

Hanna ADAMCZAK¹, Jan SZYMANOWSKI¹

SEPARACJA SUBSTANCJI TOKSYCZNYCH Z KOLOIDALNYCH ROZTWORÓW OKSYETYLENOWANYCH ESTRÓW METYLOWYCH WYŻSZYCH KWASÓW KARBOKSYLOWYCH METODĄ ULTRAFILTRACJI

Streszczenie. Tematem pracy było zbadanie zachowania roztworów micelarnych oksyetylenowanych estrów metylowych wyższych kwasów karboksylowych o różnej hydrofilowości zawierających fenol, 4-metylofenol oraz elektrolity w postaci NaCl i KSCN w ultrafiltracji. Przeprowadzono badania wpływu szybkości mieszania, ciśnienia transmembranowego, obecności elektrolitu na strumień permeatu i opory filtracji oraz skuteczność separacji fenoli.

SEPARATION OF TOXIC SOLUTES FROM COLLOID SOLUTIONS OF OXYETHYLATED METHYL DODECANOATES BY ULTRAFILTRATION

Summary. The aim of work was to study the ultrafiltration of colloidal solutions containing phenol and 4-methylphenol as organic toxic solutes and oxyethylated methyl dodecanoates as surfactants. The effects of the hydrophilicity of oxyethylated methyl dodecanoates and type and concentration of electrolyte (NaCl and KSCN), transmembrane pressure, frequency of mixing on the ultrafiltration fluxes and the filtration resistance of layer and efficiency of phenol separation were studied.

1. Wprowadzenie

Ze względu na troskę o środowisko, jak również z przyczyn ekonomicznych, w ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowań niekonwencjonalnymi metodami separacji, do których należą metody wykorzystujące właściwości substancji powierzchniowo czynnych.

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

Zaliczyć tu należy separację wykorzystującą zjawisko zmętnienia micelarnych roztworów niektórych surfaktantów oraz ultrafiltrację układów koloidalnych, która jest przedmiotem niniejszej pracy.

Ultrafiltracja koloidalnych roztworów surfaktantów (MEUF – micellar-enhanced ultrafiltration) jest nową techniką zaproponowaną przez Scamenhorna [1] do separacji substancji organicznych solubilizowanych w micelach surfaktantów. System jest efektywny dla usuwania zarówno substancji organicznych [2, 3], jak również jonów [4, 5]. Przy stopniu agregacji w miceli rzędu 100 i masie cząsteczkowej surfaktantów rzędu 200-300 średnia masa cząsteczkowa miceli jest rzędu 20-30 tys. Istnieje więc możliwość oddzielania miceli na membranach o odpowiedniej granicznej rozdzielczości molekularnej. Równocześnie oddzieleniu ulegają solubilizowane substancje.

Przedmiotem pracy jest badanie zachowania roztworów micelarnych niejonowych surfaktantów zawierających fenole w procesie ultrafiltracji. Wykorzystano nowy typ niejonowych związków powierzchniowo czynnych – oksyetylenowane estry metylowe kwasu dodekanowego o różnej hydrofilowości (OMD-n, gdzie n oznacza średni stopień oksyetylenowania). Surfaktanty te otrzymuje się w bezpośredniej reakcji poliaddycji tlenku etylenu do estru metylowego kwasów tłuszczowych przy zastosowaniu katalizatora wapniowego [6, 7].



Przeprowadzono badania wpływu ciśnienia transmembranowego oraz dynamiki mieszania na strumień permeatu, wyznaczono opory warstwy żelowej dla układów zawierających elektrolity. W badaniach wykorzystano elektrolit wysalający - chlorek sodu oraz wsalający - tiocyanian potasu. Określono również skuteczność separacji fenolu i 4-metylofenolu w obecności elektrolitów.

2. Część eksperymentalna

Proces ultrafiltracji prowadzono w temperaturze pokojowej z zastosowaniem dwóch modułów membranowych Amicon typ 8010 i 8050 o pojemności odpowiednio 10 i 50 cm³ oraz hydrofilowej membrany Millipore z regenerowanej celulozy (typ PL. GC, 10000 NMWL). Ultrafiltrację prowadzono przy użyciu ciśnienia transmembranowego 0,35 MPa (z wyjątkiem badań wpływu ciśnienia) z zastosowaniem ciągłego mieszania.

