

Izabela Kowalska

## Regeneracja żywic jonowymiennych stosowanych do separacji anionowych substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych

Syntetyczne polimery jonowymiennie po raz pierwszy znalazły przemysłowe zastosowanie pod koniec lat 30. XX w. Kilka lat później opracowano polistyrenowe polimery jonowymiennie sieciowane dwuwinylobenzenem z grupami sulfonowymi i aminowymi, które do dziś są najczęściej stosowanymi jonitami. Zdolność tych polimerów do wymiany jonowej spowodowała ich powszechne zastosowanie nie tylko w przemyśle (chemicznym, petrochemicznym, hydrometalurgicznym, farmaceutycznym, elektrotechnicznym, spożywczym i energetycznym), ale także w technologii oczyszczania wody i ścieków.

Wśród doniesień literaturowych na temat usuwania substancji powierzchniowo czynnych (SPC) z roztworów wodnych dominują metody adsorpcyjne, wykorzystujące węgle aktywne [1–3] oraz sorbenty naturalne i odpadowe, takie jak tlenek glinu [4], zeolity i bentonity [5, 6], osad czynny [7], czy też granulaty ze zużytych opon samochodowych [8]. Bardzo obiecujące wyniki w tym zakresie uzyskuje się także stosując tzw. procesy zintegrowane, realizowane często w reaktorach wielofunkcyjnych [9, 10]. Charakter anionowych, kationowych i amfoterycznych SPC spowodował także podjęcie badań nad usuwaniem tej grupy związków w procesie wymiany jonowej [11, 12]. Zastosowanie żywic jonowymiennych jako sorbentów polimerowych pozwala na uzyskanie większej skuteczności usuwania SPC z roztworów wodnych, w porównaniu do typowych adsorbentów. Duża pojemność wymienna jonitów wynika przede wszystkim z dużej porowatości i powierzchni właściwej żywicy oraz możliwości modyfikacji polimeru z uwagi na ilość i rodzaj grup funkcyjnych. O technicznej przydatności procesu wymiany jonowej do usuwania SPC z roztworów wodnych decyduje również możliwość osiągnięcia stopień regeneracji jonitów. Zgodnie z tym kryterium podjęto badania, których celem było określenie skuteczności regeneracji makroporowatych i żelowych żywic jonowymiennych wysyconych anionową substancją powierzchniowo czynną. Skuteczność regeneracji żywic porównano w układzie przepływowym i porcjowym.

### Metodyka badań

Wymiana jonowa realizowana była w kolumnach o średnicy wewnętrznej 17 mm zawierających masy anionowymiennie o objętości 15 cm<sup>3</sup>, których charakterystykę zawiera tabela 1.

Zakres przeprowadzonych badań objął przygotowanie żywicy do pracy przez regenerację wstępną, wysycenie złoża jonowymiennego anionową substancją powierzchniowo czynną oraz właściwą regenerację złoża przeprowadzoną 12% roztworem NaCl (MIEX<sup>®</sup>) lub 4% roztworem NaOH (A100, A200, A400 i SBW).

Do wysycenia jonitów wykorzystano modelowy roztwór dodecylobenzenosulfonianu sodu (SDBS, 348,48 Da, 400 g/m<sup>3</sup>). Wyznaczona na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego wartość krytycznego stężenia micelizacji (CMC) wynosiła 800 g/m<sup>3</sup> [13, 14], co zapewniło występowanie związku w postaci pojedynczych i niezagregowanych cząsteczek.

Regeneracja jonitu w warunkach przepływowych poprzedzona była przeciwprądowym spulchnieniem jonitu w celu jego rozluźnienia oraz zniszczenia powstających w nim kanalików i usunięcia gazów wydzielonych na powierzchni ziaren. Na podstawie badań wstępnych oraz danych katalogowych przyjęto prędkości przepływu podczas cyklu filtracji i regeneracji odpowiednio 10 m/h i 1,5 m/h. Masę SDBS wypartą ze złoża przez roztwór regeneracyjny określono w kolejnych porcjach odcieku z kolumny o objętości równej objętości złoża.

Podczas regeneracji w układzie porcjowym, wysycony w warunkach przepływowych jonit zalano roztworem regeneracyjnym w ilości równej objętości złoża (15 cm<sup>3</sup>). Żywicę mieszano z roztworem na mieszadle magnetycznym z intensywnością zapewniającą utrzymanie całej żywicy w stanie zawieszenia przez 30 min, po czym zdekantowano czynnik regenerujący z nad żywicą, a samą żywicę dodatkowo przepłukano wodą destylowaną w ilości także odpowiadającej objętości złoża (15 cm<sup>3</sup>).

