Część doświadczalna

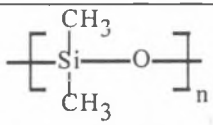
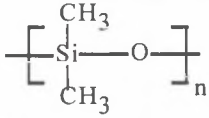
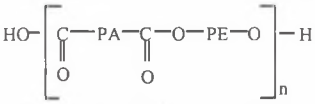
Przeprowadzono badania perwaporacyjnych właściwości separacyjnych i transportowych wybranych membran komercyjnych w kontakcie z mieszaniną:

- dwuskładnikową woda-fenol, w zakresie stężeń 0-5% mas. fenolu (T = 333 K),
- trójskładnikową woda-fenol-aceton, w zakresie stężeń 0-7% mas. składnika organicznego, przy stosunku masowym fenol:aceton=2:1 (T = 333 K).

Badania wykonywano stosując kompozytowe membrany hydrofobowe produkcji Sulzer Chemtech Membrane Systems AG (Niemcy) oznaczone symbolami PERVAP-1060 i PERVAP-1070 oraz membranę produkcji GKSS (Niemcy) o symbolu PEBAX-4033. Są to wielowarstwowe membrany kompozytowe różniące się rodzajem i grubością warstwy selektywnej (tabela 1).

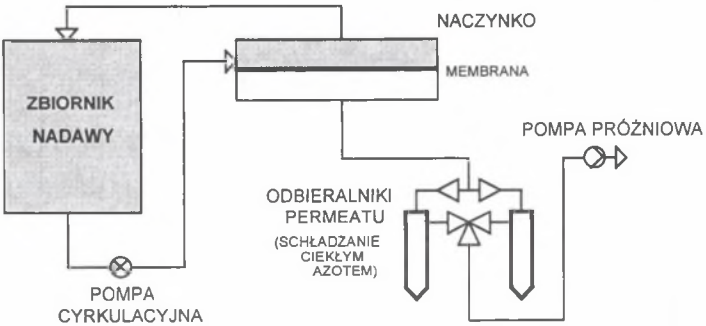
Tabela 1

Charakterystyka badanych membran na podstawie danych producentów

Membrana	Grubość warstwy selektywnej [μm]	Materiał polimerowy warstwy selektywnej	Wzór strukturalny polimeru
PERVAP-1060	8	PDMS*	
PERVAP-1070	10	PDMS z zeolitem ZSM-5**	
PEBAX-4033	80	PEBA***	

*) PDMS – polidimetylosiloksan
**) wzór zeolitu ZSM-5: $Na_n [Al_n Si_{(96-n)} O_{192}] \sim 16 H_2O$ $n < 27$
***) kopolimer blokowy polieter-poliamid [4]

Pomiary perwaporacji prowadzono metodą szarżową w laboratoryjnym zestawie do perwaporacji firmy SULZER Chemtech Membrane Systems AG (Niemcy) przedstawionym schematycznie na rys. 1. Powierzchnia membrany wynosiła 170 cm^2, początkowa objętość nadawy – 3 dm^3. Pary permeatu wymrażane były w odbieralnikach chłodzonych ciekłym azotem. Ciśnienie po stronie permeatu utrzymywano poniżej 1 mbar.



Rys. 1. Schemat aparatury do perwaporacji
Fig. 1. Scheme of the pervaporation set-up

W trakcie procesu okresowo pobierano próbki permeatu i nadawy. Pomiary strumienia permeatu oraz składu nadawy i permeatu rozpoczynano po osiągnięciu przez układ stanu stacjonarnego, co następowało po upływie ok. 1 godziny od momentu rozpoczęcia procesu.

Strumień permeatu określano wagowo. Do ilościowego określania składu nadawy i permeatu wykorzystywano chromatograf gazowy VARIAN 3300, z oprogramowaniem do zbierania i przetwarzania danych BORWIN.

Selektywność badanych membran określano na podstawie wartości współczynnika selektywności α:

$$\alpha = \frac{w_A^P}{(1-w_A^P)} \frac{(1-w_A^N)}{w_A^N} \tag{1}$$

gdzie: w oznacza ułamek masowy, indeks dolny A odnosi się do składnika przenoszonego preferencyjnie przez membranę, natomiast indeksy górne N oraz P oznaczają odpowiednio nadawę i permeat.

