

Andrzej WARSZAWSKI<sup>1</sup>, Joanna DOBROWOLSKA

## ELEKTRODIALITYCZNE ZAKWASZANIE ROZTWORÓW FENOLI

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono elektrodialityczne zakwaszanie alkalicznych roztworów fenolu. Proces prowadzono zarówno w układzie z membranami monopolarnymi, jak i z membraną bipolarną. Określono strumień jonów  $H_3O^+$  oraz wydajność prądową przy różnych gęstościach prądu.

## ELECTROACIDIFICATION OF PHENOL SOLUTIONS

**Summary.** Electroacidification of alkaline phenol solutions has been presented. The process was carried out in monopolar and bipolar membrane systems. The flux of  $H_3O^+$  ions and the current efficiency were determined at various current densities.

### 1. Wstęp

Metoda kumenowa jest obecnie najkorzystniejszą metodą produkcji fenolu i acetonu [1]. W metodzie tej powstają ścieki zawierające fenol, aceton, węglowodory aromatyczne, sole sodowe. Do usuwania fenolu ze tych ścieków wykorzystuje się sorpcję fenolu na żywicach polimerowych. Regeneracja sorbentów roztworem wodorotlenku prowadzi do powstania alkalicznych roztworów zawierających fenol. Tradycyjne zobojętnianie tych roztworów kwasem wymaga operowania roztworem kwasu oraz prowadzi do powstania odpadowej soli. Prowadzi to poszukiwanie alternatywnych metod zobojętniania.

Elektrodialityczne zakwaszanie stanowi alternatywę w stosunku do tradycyjnej neutralizacji wodorotlenku roztworem kwasu. Niewątpliwą zaletą elektrodialitycznego zakwaszania jest brak odpadowej soli. Elektrodialityczne zakwaszanie jest prądową techniką membranową

---

<sup>1</sup> Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, e-mail: awar@chem.uni.torun.pl

będącą szczególnym wariantem elektrodializy. Zaawansowane warianty elektrodializy umożliwiają prowadzenie reakcji chemicznych (elektrodializa podwójnej wymiany, elektroelektrodializa) lub rozszczepianie soli (elektrodializa z membraną bipolarną) [2]. Elektrodialityczne zakwaszanie może być realizowane w układzie z:

- membranami monopolarnymi – źródłem jonów hydroniowych jest roztwór kwasu cyrkułujący w obiegu lub są one generowane w wyniku reakcji elektrodowej,
- membraną bipolarną – jony hydroniowe powstają w membranie bipolarnej wskutek zachodzącej w niej zwiększonej dysocjacji wody.

Szeroko badane są możliwości stosowania elektrodialitycznego zakwaszania w przemyśle spożywczym [3-6].

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości zastosowania elektrodialitycznego zakwaszania do neutralizacji alkalicznych roztworów fenolu modelujących roztwory po regeneracji sorbentów stosowanych w procesie oczyszczania ścieków powstających w produkcji fenoli i acetonu metodą kumenową. Zobojętnianie prowadzono zarówno w układzie z membranami monopolarnymi, jak i w układzie z membraną bipolarną.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Membrany

W badaniach stosowano produkowane przez firmę Tokuyama Corp. membrany Neosepta:

- kationowymienną CMX,
- bipolarną BP-1.

Membrany serii Neosepta są produkowane metodą z pasty i wzmocniane siatką z polichlorku winylu. Podstawowe właściwości używanych membran określone na podstawie oznaczeń własnych i informacji producenta przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1

Charakterystyka membrany kationowymiennej Neosepta CMX

Zdolność wymienna [mmol/g spęczniałej membrany]	1,31
Zawartość wody [% mas.]	20,2
Grubość [mm]	0,17

Tabela 2

Charakterystyka membrany bipolarnej Neosepta BP-1

Spadek napięcia na membranie przy gęstości prądu 100 mA/cm <sup>2</sup> [V]	1,31
Grubość [mm]	0,24
Wytrzymałość mechaniczna [kg/cm <sup>2</sup> ]	4,5-5,5

## 2.2. Elektrodialityczne zakwaszanie

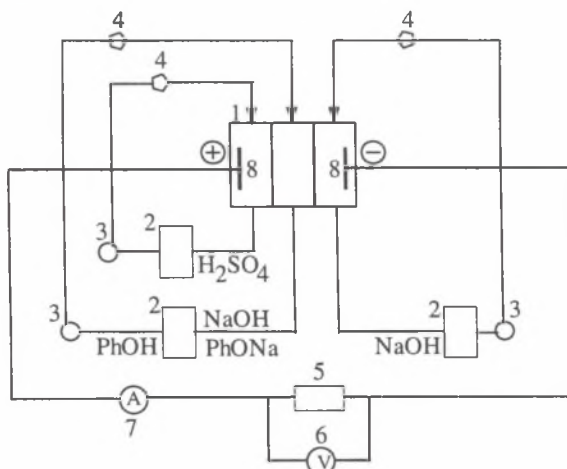
Elektrodialitycznemu zakwaszaniu poddano roztwory modelowe zawierające wodorotlenek sodu w stężeniu  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  i fenolan sodu w stężeniu  $0,2 \text{ mol/dm}^3$ .