### Omówienie wyników badań

Przebieg procesu wymiany jonowej w warunkach przepływowych przedstawiono na rysunku 1. Z różnicy między ilością SDBS wprowadzoną do kolumny jonitowej (do punktu wyczerpania złoża) a ilością SDBS niewymienioną przez jonit określono całkowitą pojemność wymienną żywicy w stosunku do tego związku (tab. 2). Wartości całkowitej pojemności wymiennej wyznaczone w układzie przepływowym były znacznie większe niż wartości określone w układzie porcjowym z modelu izotermi Langmuira [11]. W przypadku silnie zasadowych żywic A200, A400 i SBW uzyskano ok. 3-krotnie większe wartości, natomiast w przypadku słabo zasadowej żywicy A100 – wartości 1,7-krotnie większe. Jedynie w przypadku silnie zasadowej żywicy MIEX<sup>®</sup> (która jest przeznaczona głównie

Tabela 1. Charakterystyka żywic anionowymiennych  
Table 1. Characteristics of the anion-exchange resins

Żywica	Rozmiar cząstek mm	Gęstość nasypowa g/dm <sup>3</sup>	Pęcznienie %	Maks. temp. pracy °C
MIEX <sup>®</sup> (silnie zasadowa)	0,15÷0,18	470*	–	–
A100 (słabo zasadowa)	0,60÷0,85	660	20	60 (OH <sup>-</sup> ) 100 (Cl <sup>-</sup> )
A200 (silnie zasadowa typu II)	0,60÷0,85	700	15	40 (OH <sup>-</sup> ) 85 (Cl <sup>-</sup> )
A400 (silnie zasadowa typu I)	0,60÷0,85	690	20	60 (OH <sup>-</sup> ) 100 (Cl <sup>-</sup> )
SBW (silnie zasadowa typu I)	0,30÷1,20	700	–	60 (OH <sup>-</sup> ) 100 (Cl <sup>-</sup> )

\*wartość wyznaczona w stanie powietrzno-suchym żywicy

Tabela 2. Pojemność wymienna żywic w stosunku do SDBS  
Table 2. Ion-exchange capacity towards SDBS

Żywica	Pojemność wymienna, mmol/cm <sup>3</sup>	
	układ przepływowy	układ porcjowy [11]
MIEX <sup>®</sup>	0,393	0,365
A100	0,188	0,109
A200	0,393	0,121
A400	0,403	0,139
SBW	0,485	0,155

do pracy w warunkach porcjowych) uzyskano w obu przypadkach bardzo zbliżone wartości (0,393 mmol/cm<sup>3</sup> i 0,365 mmol/cm<sup>3</sup>).

Różnice w wyznaczonych wartościach całkowitej pojemności wymiennej były związane ze sposobem ustalania równowagi wymiany jonowej. W układzie porcjowym żywica jonowymienna i oczyszczany roztwór były mieszane aż do momentu wystąpienia stanu równowagi, po czym oddzielono żywicę od roztworu. Tworząca się równowaga ograniczała dalsze możliwości wymiennej jonitu, pomimo niewykorzystania jego całkowitej zdolności wymiennej. Stopień, w jakim zachodziła wymiana jonowa był ograniczony selektywnością żywicy w stosunku do jonów znajdujących się w roztworze. Proces wymiany jonowej realizowany w warunkach przepływowych, na skutek porcjowego doprowadzania adsorbentu, pozwalał na ustalanie się nowych stanów równowagowych (wraz z każdą porcją doprowadzonego adsorbentu) i w konsekwencji na lepsze wykorzystanie pojemności wymiennej jonitu.

