

Wojciech CICHY¹, Stefan SCHLOSSER², Jan SZYMANOWSKI¹

WYDZIELANIE FENOLI Z ROZTWORÓW WODNYCH ALKILOAMINAMI I TLENKAMI TRIALKILOFOSFIN PRZY UŻYCIU MEMBRAN CIEKŁYCH

Streszczenie. Zbadano odzysk fenolu ze strumieni wodnych stosując membranę grubowarstwową oraz dwa równoległe moduły hollow fibers. Cyanex[®]923 był efektywniejszym przenośnikiem od trioktyloaminy oraz Amberlite[®] LA-2.

SEPARATION OF PHENOLS FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH ALKYLAMINES AND TRIALKYLPHOSPHINE OXIDES USING LIQUID MEMBRANES

Summary. Recovery of phenol from aqueous streams in BLM and two hollow fiber parallel modules was studied. Cyanex[®]923 was more effective carrier than trioctylamine and Amberlite[®] LA-2

1. Wprowadzenie

Fenole należą do grupy najbardziej uciążliwych dla środowiska zanieczyszczeń. Ich źródłem są ścieki z rafinerii ropy naftowej, gazowni, koksowni i zakładów przerobu smoły, zakładów produkcji farmaceutyków, środków ochrony roślin, barwników oraz innych zakładów przemysłu chemicznego. Z uwagi na wysoką toksyczność fenoli dla organizmów żywych konieczne jest ich usuwanie ze ścieków.

¹ Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej,
pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań, e-mail: Jan.Szymanowski@put.poznan.pl

² Department of Chemical and Biochemical Engineering, Slovak University of Technol-
ogy, Radlinskeho 9, 81237 Bratislava, Slovakia, e-mail: schlosser@cvt.stuba.sk

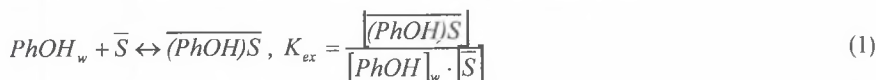
2. Część eksperymentalna

W pracy użyto następujących przenośników: tlenku trialkilofosfiny (Cyanex[®]923), 93%, Cytec, Canada; N-dodecylo-N-(1,1,3,3,5,5-heksametyloheksylo)aminy (Amberlite LA-2), cz., Fluka, RFN; trioktyloaminy (TOA), cz., Fluka, RFN. Jako rozpuszczalnik stosowano frakcję niskoaromatycznej nafty C₁₀-C₁₃, Slovnaft, Słowacja.

Fenol wydzielano zarówno w klasycznym procesie ekstrakcji, jak i w procesach permeacji przez membrany ciekłe. Zastosowano aparat z membraną grubowarstwową oraz układ dwóch komercyjnych modułów LiquiCel[®]. Dokładny opis aparatów oraz warunków prowadzenia eksperymentów opublikowano we wcześniejszych pracach [1, 2].

3. Teoria

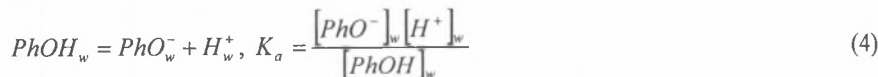
W całym zakresie pH dla przenośnika Cyanex[®]923 oraz powyżej 4 dla TOA i powyżej 5.5 dla Amberlite[®] LA-2 badane ekstrahenty (S) tworzą z fenolem kompleks 1:1 [3].



Jednocześnie zachodzi czysto fizyczna ekstrakcja fenolu oraz jego dimeryzacja w fazie organicznej:



Przy pH powyżej 8 fenol ulega dysocjacji:



Pozwala to na efektywną reekstrakcję fenolu do roztworu wodorotlenku sodu.