3. Wyniki

3.1. Układ woda-fenol

3.1.1. Właściwości separacyjne membran hydrofobowych w rozdziale mieszaniny woda-fenol

Właściwości separacyjne badanych membran przedstawiono w tab. 2. Spośród badanych membran najlepszymi właściwościami separacyjnymi wyróżniała się membrana PEBAX-4033. Jest to membrana z polimeru blokowego poliamid–polieter, gdzie część silnie hydrofobową stanowi polieter, zaś poliamid wykazuje właściwości hydrofilowe [4].

Tabela 2

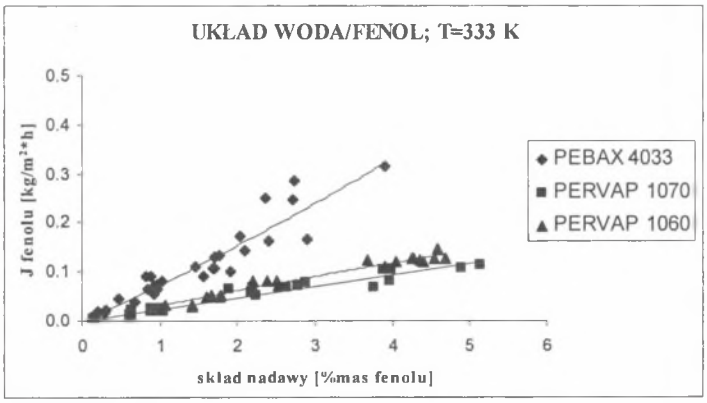
Właściwości selektywne badanych membran

	PEBAX 4033		PERVAP 1070		PERVAP 1060	
Skład nadawy [%mas. fenolu]	Skład permeatu [%mas. fenolu]	α	Skład permeatu [%mas. fenolu]	α	Skład permeatu [%mas. fenolu]	α
1.0	29.9	42.4	11.5	14.0	4.0	4.1
2.0	46.1	41.7	21.7	13.6	7.4	3.9
4.0	61.9	39.0	34.0	12.3	12.8	3.5

Porównanie współczynników selektywności membran PERVAP-1060 i PERVAP1070 (tab. 2) wskazuje na korzystny wpływ zeolitu w membranie PERVAP-1070 na jej właściwości selektywne. Relatywnie wysokie współczynniki separacji α membrany PEBAX-4033 potwierdzają możliwość efektywnego usunięcia fenolu z wody z zastosowaniem tej membrany w technice perwaporacji próżniowej.

3.1.2. Właściwości transportowe membran hydrofobowych w rozdziale mieszaniny woda-fenol

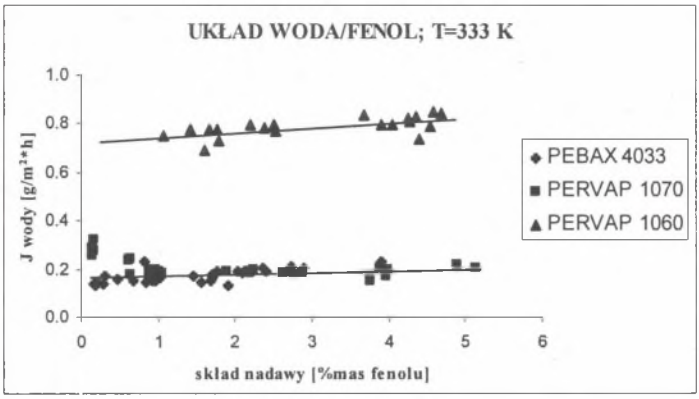
Cząstkowy strumień fenolu w funkcji składu nadawy przedstawiono na rys. 2. Strumień permeatu wzrasta proporcjonalnie do zawartości fenolu w nadawie, niezależnie od rodzaju badanej membrany. Fenol jest transportowany najlepiej przez membranę PEBAX-4033 (rys. 2) dzięki swojemu dużemu powinowactwu do materiału polimerowego tej membrany. Transport fenolu przez membrany wykonane z polidimetylosiloksanu, zarówno domieszkowanego zeolitem, jak i niedomieszkowanego, odbywa się podobnie.