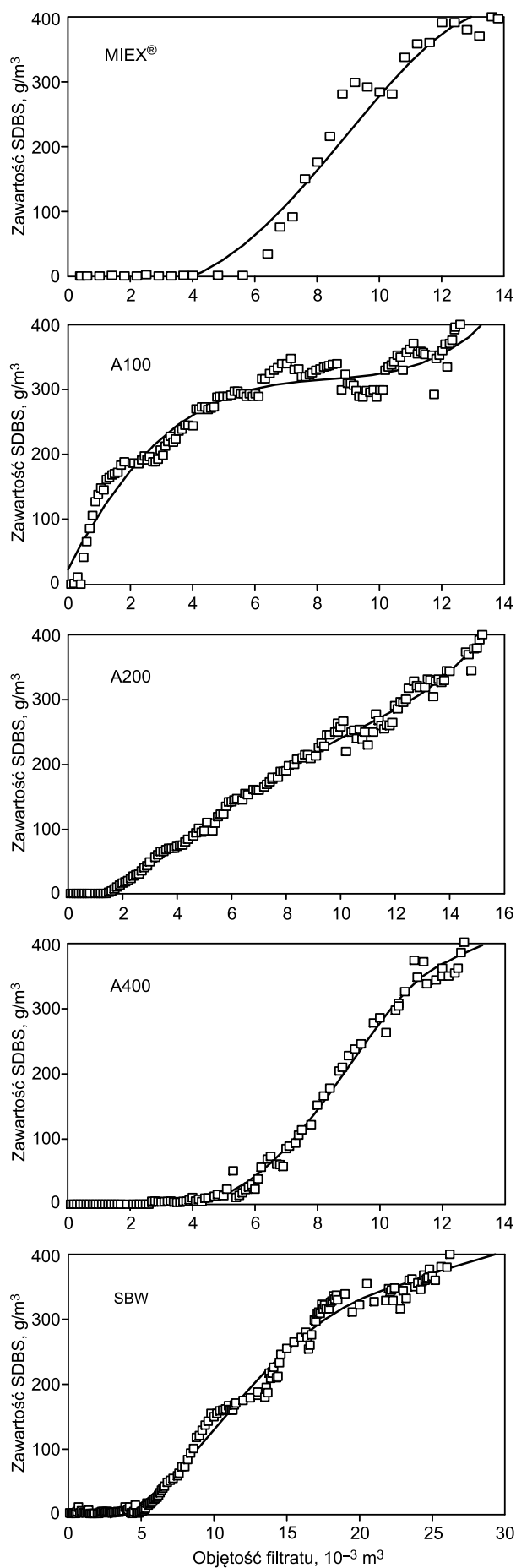
Żywice wysyczone SDBS w układzie przepływowym poddano następnie procesowi regeneracji w układach przepływowym (rys. 2) i porcjowym (rys. 3) w celu przywrócenia złożu jego pierwotnej zdolności jonowymiennej. Na podstawie uzyskanych wyników określono skuteczność regeneracji badanych żywic (tab. 3).

Regeneracja jonitów wysyczonych SDBS pozwoliła na znaczne przywrócenie żywicom ich pierwotnej zdolności wymiennej. Największą skuteczność uzyskano w przypadku makroporowatych żywic MIEX<sup>®</sup> i A100. Duża skuteczność regeneracji magnetycznej żywicy MIEX<sup>®</sup> ma również potwierdzenie w literaturze. W pracy [15] wykazano, że żywica MIEX<sup>®</sup> po 10-krotnej regeneracji zachowywała niemal identyczną skuteczność usuwania związków organicznych ze ścieków biologicznie oczyszczonych. Łatwość regeneracji żywicy magnetycznej, w porównaniu do innych jonitów, wynikała głównie z małych rozmiarów ziaren oraz dużej powierzchni właściwej warunkującej usuwanie makrojonów organicznych głównie w procesie powierzchniowej wymiany jonowej.

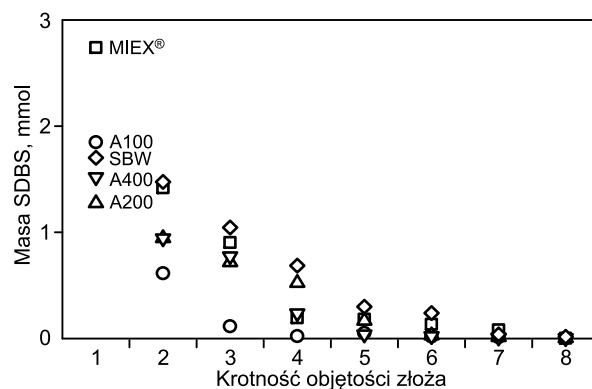
Żywice żelowe, ze względu na mniejszą porowatość polimerów i większy udział oddziaływań hydrofobowych pomiędzy anionowym SPC i jonitem, charakteryzowały się mniejszą skutecznością regeneracji – ok. 60% w przypadku żywic A200 i A400 oraz 76% i 72% w przypadku żywicy SBW, odpowiednio w układach przepływowym i porcjowym. W układzie porcjowym uzyskano podobną skuteczność regeneracji jonitów jak w układzie przepływowym, ale przy użyciu o 50% większej ilości roztworu regeneracyjnego (rys. 2 i 3). W przypadku regeneracji realizowanej w układzie przepływowym wyparty adsorbat z ziaren jonitu był systematycznie usuwany z kolumny, a ziarna żywicy

