ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.47 Nr kol. 1537

Andrzej TYCZKOWSKI[1], Agnieszka STACHECKA[1]

USUWANIE ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH Z ROZTWORÓW WODNYCH Z ZASTOSOWANIEM MEMBRAN CIEKŁYCH

Streszczenie. Praca zawiera wyniki badań nad usuwaniem z roztworu wodnego związków fenolowych metodą ekstrakcji za pomocą membran ciekłych grubowarstwowych w przypadku gdy materiał membrany poddany jest cyrkulacji wymuszonej. W części doświadczalnej zwrócono szczególną uwagę na wpływ natężenia przepływu membrany, które zmieniano w zakresie 0 - 0,43 cm^3/s. Badania wykonano dla dwóch rodzajów związków fenolowych (fenol i p-nitrofenol) dla stężeń początkowych od 1 do 4 g/dm^3.

REMOVAL OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM WATER SOLUTION BY LIQUID MEMBRANES

Summary. In this study the experimental results concerning the removal of phenols from aqueous solutions by extraction with circulating bulk liquid membrane.
An experimental study was carried out for two phenolic compounds (phenol and p- nitrophenol) and for the initial concentration of solute varied from 1 to 4 g/dm^3. In particularity the influence of membrane flow velocity (from 0 to 0,43 cm^3/s) on phenols removal was studied.

1. Wprowadzenie

Procesy realizowane przy współudziale membran ciekłych stanowią alternatywę dla konwencjonalnych metod wykorzystujących ekstrakcję w układzie ciecz – ciecz. Wśród membran ciekłych wyróżnić można: membrany grubowarstwowe (BLM), membrany emulsyjne (ELM) [1, 2, 3], a także membrany unieruchomione (SLM), których różne modyfikacje opisuje literatura przedmiotu [4].

[1] Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ul. Wólczańska 215, 90-924 Łódź, e-mail: atycz@wipos.p.lodz.pl

Zastosowanie membran ciekłych (przede wszystkim unieruchomionych i emulsyjnych) związane jest z takimi procesami, jak odzyskiwanie jonów metali z roztworów rozcieńczonych (np. miedź, uran, chrom, kobalt, nikiel) i rozdzielanie mieszanin niektórych związków (węglowodory, aminy, aminokwasy, kwasy organiczne itd.). Należy podkreślić, że istnieje także możliwość wykorzystania procesów membranowych w ochronie środowiska. Przykładem takiego typu operacji może być usuwanie ze ścieków metali, słabych kwasów i zasad, a także niektórych związków organicznych, np. fenoli [2, 5 – 7].

Membrany grubowarstwowe, z którymi związane jest przedstawione opracowanie nie znajdują szerszego zastosowania praktycznego, stanowią natomiast dobre narzędzie do badań na skalę laboratoryjną i tym samym pozwalają na ocenę przebiegu procesu rozdzielania mieszanin i badanie wpływu różnych parametrów ruchowych na przebieg tegoż procesu. W ramach niniejszej pracy zajmowano się badaniami procesu ekstrakcji z roztworu wodnego dwóch rodzajów związków fenolowych (fenol i p- nitrofenol), stanowiących popularne zanieczyszczenia wód odpadowych, wykorzystując technikę membran grubowarstwowych. Porównano wyniki otrzymane dla różnych parametrów procesu, tzn. dla różnych wartości stężenia początkowego usuwanych związków i zmiennego natężenia objętościowego przepływu membrany, które jest istotnym parametrem w zaproponowanym układzie doświadczalnym.

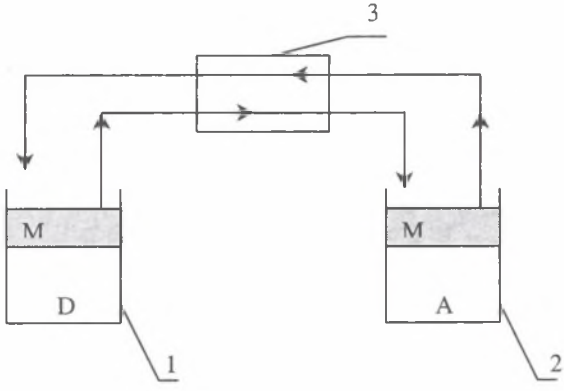
2. Część doświadczalna

2.1. Zakres badań

Przedmiotem badań było usuwanie (ekstrakcja) fenolu i p- nitrofenolu z roztworu wodnego metodą membran grubowarstwowych. Jako materiał membrany wykorzystano naftę oświetleniową.