Uwzględnienie wymienionych reakcji prowadzi do następujących równań bilansowych fenolu oraz ekstrahenta:

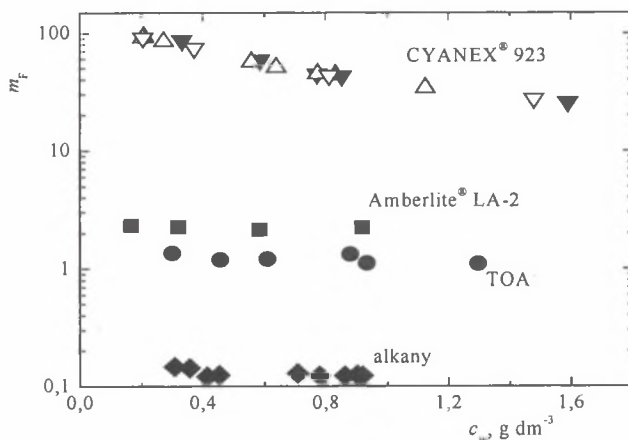
$$[\overline{PhOH}]^I = [\overline{PhOH \cdot S}] + D^0 [PhOH]_w + nK_{as} (D^0)^n [C_6H_5OH]_w^n \quad (5)$$

$$[\bar{S}]^I = [\bar{S}] + [\overline{PhOH \cdot S}] \quad (6)$$

Cyanex[®]923 jest względnie nowym ekstrahentem i jego zastosowanie do wydzielania fenolu zostało opisane tylko w kilku pracach [4-6]. Nie był stosowany jako przenośnik w układach modułów hollow fibers.

4. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki przedstawione na rys. 1 wskazują, że w warunkach typowych dla ekstrakcji fenolu (pH=4) najwyższe wartości współczynników podziału (rzędu 27-95) uzyskuje się dla ekstrahenta Cyanex[®]923 (0,4 M). Są one kilkadziesiąt razy wyższe od uzyskanych dla alkiloamin (2,20 dla 0,4 M Amberlite LA-2 oraz 1,35 dla 0,4 M TOA). W nieobecności ekstrahenta uzyskuje się tylko nieznaczne przeniesienie fenolu do fazy organicznej, a współczynnik podziału wynosi jedynie około 0,12.



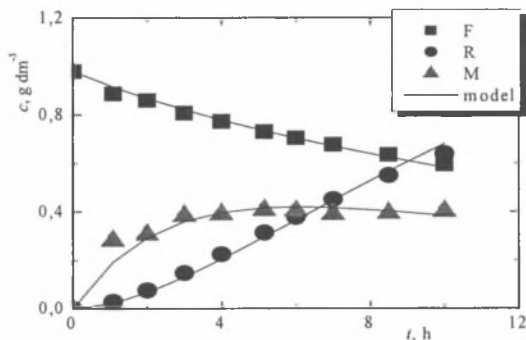
Rys. 1. Współczynniki podziału fenolu w układach zawierających CYANEX[®] 923 (różne trójkąty oznaczają odmienne równowagowe pH w granicach od 2 do 5), TOA, Amberlite[®] LA-2 oraz alkany

Fig. 1. Distribution coefficient of phenol for systems with CYANEX[®] 923 (various triangles denote different equilibrium pH from 2 to 5), TOA, Amberlite[®] LA-2 and pure kerosene

Przy zastosowaniu ekstrahenta Cyanex[®]923 występują problemy z rozdziałem faz na etapie reekstrakcji, a w przypadku wyższych stężeń fenolu (powyżej 2 g dm⁻³) również na etapie ekstrakcji. Problemy te nie występują w układach zawierających badane alkiloaminy. Eliminuje to przydatność tlenu trialkilofosfiny w procesie klasycznej ekstrakcji fenolu. Jednakże nie stanowi przeszkody w procesach membranowych, gdzie nie dochodzi do dyspersji faz.

Permeacja w układzie z membraną grubowarstwową

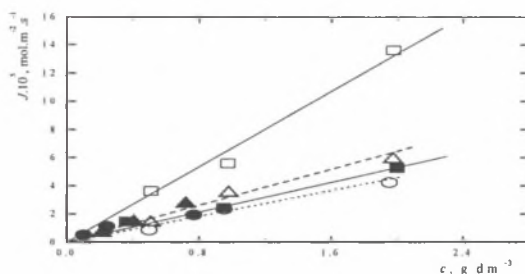
Badania kinetyczne w układzie z membraną grubowarstwową, z uwagi na prostotę i powtarzalność eksperymentu, stanowiły wstęp do badań w układach z fazą membranową unieruchomioną wewnątrz wydrążonych włókien kanalikowych. Uzyskano typowe profile stężeń w fazie zasilającej F, membranowej M oraz odbierającej R (rys. 2).