### 2.2.1. Układ z membranami monopolarnymi

Elektrodialityczne zakwaszanie prowadzono w elektrodializerze własnej konstrukcji (rys. 1). Układ membran w stosie elektrodializera przedstawiono na rys. 2. Stos został wykonany z teflonu i był wyposażony w elektrody z tytanu platynowanego. Powierzchnia czynna membran wynosiła  $50 \text{ cm}^2$ . Jako anolitu używano roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu początkowym  $1 \text{ mol/dm}^3$ , jako katolitu – roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu początkowym  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ . Początkowa objętość roztworów była równa  $1 \text{ dm}^3$ . Roztwory pompowano z szybkością  $80 \text{ dm}^3/\text{godz}$ . Proces prowadzono w temperaturze  $298 \text{ K}$  przy stałych gęstościach prądu z zakresu  $15\text{-}75 \text{ mA/cm}^2$  korzystając z stabilizowanych zasilaczy prądu stałego Sorensen DCR 300-9B2 (AG Technology, USA) lub 32V/6,4A (Statron, Niemcy).

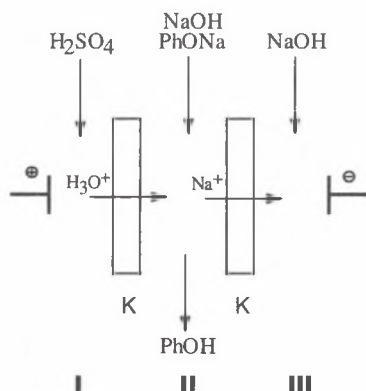
W celu określenia wpływu dyfuzji kwasu przez membranę kationowymienną przeprowadzono proces bezprądowy ( $i = 0 \text{ mA/cm}^2$ ).

Z poszczególnych obiegów pobierano okresowo próbki roztworów, a następnie określano ich stężenia za pomocą miareczkowania konduktometrycznego odpowiednio roztworami wodorotlenku sodu i kwasu solnego.



Rys. 1. Schemat elektrodializera: 1-stos membranowy, 2-zbiornik, 3-pompa, 4-przepływomierz, 5-zasilacz, 6-woltomierz, 7-ampromierz, 8-elektroda

Fig. 1. Electrodialysis set-up: 1-membrane stack, 2-solution tank, 3-pump, 4-flow-meter, 5-DC power supply, 6-voltmeter, 7-ammeter, 8-electrode

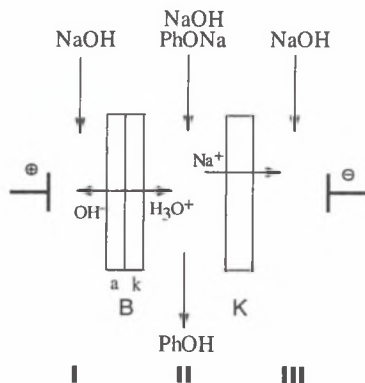


Rys. 2. Układ membran w stosie elektrodialitycznym (K – membrana kationowymienna)

Fig. 2. Membrane arrangement in a electrodialytic stack (K – cation-exchange membrane)

### 2.2.2. Układ z membraną bipolarną

Do elektrodialitycznego zakwaszania z membraną bipolarną wykorzystano zestaw stosowany uprzednio do zakwaszania z membranami monopolarnymi (rys. 1). Odmienny był układ membran w stosie elektrodializera (rys. 3). Jako roztwory elektrodowe stosowano roztwory wodorotlenku sodu o początkowym stężeniu  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ . Proces prowadzono galwanostacyjnie przy gęstościach prądu 25, 50 i  $75 \text{ mA/cm}^2$ . Pozostałe parametry nie różniły się od parametrów zakwaszania z membranami monopolarnymi.