Stężenie początkowe obydwu usuwanych związków zmieniało się w zakresie od 1,0 do 4,0 g/dm^3. Badano wpływ objętościowego natężenia przepływu membrany na efektywność procesu zmieniając to natężenie w granicach od 0 do 0,43 cm^3/s.

2.2. Aparatura i metodyka pomiarowa



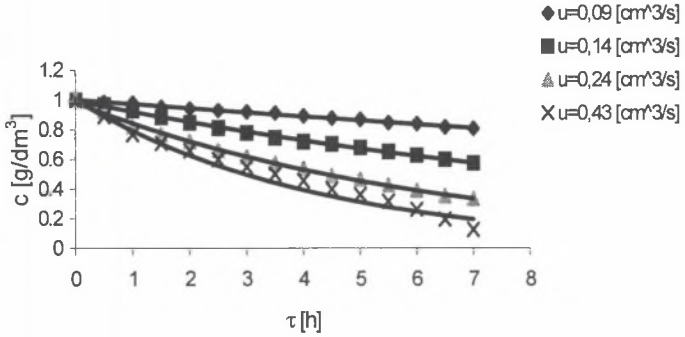
Rys. 1. Schemat aparatury doświadczalnej. D-faza donorowa, A-faza akceptorowa, M-membrana
Fig. 1. Experimental set-up of the laboratory equipment. D-donor phase, A-acceptor phase, M-membrane

W skład stanowiska doświadczalnego (rys.1) wchodziły dwie zlewki o pojemności 200 ml każda. Zlewka 1 zawierała 200 ml roztworu wodnego związku fenolowego (faza donorowa), w zlewce 2 znajdowała się faza akceptorowa (200 ml roztworu wodnego wodorotlenku sodowego o stężeniu 0,1 M). Membrana w ilości 200 ml cyrkulowała zgodnie z przedstawionym schematem; cyrkulacja wymuszona była za pomocą pompki perystaltycznej 3. W czasie pomiarów fazy donorowa i akceptorowa poddawane były mieszaniu mechanicznemu przy użyciu mieszadeł elektromagnetycznych. Dla każdej kombinacji parametrów ruchowych (stężenie początkowe roztworu i natężenie przepływu membrany) badano zmiany stężenia w czasie dla faz donorowej i akceptorowej. Oceny stężenia dokonywano pobierając w określonych odstępach czasu próbki roztworów w ilości 1 ml. Pomiary stężenia wykonywane były przy zastosowaniu spektrofotometru LAMBDA 11 firmy Perkin Elmer. Dla fenolu pomiary prowadzono przy długości fali 210 nm, natomiast dla p-nitrofenolu przy 318 nm. Oceny stężenia dokonywano wykorzystując krzywe wzorcowe sporządzone dla roztworów fenolu i p-nitrofenolu. W niniejszym opracowaniu interpretacji poddano zmiany stężenia związków w fazie donorowej.

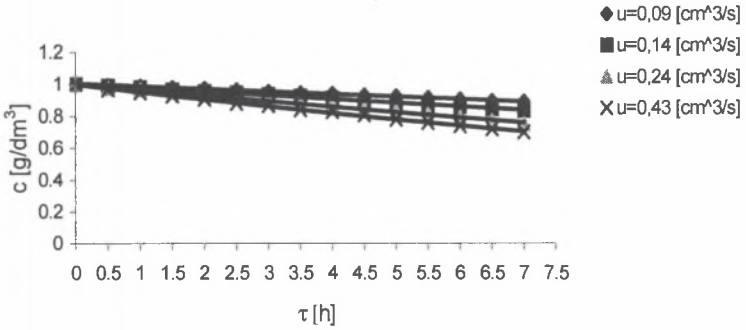
3. Wyniki i interpretacja

Bezpośrednie wyniki badań podano w formie wykresów funkcji $C = f(\tau)$, gdzie C oznacza stężenie chwilowe w fazie donorowej, natomiast τ jest czasem przebiegu procesu. Przykła-

dowe wyniki zestawione są na rysunku 2 i 3, na których przedstawiono przebieg procesu przy różnych natężeniach przepływu dla fenolu i p-nitrofenolu dla stężenia obydwu związków w roztworze wodnym C_0= 1 g/dm^3.