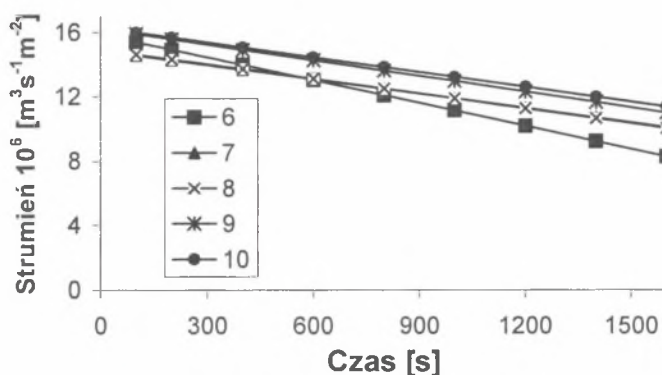
W badaniach wykorzystano oksyetylaty o średnim stopniu oksyetylenowania n równym 7, 9, 11 i 14. Zbadano również skuteczność filtracji fenolu i 4-metylofenolu (w zakresie stężeń 0,01 - 0,07 g/dm³) przy zastosowaniu oksyetylatów o stężeniu równym 100 cmc, w ukła-

dach zawierających elektrolit o stężeniu 0,5 M. Zawartość fenoli w permeacie i retencji analizowano przy zastosowaniu spektrofotometru SECOMAM S.750.

3. Wyniki i ich omówienie

Tylko w przypadku filtracji wody uzyskiwany strumień nie zmieniał się w czasie. W przypadku ultrafiltracji koloidalnych roztworów surfaktantów uzyskiwano zależność charakteryzującą się spadkiem strumienia w czasie trwania procesu, co może być związane z polaryzacją stężeniową, osadzaniem warstwy żelu na powierzchni membrany, fizycznym blokowaniem porów membrany przez wydzielający się mikrożel lub przez adsorpcję cząsteczek surfaktantu w porach membrany.

Polaryzacji stężeniowej nie można w pełni zlikwidować, jednakże można ją znacznie zmniejszyć poprzez intensywne mieszanie roztworu. Takie mieszanie pozwala również na mechaniczne zrywanie tworzącej się warstwy żelowej.

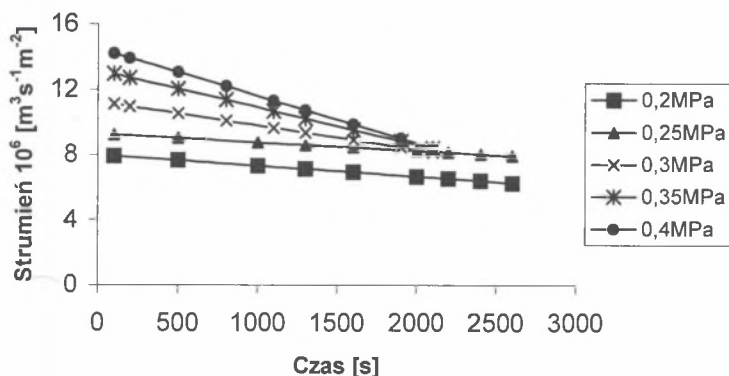


Rys. 1. Strumień permeatu w funkcji czasu dla OMD-11 dla różnych względnych efektywności mieszania (w skali 1-10) (Amicon 8010, [OMD-11]=100 cmc)

Fig. 1. Fluxes of permeate as a function of time for OMD-11 for various relative frequency of mixing (Amicon 8010, [OMD-11]=100 cmc)

Przy względnych szybkościach mieszania w granicach od 6 do 10 w module o pojemności 10 cm³ wpływ efektywności mieszania jest stosunkowo niewielki. W związku z powyższym w dalszych eksperymentach stosowano względną szybkość mieszania rzędu 8. Stwierdzono, że ta szybkość mieszania jest również wystarczająca dla modułu Amicon 8050 o pojemności celi równej 50 cm³.