Rys. 2. Cząstkowe strumienie fenolu w funkcji składu nadawy
Fig. 2. Partial phenol fluxes vs. feed composition

Analiza zależności stężeniowej strumienia wody (rys. 3) wskazuje, iż w badanych membranach strumień wody jest praktycznie stały w zakresie badanych składów nadawy. Wynika to z faktu, że w tym zakresie stężeń woda stanowi przeważający udział w składzie nadawy i jej stężenie zmienia się niewiele.

Porównanie strumieni cząstkowych wody przez membranę PERVAP-1060 (z PDMS) oraz PERVAP-1070 (z PDMS domieszkowanego zeolitem) pozwala wyjaśnić różnice w selektywnościach tych membran w transporcie fenolu. Strumień wody przez membranę PERVAP-1070, z uwagi na obecność hydrofobowego zeolitu, jest znacznie mniejszy niż przez membranę PERVAP-1060. Tak więc, pomimo zbliżonych wartości strumieni cząstkowych fenolu dla membran PERVAP 1070 i PERVAP 1060, selektywność tej pierwszej jest znacznie większa (tab. 2).



Rys. 3. Strumienie wody w perwaporacji mieszaniny woda-fenol w funkcji składu nadawy

Fig. 3. Water fluxes in pervaporation of water-phenol mixture vs. feed composition

3.2. Układ woda-fenol-aceton

3.2.1. Właściwości separacyjne membran hydrofobowych w rozdziale mieszaniny woda-fenol-aceton

W tabeli 3 porównano selektywność badanych membran w stosunku do fenolu, w kontakcie z mieszaniną dwuskładnikową woda-fenol i trójskładnikową woda-fenol-aceton. Z zestawienia wynika, że badana membrana preferencyjnie separuje fenol ($\alpha>1$), przy czym najlepsze właściwości selektywne wykazuje membrana polieterowo-poliamidowa PEBAX-4033. Z dwóch membran formowanych z PDMS lepsze właściwości separacyjne wykazuje membrana PERVAP-1070 z uwagi na obecność wypełnienia zeolitowego.

Tabela 3

Porównanie właściwości selektywnych membran w kontakcie z mieszaniną trójskładnikową (woda-fenol-aceton) i dwuskładnikową (woda-fenol)

	PEBAX 4033		PERVAP 1070		PERVAP 1060	
Skład nadawy [% mas. fenolu]	α $H_2O/PhOH/Ac$	α $H_2O/PhOH$	α $H_2O/PhOH/Ac$	α $H_2O/PhOH$	α $H_2O/PhOH/Ac$	α $H_2O/PhOH$
1	33.0	42.4	5.5	14.0	1.4	4.1
2	22.0	41.7	5.1	13.6	1.4	3.9
4	13.5	39.0	4.5	12.3	1.3	3.5

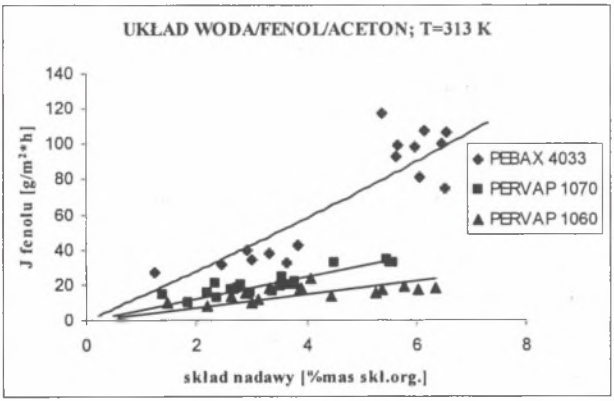
PhOH - fenol
Ac - aceton

Należy podkreślić, że dla mieszaniny o identycznej zawartości fenolu w nadawie badane membrany wykazują gorsze właściwości separacyjne w kontakcie z mieszaniną trójskładni-

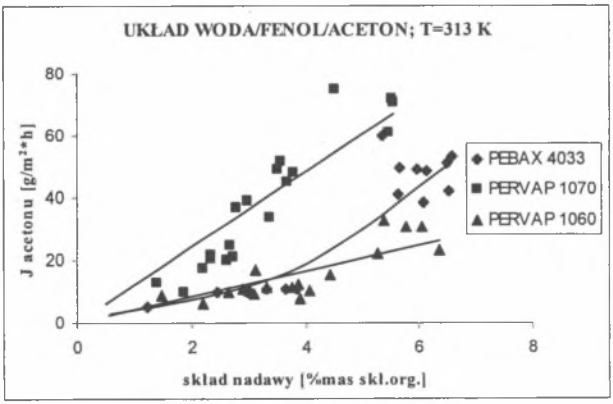
kową niż w kontakcie z mieszaniną dwuskładnikową (tab. 3). Podobne relacje pomiędzy selektywnościami składnika organicznego w układzie dwu- i trójskładnikowym zaobserwowano dla układu woda-MTBE i woda-MTBE-metanol [5, 6].