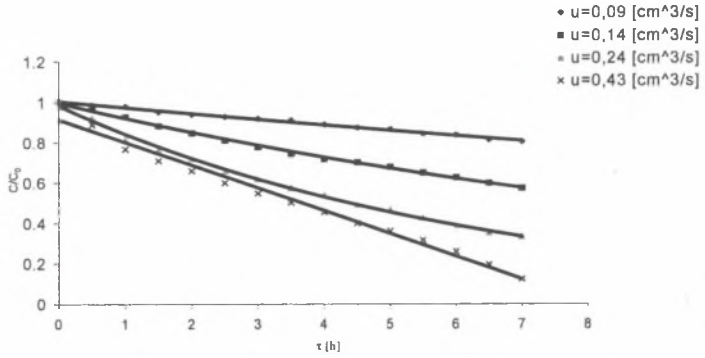
Rys. 2. Wykresy funkcji C = f (τ) dla fenolu
Fig. 2. Diagram C = f (τ) for phenol



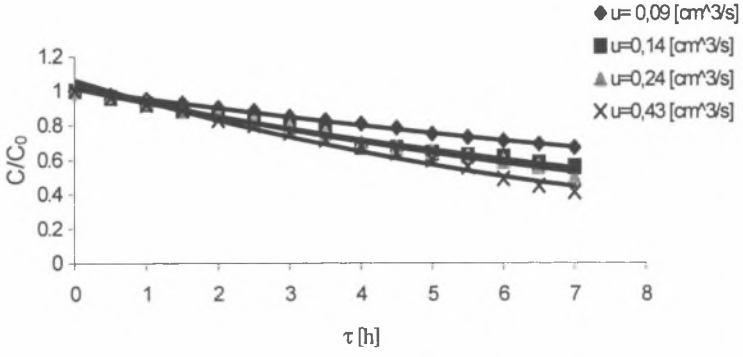
Rys. 3. Wykresy funkcji C = f (τ) dla p- nitrofenolu
Fig. 3. Diagram C = f (τ) for p - nitrophenol

Porównując wyniki przedstawione na rysunkach 2 i 3 oraz wyniki otrzymane dla innych wartości stężenia początkowego można wstępnie wnioskować, że w przypadku fenolu proces transportu przebiega z większą szybkością, a ponadto dla fenolu obserwuje się większy wpływ natężenia przepływu membrany.

Dokonano również próby interpretacji otrzymanych wyników w formie spadku stężenia względnego w fazie donorowej w funkcji czasu. Rysunki 4 i 5 przedstawiają wyniki otrzymane dla fenolu przy stężeniach początkowych 1,0 i 4,0 g/dm^3 dla różnych natężeń przepływu membrany.



Rys. 4. Wykresy funkcji $C/C_0 = f(\tau)$ dla $C_0 = 1$ g/dm^3
Fig. 4. Diagram $C/C_0 = f(\tau)$ for $C_0 = 1$ g/dm^3



Rys. 5. Wykresy funkcji $C/C_0 = f(\tau)$ dla $C_0 = 4$ g/dm^3
Fig. 5. Diagram $C/C_0 = f(\tau)$ for $C_0 = 4$ g/dm^3

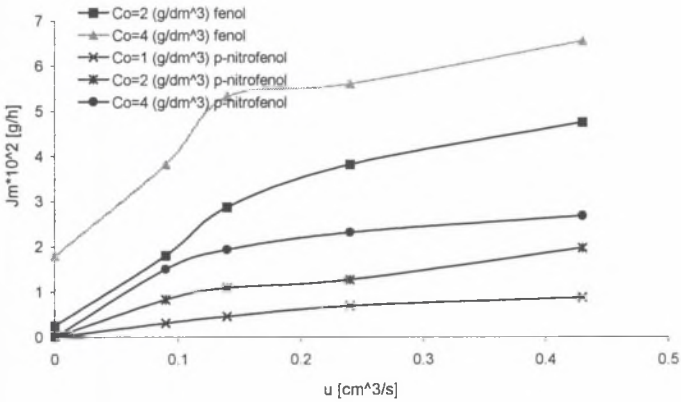
Z porównania przedstawionych wyników, a także z wyników otrzymanych w ramach innych serii pomiarowych wynika, że dla mniejszych wartości stężenia początkowego obserwuje się większy wpływ natężenia przepływu membrany.