Rys. 3. Układ membran w stosie elektrodialitycznym (K – membrana kationowymienna, B – membrana bipolarna)

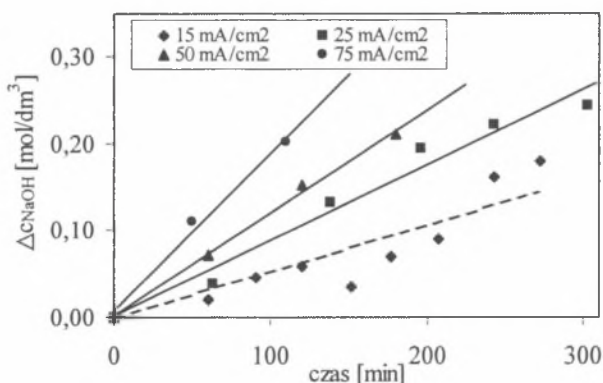
Fig. 3. Membrane arrangement in a electrodialytic stack (K – cation-exchange membrane, B – bipolar membrane)

### 3. Omówienie wyników

#### 3.1. Elektrodialityczne zakwaszanie w układzie z membranami monopolarnymi

Podczas elektrodialitycznego zakwaszania (rys. 2) jony hydroniowe są transportowane z anolytu (roztwór  $H_2SO_4$  w komorze I) do roztworu alkalicznego roztworu fenolu (komora II) powodując neutralizację tego roztworu. Jony sodowe z komory II migrują do katolytu (roztwór  $NaOH$  w komorze III). Jednocześnie w wyniku reakcji elektrodowych na anodzie generowane są jony hydroniowe, a na katodzie – jony wodorotlenkowe, co powoduje, że obserwuje się stałe stężenie anolytu i wzrost stężenia katolytu.

Zmniejszenie stężenia wodorotlenku w zobojętnianych roztworach fenolu (komora II) w zależności od gęstości prądu przedstawiono na rys. 4. Zmniejszeniu stężenia  $NaOH$  towarzyszy wzrost oporu stosu, szczególnie gwałtowny po zobojętnieniu ok. 70% początkowego stężenia wodorotlenku.



Rys. 4. Zmniejszenie stężenia wodorotlenku sodu (komora II) w funkcji czasu przy różnych gęstościach prądu

Fig. 4. Decrease in concentration of sodium hydroxide (compartment II) vs. time at various current densities

W tabeli 3 zestawiono strumień jonów hydroniowych ( $J_{H^+}$ ) i wydajność prądową ( $\eta$ ) obliczone na podstawie równań:

$$J_{H^+} = \frac{\Delta n_{NaOH}}{St} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{\Delta n_{NaOH} F}{It} 100\% \quad (2)$$

W równaniach (1) i (2)  $\Delta n_{\text{NaOH}}$  oznacza ilość zobojętnionego NaOH w czasie  $t$ ,  $S$  – powierzchnię membrany,  $I$  – natężenie prądu,  $F$  – stałą Faradaya ( $9,64853 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). W tabeli 3 zamieszczono również strumień jonów hydroniowych w procesie bezprądowym ( $i = 0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) wywołany dyfuzją kwasu przez membranę kationowymienną.

Obliczone wydajności prądowe przy gęstości prądu  $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  i  $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  przewyższają 100%. W procesie prądowym przenoszenie jonów zachodzi w wyniku migracji jonów w polu elektrycznym oraz w wyniku dyfuzji. Strumienie i wydajności prądowe obliczone na podstawie równań (1) i (2) uwzględniają zarówno migrację, jak i dyfuzję. Przy niskich gęstościach prądu strumień dyfuzyjny ( $J_{\text{H}^+}$  przy  $i = 0$ ) przewyższa strumień migracyjny, powodując w konsekwencji wydajność prądową większą od 100%.

Tabela 3

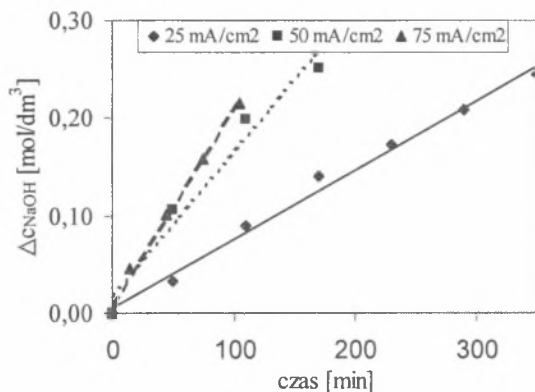
Strumień jonów hydroniowych ( $J_{\text{H}^+}$ ) i wydajność prądowa ( $\eta$ ) w funkcji gęstości prądu ( $i$ )

$i$ [ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$J_{\text{H}^+}$ [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ]	$\eta$ [%]
0	5,2	-
15	8,1	145
25	10,4	112
50	14,1	76
75	21,7	78

### 3.2. Elektrodialityczne zakwaszanie w układzie z membraną bipolarną

Zwiększona dysocjacja wody w membranie bipolarnej, reakcje elektrodowe i transport jonów sodowych przez membranę kationowymienną (rys. 3) powodują zachowanie stałego stężenia anolitu (komora I), spadek stężenia NaOH w alkalicznym roztworze fenolu (komora II) i wzrost stężenia wodorotlenku w anolicie (komora III).