Wzrostowi ciśnienia w zakresie od 0,2 do 0,4 MPa towarzyszyło skrócenie czasu ultrafiltracji określonej objętości permeatu. Efektem powyższego był wzrost strumienia permeatu. Jednakże już przy ciśnieniu rzędu 0,3 MPa obserwowano gwałtowne zmniejszanie się strumienia w trakcie trwania eksperymentu. Świadczy to o występowaniu dodatkowego oporu ultrafiltracji, spowodowanego jednym lub kombinacją kilku czynników wymienionych wcześniej, może to być wynikiem pojawienia się mikrożelu, szczególnie zawierającego homologi hydrofobowe oksyetylatu, które zawsze są obecne w polidispersyjnym surfaktancie.



Rys. 2. Strumień permeatu w funkcji czasu dla OMD-11 dla różnych wartości ciśnienia (Amicon 8010, [OMD-11]=100 cmc, NaCl=0,5M)

Fig. 2. Fluxes of permeate as a function of time for OMD-11 for various pressure (Amicon 8010, [OMD-11]=100 cmc, NaCl=0,5M)

Wykonane doświadczenia wykazały, że dla układów zawierających surfaktanty i elektrolity proces filtracji ulega spowolnieniu. Na wartość uzyskanego strumienia ma więc wpływ opór warstwy wtórnej, który jest uzależniony od szybkości osadzania, a także przepuszczalności tej warstwy. A zatem:

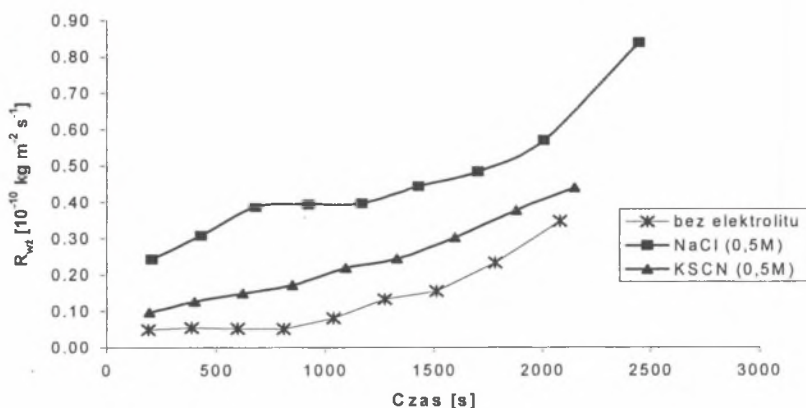
$$J = \frac{\Delta P}{R_{\text{mem}} + R_{\text{wz}}} \quad (2)$$

Wyznaczone eksperymentalnie na podstawie filtracji wody stałe membrany dla modułów wynoszą $(4.89 \pm 0,19) \cdot 10^{-14}$ i $(4.18 \pm 0,23) \cdot 10^{-14}$ [m] na poziomie istotności 0,05 odpowiednio dla Amicon 8010 i 8050. Obliczone na tej podstawie opory membrany R_{mem} wynoszą dla modułów 8010 i 8050 odpowiednio $(2,04 \pm 0,11) \cdot 10^{10}$ $(2,19 \pm 0,13) \cdot 10^{10}$ [kg m⁻²s⁻¹] na poziomie istotności 0,05.

Elektrolity wysalające typu NaCl powodują dehydratację łańcuchów polioksyetylenowych, a tym samym zwiększając ich hydrofobowość powodują wzrost stopnia agregacji mi-

cel. Widoczny jest silny wpływ NaCl na wartość oporu warstwy żelowej. Zaobserwować można (rys. 3) intensywny wzrost tego oporu w czasie.

Elektrolity wsalające, np. KSCN, niszczą strukturę wody uwalniając wolne cząsteczki wody zdolne do tworzenia wiązań wodorowych z ugrupowaniem polioksyetylenowym. Efektem jest wzrost hydrofilowości surfaktantu i przekroju poprzecznego ugrupowania hydrofilowego, a więc zmniejszenie stopnia agregacji. Wpływ tego typu elektrolitów na strumień permeatu, a co za tym idzie - na opór warstwy żelowej, jest zauważalny, jednakże nie jest on tak silny jak w przypadku NaCl.