Otrzymane wnioski mają charakter jakościowy, w celu ich uściślenia obliczano strumień masy substancji dyfundującej do materiału membrany (J_m) dla różnych parametrów procesu. W tym celu obliczano chwilową zawartość usuwanego związku w fazie donorowej odpowiadającą odpowiedniemu czasowi, a następnie z różnicy między zawartością początkową a zawartością chwilową otrzymano ilość substancji, która przedyfundowała do membrany (m). Sporządzono następnie wykresy funkcji $m = f(\tau)$.

Aproksymując otrzymane wykresy do linii prostych i przyjmując, że dla $\tau = 0$ $m = 0$ obliczano strumień masy substancji dyfundującej do membrany, który odpowiada współczynni-

kom kierunkowym. Obliczenia wykonano dla obydwu układów doświadczalnych i zestawiono w formie wykresu (rys. 6).

Przedstawia on wpływ natężenia przepływu membrany w badanym układzie doświadczalnym na strumień masy substancji dyfundującej do membrany, w przypadku obydwu rozpuszczonych związków.



Rys.6. Wykresy funkcji J_m= f (u) dla fenolu i p-nitrofenolu
Fig. 6. Diagram J_m= f(u) for phenol and p-nitrophenol

4. Wnioski

Porównanie obliczonych wartości strumienia masy dla różnych parametrów procesu potwierdza przewidywaną prawidłowość, a mianowicie szybkość procesu usuwania rozpuszczonego związku przy zastosowaniu zaproponowanego układu doświadczalnego jest większa w przypadku fenolu niż dla p- nitrofenolu. Fakt ten jest konsekwencją większej szybkości dyfuzji fenolu do materiału membrany. Ponadto stwierdzono, że wpływ natężenia przepływu membrany na przebieg procesu jest większy w przypadku fenolu oraz rośnie ze zmniejszaniem się stężenia początkowego każdego ze związków.

Literatura

1. Bartsch R.A., Way J.D.: Chemical separation with liquid membranes. American Chemical Society, Washington 1996.
2. Gawroński R.: Membrany ciekłe – pertrakcja, materiały konferencji: „Membrany i techniki membranowe w inżynierii środowiska", Gliwice 2001.

3. Kwapiński W.: Ruch masy w ciekłych membranach ze skrzyżowanymi strumieniami cieczy, praca doktorska, Politechnika Łódzka 2001.
4. Yang X.J. i współpracownicy: Comparison of liquid membrane processes for metal separations, materiały konferencji: CHEMECA 99, Newcastle, Australia 1999.
5. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K.: Techniki membranowe w ochronie środowiska, Politechnika Śląska, Gliwice 1997.
6. Kamiński W., Kwapiński W.: Applicability of liquid membranes in environmental protection, Polish Journal of Environmental studies 9, (1), 37, 2001.
7. Ramirez J.D., Gawroński R.: Zastosowanie oleju syntetycznego jako emulsyjnej membrany ciekłej, materiały III Konferencji Naukowej: „ Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska", Szczyrk 1999.

Abstract

The purpose of this study was to investigate the removal from aqueous solutions of phenol compounds (phenol and p- nitrophenol) by extraction using liquid membrane. An experimental study was carried out in a laboratory equipment consisted of two glass vessels and of the perilstatic pump. In one vessel the donor phase (200 ml of phenol water solution) was placed, second vessel contained the acceptor phase (200 ml of 0,1 M water solution of NaOH).

The membrane being upper organic phase in each vessel (200 ml of kerosene) was circulating by perilstatic pump. The concentration of phenolic compounds in water was determined by spectrophotometry.

Experiments were performed for different operating parameters (an initial phenols concentration from 1,0 to 4,0 g/dm^3 and membrane volumetric flow velocity from 0 to 0,43 cm^3/s).

Direct experimental results were presented in the form of kinetic curves (concentration in the donor phase as a function of time). On the basis of these results the flux of solute for all measurements in different operation parameters was calculated.

The higher rate of extraction was confirmed in the case of phenol. Besides an influence of kind of solute and of an initial concentration on flux was discussed. An effect of membrane flow velocity on solute flux was also presented.