3.2.2. Właściwości transportowe membran hydrofobowych w rozdziale mieszaniny woda-fenol-aceton

Właściwości transportowe badanych membran w kontakcie z mieszaniną woda-fenol-aceton przedstawiono na rys. 4-6. Analizując stężeniowe zależności cząstkowych strumieni acetonu i fenolu przez badane membrany, należy stwierdzić, że najbardziej efektywny



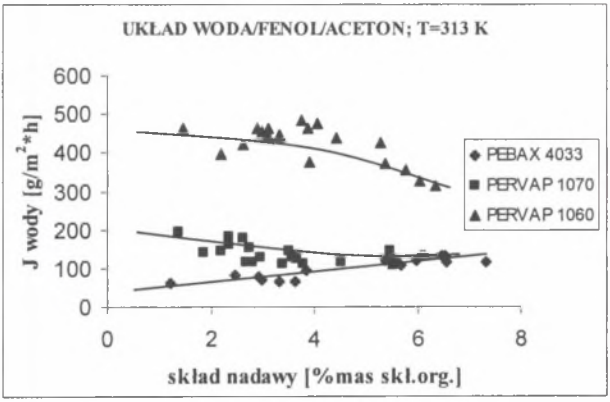
Rys. 4. Strumienie cząstkowe fenolu w perwaporacji mieszaniny woda-fenol-aceton w funkcji składu nadawy
Fig. 4. Phenol partial fluxes in pervaporation of water-phenol-acetone mixture vs. feed composition



Rys. 5. Strumienie cząstkowe acetonu w perwaporacji mieszaniny woda-fenol-aceton w funkcji składu nadawy
Fig. 5. Acetone partial fluxes in pervaporation of water-phenol-acetone mixture vs. feed composition

transport fenolu odbywa się przez membranę PEBAX-4033 (rys. 4), natomiast aceton najłatwiej transportowany jest przez membranę z wypełnieniem zeolitowym, tj. PERVAP-1070 (rys. 5). Ogólnie, wzrost zawartości składnika organicznego w nadawie powoduje zwiększenie cząstkowego strumienia tego składnika przez membranę.

Stężeniowe zależności cząstkowego strumienia wody przez badane membrany w kontakcie z układem woda-fenol-aceton mają podobny przebieg jak w przypadku układu dwuskładnikowego woda-fenol. Największy strumień wody zaobserwowano w przypadku membrany PERVAP-1060, natomiast strumienie wody przez membrany PERVAP-1070 i PEBAX-4033 były podobne (rys. 6).



Rys. 6. Strumienie cząstkowe wody w perwaporacji mieszaniny woda-fenol-aceton w funkcji składu nadawy
Fig. 6. Water partial fluxes in pervaporation of water-phenol-acetone mixture vs. feed composition

Szczegółowa analiza zależności przedstawionych na rys. 4-6 pozwala także na iterpretację wpływu wypełnienia zeolitowego w membranie z PDMS na transport fenolu, acetonu i wody. Strumienie fenolu przez membranę z PDMS (PERVAP-1060) oraz przez membranę z PDMS domieszkowaną hydrofobowym zeolitem (PERVAP-1070) są porównywalne. Oznacza to, że wypełnienie zeolitowe ani nie wspomaga transportu cząsteczek fenolu, ani go nie hamuje (rys. 4). Natomiast w przypadku acetonu (rys. 5) cząstkowy strumień acetonu przez membranę PERVAP-1070 jest znacznie większy niż przez membranę PDMS bez zawartości zeolitu. Obecność zeolitu zwiększa sorpcję acetonu, a transport zachodzi zarówno przez matrycę polimerową, jak i przez pory zeolitu [5-7].