Rys. 2. Przebieg permeacji fenolu w układzie z membraną grubowarstwową (F_0 : 1 g dm^{-3} fenolu, pH_{F_0} 4; M: 0,4 M Amberlite LA-2; R: 0,05 M NaOH)

Fig. 2. Phenol permeation in bulk liquid membranes (F_0 : 1 g dm^{-3} of phenol, pH_{F_0} 4; M: 0.4 M Amberlite LA-2; R: 0.05 M NaOH).

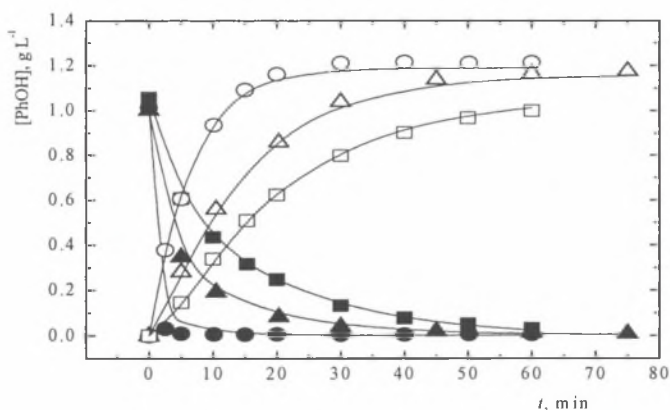
Dla wszystkich przenośników strumień wejścia do membrany był zawsze większy od strumienia wyjścia fenolu z membrany. Bezpośrednie porównywanie obu wartości strumieni było jednak utrudnione z uwagi na ich chwilowy charakter oraz różne wartości siły napędowej (różnicy stężeń). W przypadku przedstawienia zależności strumieni fenolu od siły napędowej (c_{F_0} dla strumienia wejścia w chwili $t=0$ oraz $c_{M_{\max}}$ dla strumienia wyjścia z membrany, jako że fenol ulegał całkowicie neutralizacji w fazie odbierającej zawierającej nadmiar NaOH), dla układów zawierających aminy jako przenośniki, uzyskano zbliżone krzywe (rys. 3), świadczące o tym, że strumień wejścia i wyjścia z membrany były porównywalne. Natomiast w przypadku zastosowania tlenków trialkilfosfiny transport masy limitowany był przeniesieniem fenolu z membrany do fazy odbierającej.



Rys. 3. Strumieni wejścia (J_F , symbole puste) oraz wyjścia fenolu z membrany (J_R , symbole pełne) F: $c_{F_0} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{pH}_{F_0} = 4$, M: $0,4 \text{ kmol.m}^{-3}$ przenośnika; \square , \blacksquare , —, CYANEX[®] 923, Δ , \blacktriangle , - - -, AMBERLITE[®] LA-2, \circ , \bullet ,TOA

Fig. 3. Flux of phenol entering (J_F , open symbols) and leaving the membrane (J_R , full symbols) F: $c_{F_0} = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{pH}_{F_0} = 4$, M: 0.4 kmol.m^{-3} of the carrier; \square , \blacksquare , —, CYANEX[®] 923, Δ , \blacktriangle , - - -, AMBERLITE[®] LA-2, \circ , \bullet ,TOA