Rys. 3. Opór warstwy żelowej w funkcji czasu dla roztworów koloidalnych OMD-11 zawierających fenol (Amicon 8050, [OMD-11]=100 cmc, $C_f=0,01 \text{ g/dm}^3$)

Fig. 3. Resistance of secondary layer as a function of time for colloidal solutions OMD-11 containing phenol (Amicon 8050, [OMD-11]=100 cmc, $C_f=0,01 \text{ g/dm}^3$)

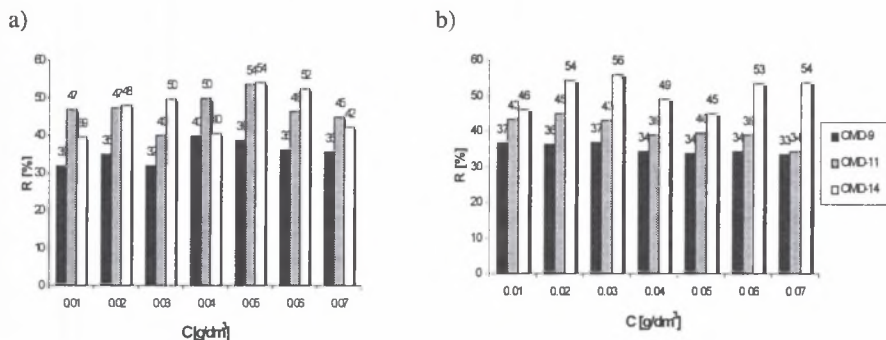
Skuteczność zatrzymania fenolu w procesie ultrafiltracji jest opisana następującą zależnością:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_r}\right) \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie C_r , C_p oznaczają stężenie separowanej substancji po stronie retentatu i permeatu.

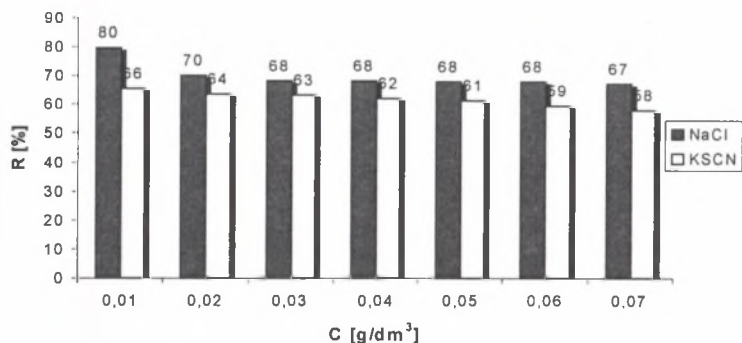
Skuteczność zatrzymania fenolu z roztworów micelarnych oksyetylatów zmienia się w granicach od 55% do 30% (rys. 4). Bardziej hydrofilowe surfaktanty charakteryzują się większą efektywnością separacji niż hydrofobowe. Najwyższą skuteczność separacji uzyskano dla oksyetylatu o średnim stopniu oksyetylenowania n równym 14. Efekt ten świadczy o lokalizacji związku organicznego między łańcuchami oksyetylenowanymi w miceli.

Obecność elektrolitów w układzie nie wpływa w sposób znaczący na skuteczność wydzielenia zarówno fenolu, jak i 4-metylofenolu (rys. 4 i 5). W przypadku 4-metylofenolu używano wyższą skuteczność separacji, wynoszącą od 58 do 80 %.



Rys. 4. Zależność współczynnika retencji od stężenia fenolu w roztworze oksyetylowanych estrów metylowych kwasu dodekanowego (100 cmc) oraz w obecności: a) 0,5M NaCl, b) 0,5M KSCN

Fig. 4. Rejection of phenol as a function of phenol concentration for micellar solutions OMD (100cmc) in the presence of: a) 0,5M NaCl, b) 0,5M KSCN