Zeolitowe wypełnienie membrany z PDMS znacząco wpływa także na zmniejszenie transportu wody przez membranę PERVAP-1070 (rys. 6), poprzez wydłużenie drogi dyfuzji cząsteczek wody. Ogólnie wpływa to na polepszenie właściwości selektywnych membrany PERVAP-1070 w porównaniu z membraną PERVAP-1060, w rozdziale mieszanin wodno-organicznych.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

- Najlepsze właściwości separacyjne w usuwaniu fenolu z mieszanin woda-fenol i woda-fenol-aceton wykazuje membrana z kopolimeru poliamid-polieter (PEBAX-4033). Ta membrana zapewnia również najbardziej skuteczny transport fenolu.
- Uwzględniając zarówno współczynniki separacji, jak i strumienie cząstkowe składników organicznych, można stwierdzić, że do usuwania fenolu i acetonu z mieszaniny trójskładnikowej woda-fenol-aceton mogą być wykorzystane membrany PEBAX-4033 i PERVAP-1070.

Podziękowania

Niniejsza praca została wykonana w ramach projektu badawczego Komitetu Badań Naukowych nr 3 T09C 017 18.

Autorzy dziękują mgr Magdalenie Kalbarczyk za udział w części eksperymentalnej pracy.

Literatura

1. Jordan W., van Barneveld H., Gerlich O., Kleine-Boymann M., Ullrich J.: Phenol, in: Elves B., Hawkins S., Russey W., Schulz G. (Eds.), Ullmanns Encyclopaedia of Industrial Chemistry, vol. A 19, VCH Publishers, Weinheim, 1991, s. 299-312.
2. Ratajczak W., Plesnar M., Żebrowski M. i in.: Sposób oczyszczania ścieków zawierających fenol i aceton. P-317766 (1996).
3. Kujawski W.: Application of Pervaporation and Vapor Permeation in Environmental Protection. Polish Journal of Environmental Sudies, 2000, t. 9, nr 1, s. 13-26.
4. Flesher J.R., Jr., [w:] High Performance Polymers. Their Origin and Development, R.Seymour and G.S.Kirshenbaum (Eds.), Elsevier Science Publishing Co., 1986, s. 401-408.
5. Kujawski W.: Pervaporative removal of organics from water using hydrophobic membranes. Binary mixtures, Sep. Science Technol. 35 (2000) 89-108.
6. Kujawski W., Roszak R.: Pervaporative Removal of Volatile Organic Compounds from Multicomponent Aqueous Mixtures, wysłano do Sep. Science and Technology.

7. te Hennepe H.J.C., Boswerger W.B.F., Bargeman D., Mulder M.H.M., Smolders C.A.: Zeolite-filled silicone rubber membranes. Experimental determination of contentration profiles, J. Membr. Sci. 1994, z. 89, s.185-196.

Abstract

Paper deals with the application of pervaporation process in the treatment of waste water from the production of phenol and acetone. During synthesis of phenol and acetone by the cumene method, 1-1.5 wt.% of the produced phenol is released into the environment with waste waters.

The pervaporation properties of commercially available composite membranes PEBAX-4033, PERVAP-1060 and PERVAP-1070 (Table 1) in contact with water-phenol and water-phenol-acetone mixtures were determined. Experiments were performed at the standard laboratory pervaporation setup with the membrane area of 170 cm^2 (Fig. 1). Obtained results showed that poly(ether block amide) membrane (PEBAX-4033) had the best separation properties in the removal of phenol from the both, binary and ternary mixtures (Table 2). Membrane selectivities were smaller in contact with ternary mixture comparing to binary mixture (Table 3). Partial permeate fluxes of phenol through both PDMS membranes are practically the same. It means that the presence of zeolite filling of PERVAP-1070 membrane does not influence the phenol transport (Figs. 2, 4). On the other hand flux of water is much smaller through the PDMS membrane with the zeolite filling (PERVAP-1070) comparing to the pure PDMS membrane (PERVAP-1060) - Figs. 3, 6. The enhancement of transport in the presence of zeolite is observed in the case of acetone transport (Fig. 5). On the basis of the selective and transport properties of investigated membranes one can state that the efficient removal of phenol from waste waters could be obtained with both PEBAX-4033 and PERVAP-1070 membranes.