Wyniki elektrodialitycznego zakwaszania w układzie z membraną bipolarną przedstawiono na rys. 5 oraz w tabeli 4. Obserwowane wydajności prądowe wahają się w zakresie 90-96% i przewyższają wydajności w rozszczepianiu soli [7].



Rys. 5. Zmniejszenie stężenia wodorotlenku sodu (komora II) w funkcji czasu przy różnych gęstościach prądu

Fig. 5. Decrease in concentration of sodium hydroxide (compartment II) vs. Time at various current densities

Tabela 4

Strumień jonów hydroniowych ( $J_{H^+}$ ) i wydajność prądowa ( $\eta$ ) w funkcji gęstości prądu ( $i$ )

$I$ [ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$J_{H^+}$ [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ]	$\eta$ [%]
25	8,5	92
50	17,8	96
75	24,9	90

#### 4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Możliwe jest prowadzenie elektrodialitycznego zakwaszania alkalicznych roztworów fenolu zarówno w układzie z membranami monopolarnymi, jak i w układzie z membraną bipolarną.
2. Powstający w wyniku elektrodialitycznego zakwaszania wodorotlenek sodu (stężenie końcowe powyżej  $1 \text{ mol/dm}^3$ ) może być zawracany i wykorzystany do ponownej regeneracji sorbenta.

3. Ze względu na wzrost oporu układu podczas elektrodialitycznego zakwaszania, zubożenie należałoby prowadzić w dwóch etapach: ~70% początkowego stężenia wodorotlenku zubożnić elektrodialitycznie, zaś pozostały przez dodanie kwasu.
4. Zaletami układu z membraną bipolarną są: możliwość zwiększenia liczby jednostek przetwarzalnych (membrana bipolarna – membrana kationowymienna) w stosie elektrodializera oraz znaczne wyeliminowanie roztworów kwasu w procesie neutralizacji.

## Literatura

1. Wiseman P.: Zarys przemysłowej chemii organicznej. WNT, Warszawa 1977.
2. Koter S., Warszawski A.: Electromembrane processes in environment protection. Polish Journal of Environmental Studies, (2000), t. 9, nr 1, s. 45-56.
3. Bazinet L., Lamarche F., Labrecque R., Toupin R. Boulet M., Ippersiel D.: Electroacidification of soybean proteins for production of isolate. Food Technology, (1997), t. 50, nr 9, s. 52-60.
4. Bazinet L., Lamarche F., Labrecque R., Ippersiel D., Amiot J.: Bipolar membrane electroacidification to produce bovine milk casein isolate. Journal of Agricultural and Food Chemistry, (1999), t. 47, nr 12, s. 5291-5296.
5. Tronc J.S., Lamarche F., Makhoul J.: Effect of pH variation by electro dialysis on the inhibition of enzymatic browning in cloudy apple juice. Journal of Agricultural and Food Chemistry, (1998), t. 46, nr 46, s. 829-833.
6. Bazinet L., Lamarche F., Labrecque R., Ippersiel D.: Effect of number of bipolar membranes and temperature on the performance of bipolar membrane electroacidification. Journal of Agricultural and Food Chemistry, (1997), t. 45, nr 10, s. 3788-3794.
7. Carmen C.: Bipolar membrane pilot performance in sodium chloride salt splitting. Desalination & Water Reuse, (1995), t. 4/4, nr 1, s. 46-50.

## Abstract

Electroacidification offers a novel approach in the waste water treatment or production of chemicals. It is an electromembrane technique than can use both monopolar and bipolar membranes. In the latter case an acid solution is not needed for acidification. From an environmental point of view electroacidification is a clean or green technique with no chemical effluents. All the generated effluents can be recirculated.



The electroacidification of model alkaline phenol solutions was carried out in monopolar and bipolar membrane systems at current densities ranged 15 - 75 mA/cm<sup>2</sup>. Experiment under zero current condition ( $i = 0$ ) in the monopolar membrane system was performed to estimate diffusion of the acid. The results (table 3) indicate that at low current densities diffusion of the acid plays an important role in the transport of the H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ions. The current efficiencies of the electroacidification in the bipolar membrane system was above 90% (table 4). Because of the increase in electric resistance it seems reasonable to neutralize ~70% of the hydroxide by electroacidification and the residue – by addition of acid.