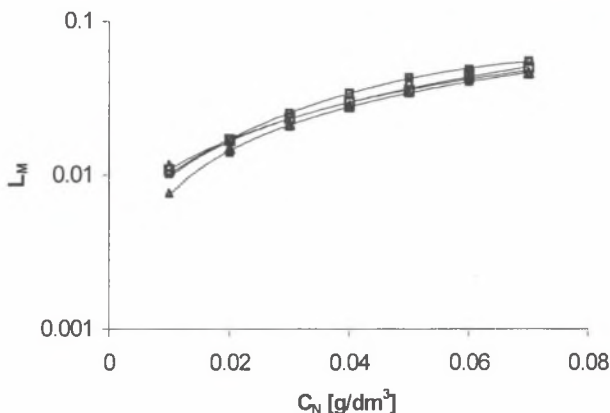
Rys. 5. Zależność współczynnika retencji od stężenia 4-metylofenolu w roztworze OMD-11 (100 cmc) oraz w obecności: a) 0,5M NaCl, b) 0,5M KSCN

Fig. 5. Rejection of 4-methylphenol as a function of phenol concentration for micellar solutions OMD-11 (100cmc) in the presence of: a) 0,5M NaCl, b) 0,5M KSCN

Separację fenoli można również wyrazić przez stopień solubilizacji substancji w miceli L_M , zwany również stopniem naładowania miceli. Parametr ten określa stosunek ilości solubilizowanej substancji do ilości cząsteczek związku powierzchniowo czynnego tworzącego micelle; zdefiniowany jest on następującą zależnością:

$$L_M = \frac{C_R^f}{C_R^s - cmc} \quad (4)$$

gdzie C_R^f - stężenie fenolu w retentacie, a C_R^s - stężenie surfaktantu w retentacie.



Rys. 6. Stopień solubilizacji fenolu od jego stężenia w roztworze OMD-11 (100 cmc) oraz w obecności ■, □ 0,5M NaCl, ▲, △ 0,5M KSCN (□, △ - fenol, ■, ▲ - 4-metylofenol)

Fig. 6. Loading of micelles as a function of 4-methylphenol concentration for micellar solutions OMD-11 (100cmc) in the presence of ■ - 0,5M NaCl, ▲ - 0,5M KSCN, empty and full points correspond to phenol and 4-methylphenol, respectively

Uzyskane wyniki wykazują, że stopień solubilizacji micel wzrasta wraz ze wzrostem stężenia solubilizowanej substancji. Nieco wyższy stopień solubilizacji uzyskano dla układu zawierającego wysalający elektrolit (NaCl), zwłaszcza w przypadku 4-metylofenolu. Użytkano zbliżone wartości stopnia solubilizacji micel dla fenolu i 4-metylofenolu.

Literatura

1. Scamernhorn J. F., Christian S. D.: Surfactant –Based Separation Processes, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1989, s. 3-51.
2. Dunn R. O., Scamernhorn J. F., Christian S. D.: Sep. Sci. Tech., 1985, 20, s. 257-284.
3. Bhat S. N., Smith G. A., Turker E. E., Christian S. D., Scamernhorn J. F., Smith W.: Ind Eng Chem. Res., 1987, 26, s.1217-1222.
4. Saito H., Shinoda K. J.: Colloid. Interface Sci., 1967, 24, s. 10.
5. Sasaki K. J., Bumett S.L., Christian S. D., Tucker E. E., Scamernhorn J. F.: Langmuir, 1989, 5, s. 363-369.

6. Hama I., Okamoto T., Nakamura H., J.: Am. Oil Chem. Sci., 1995, 72, s. 781.
7. Cox M. F., Weerasooriya U.: ibid, 1997, 74, s. 847.

Praca wykonana w ramach grantu KBN Nr 7 TO9B 078 20.

Abstract

The aim of the work was to study the MEUF of phenols using new type of nonionic surfactants – oxyethylated methyl dodecanoates of various hydrophilicity, abbreviated as OMD- n , where n denotes the average degree of oxyethylation - to prepare colloid solutions, and salting-out (NaCl) and salting-in (KSCN) electrolytes. The effect of transmembrane pressure, frequency of mixing, electrolyte type and time on the formation of the gel layer and its resistance (R_{wz}) were studied.

Ultrafiltration was carried out in a stirred celled Amicon 8010 and 8050 type, USA. The hydrophilic, Millipore membranes PLGC type with a molecular weight cut-off of 10,000 Da were made of regenerated cellulose.

More hydrophilic surfactants with the average degree of oxyethylation equal to 11 and 14 are effective in comparison to less hydrophilic surfactants. The effect corresponds to the location of solute molecules between polyoxyethylene chains in the micelles (Fig. 4 and 5).