Ekstrakcja i reekstrakcja fenolu w układzie dwóch modułów



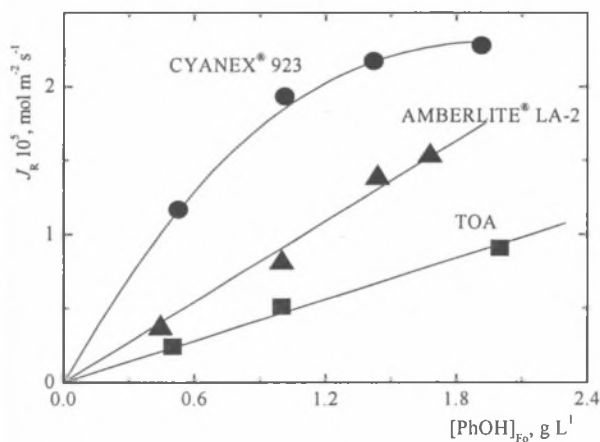
Rys. 4. Stężenia fenolu w wodnej fazie zasilającej (symbole pełne) i w fazie odbierającej (symbole puste) dla różnych przenośników (F: 1 g L^{-1} fenolu, $\text{pH}_{F_0} = 6$; M: $0,4 \text{ M}$ TOA, AMBERLITE[®] LA-2 lub CYANEX[®] 923; R: $0,2 \text{ M}$ NaOH; przepływy faz: $U_F = U_R = 2,4 \text{ L min}^{-1}$ i $U_M = 0,8 \text{ L min}^{-1}$; eksperymentalne punkty: \circ , \bullet , CYANEX[®] 923; Δ , \blacktriangle , AMBERLITE[®] LA-2; \square , \blacksquare , TOA; linie – estymacje wyliczone z modelu)

Fig. 4. Phenol concentration in the aqueous feed (full symbols) and receiving phase (open symbols) for various carriers (F: 1 g L^{-1} of phenol, $\text{pH}_{F_0} = 6$; M: 0.4 M of TOA, AMBERLITE[®] LA-2 and CYANEX[®] 923; R: 0.2 M NaOH; phase flowrates: $U_F = U_R = 2.4 \text{ L min}^{-1}$ and $U_M = 0.8 \text{ L min}^{-1}$; points - experimental data: \circ , \bullet , CYANEX[®] 923; Δ , \blacktriangle , AMBERLITE[®] LA-2; \square , \blacksquare , TOA; solid line - estimation according to the model)

Wyniki przedstawione na rys. 4 wykazują, że ekstrakcja fenolu przenośnikiem Cyanex®923 jest bardzo efektywna. Po 3 i 5 min fenol w ilości 97 i 99% zostaje wydzielony z fazy zasilającej, a po 30 min przeniesiony do fazy odbierającej. Fenol można odzyskać stosując aminy jako przenośniki, lecz proces ten zachodzi wolniej.

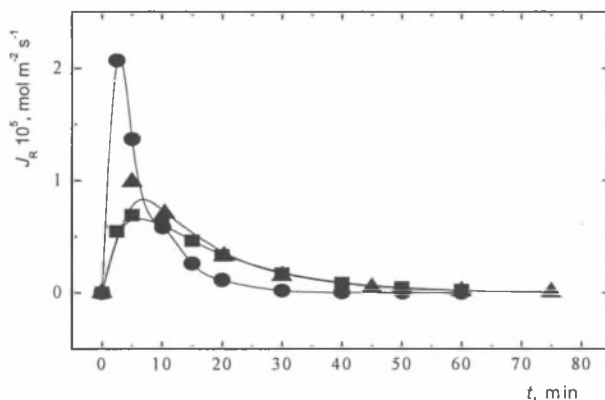
Dane kinetyczne zgadzają się z modelem zastosowanym przez Coelho i współpracowników [7]. Reekstrakcja zachodzi wolniej od ekstrakcji i decyduje o szybkości przeniesienia fenolu z fazy zasilającej do fazy odbierającej. Maksymalny strumień fenolu wchodzącego do fazy odbierającej (odpowiadający maksymalnemu stężeniu fenolu w membranie) zależy silnie od stężenia fenolu w fazie zasilającej (rys. 5). Odchylenie od liniowości uzyskane dla Cyanex®923 wynika z braku liniowej zależności współczynnika podziału od stężenia obserwowanego dla tego przenośnika.

Wpływ czasu na strumień fenolu wchodzącego do fazy odbierającej (rys. 6) posiada typowy charakter z silnym maksimum, szczególnie dla Cyanex®923, co wynika z przeniesienia fenolu do membrany w pierwszych minutach procesu.



Rys. 5. Maksymalny strumień wejścia fenolu do fazy odbierającej (F: 0,5-2 g L⁻¹ fenolu, pH_{F₀}=4; R: 0,2 M NaOH; M: 0.4 M w nafcie; U_F=U_R=2.4 L min⁻¹, U_M=0,8 L min⁻¹)

Fig. 5. Maximum flux of phenol entering the receiving phase (F: 0.5-2 g L⁻¹ of phenol, pH_{F₀}=4; R: 0.2 M NaOH; M: 0.4 M in kerosene; U_F=U_R=2.4 L min⁻¹, U_M=0.8 L min⁻¹)



Rys. 6. Strumień wejścia fenolu do fazy odbierającej (F: 0,5-2 g L⁻¹ fenolu, pH_{F0}=4; R: 0,2 M NaOH; M: 0,4 M w nafcie; U_F=U_R=2,4 L min⁻¹, U_M=0,8 L min⁻¹; ●, CYANEX[®] 923, ▲, AMBERLITE[®] LA-2 i ■, TOA)

Fig. 6. Flux of phenol entering the receiving phase (F: 0.5-2 g L⁻¹ of phenol, pH_{F0}=4; R: 0.2 M NaOH; M: 0.4 M in kerosene; U_F=U_R=2.4 L min⁻¹, U_M=0.8 L min⁻¹; ●, CYANEX[®] 923, ▲, AMBERLITE[®] LA-2 and ■, TOA)

5. Wnioski

Fenol można efektywnie wydzielać z roztworów wodnych stosując tlenki trialkiloloamin oraz III-rz i II-rz alkiloaminę jako przenośniki. Najwyższe strumienie uzyskuje się stosując Cyanex[®] 923. Reekstrakcja zachodzi wolniej od ekstrakcji i decyduje o efektywności procesu.

Literatura

1. Cichy W., Schlosser S., Szymanowski J.: Transport fenolu przez ciekłe membrany grubowarstwowe zawierające TOA, Cyanex 923 i Amberlite LA-2. III Ogólnopolska Konferencja Naukowa Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska, Szczyrk 1999.
2. Cichy W., Schlosser S., Szymanowski J.: Recovery of Phenol with Cyanex[®] 923 in Membrane Extraction-Stripping Systems. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2001, 19, 5, s. 905-923.

3. Drozdowa M. K., Nikolaeva I. V., Togorov V. G.: Complexation and solvation of extraction of phenol by trioctylphosphine and trioctylamine oxides, *Russ. J. Phys. Chem.* 1997, 71, s. 498-501.
4. Urtiaga A. M., Ortiz I.: Extraction of Phenol Using Trialkylphosphine Oxides (Cyanex 923) in Kerosene, *Sep. Sci. Technol.*, 1997, s. 1157-1162.
5. Garea A.: Phenol Recovery with SLM using Cyanex 923, *Chem. Eng. Commer.*, 1993, 120, s. 85-97.
6. Watson E. K.: A Liquid Phosphine Oxides; Solvent Extraction of Phenol, Acetic Acid and Ethanol, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1988, 6, s. 207-220.
7. Coelho I. M., Crespo J. P. S. G., Carrondo M. J. T.: Kinetics of Liquid Membrane in System with Variable Distribution Coefficient, *J. Membrane Sci.*, 1997, 127, s.141-152.

•Abstract

A set-up with two parallel hollow fiber modules was used to study the recovery of phenol from aqueous solutions. CYANEX[®] 923, AMBERLITE[®] LA-2 and trioctylamine in aliphatic kerosene were applied as carriers. 0.2 M NaOH was used for stripping. It was found that each of the studied carriers permitted effective removal of phenol. CYANEX[®] 923 showed the best performance, removing phenol in the shortest time and giving the highest flux. The maximum fluxes of phenol entering the receiving phase changed in the following ratio: CYANEX[®] 923 : Amberlite[®] LA-2 : trioctylamine = 3.5 : 1.5 : 1. Using CYANEX[®] 923 as a carrier, only five minutes were needed to recover 99% of the pollutant from the aqueous stream, containing 0.5-2 g L⁻¹ phenol.