Tabela 3. Przebieg regeneracji żywic  
Table 3. Extent of resin regeneration

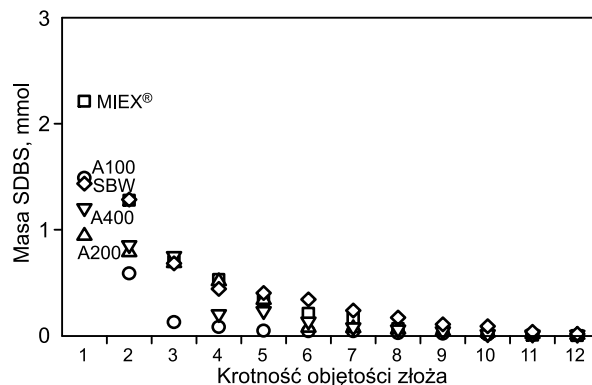
Żywica	Układ przepływowy		Układ porcjowy	
	wyparta masa SDBS mmol/cm <sup>3</sup>	skuteczność regeneracji %	wyparta masa SDBS mmol/cm <sup>3</sup>	skuteczność regeneracji %
MIEX <sup>®</sup>	0,377	96	0,372	95
A100	0,179	95	0,164	87
A200	0,244	62	0,237	60
A400	0,236	58	0,239	59
SBW	0,367	76	0,349	72



Rys. 1. Izoplany wymiany SDBS na żywicach anionowymiennych  
Fig. 1. Isoplanes of SDBS exchange on anion-exchange resins



Rys. 2. Masa SDBS wyparta z żywicy podczas regeneracji w układzie przepływowym  
Fig. 2. SDBS mass eluted from the ion-exchange resin during regeneration in a column



Rys. 3. Masa SDBS wyparta z żywicy podczas regeneracji w układzie porcjowym  
Fig. 3. SDBS mass eluted from the ion-exchange resin during regeneration in a batch system

kontaktowały się z czystym roztworem regeneracyjnym. Dzięki temu, podobnie jak w cyklu filtracji, ustalane były kolejne stany równowagowe wraz z kolejnymi porcjami czynnika regenerującego. Podczas regeneracji w układzie porcjowym wyparty adsorbat pozostawał w roztworze regeneracyjnym, konkurując z jonami nieorganicznymi o miejsca aktywne w ziarnach jonitów. Ponadto w przypadku porcji roztworu regeneracyjnego osiągnięty był jeden stan równowagowy, co czyniło proces w układzie porcjowym znacznie mniej wydajnym chemicznie, w porównaniu do układu przepływowego.

## Wnioski

◆ Skuteczność regeneracji badanych żywic jonowymiennych, stosowanych do separacji anionowej substancji powierzchniowo czynnej (SDBS), malała (wraz ze stopniem usieciowania polimeru) w szeregu MIEX®>A100>SBW>A200>A400.

◆ Duża skuteczność odmywania SDBS z magnetycznej żywicy MIEX® (ok. 95%) wynikała z połączenia cech polimeru istotnych w procesie regeneracji, natomiast żywice żelowe, ze względu na mniejszą porowatość polimerów i większy udział oddziaływań hydrofobowych między anionowym SPC i jonitem, charakteryzowały się mniejszą skutecznością regeneracji.

◆ Proces regeneracji prowadzony w układach przepływowym i porcjowym charakteryzował się podobną skutecznością odmycia SDBS, przy ok. 50% większym zużyciu środka regeneracyjnego w układzie porcjowym.

## LITERATURA

1. J.X. XIAO, Y. ZHANG, C. WANG, J. ZHANG, C.M. WANG, Y.X. BAO, Z.G. ZHAO: Adsorption of cationic-anionic surfactant mixtures on activated carbon. *Carbon* 2005, Vol. 43, pp. 1032–1038.
2. C.M. GONZÁLEZ-GARCÍA, M.L. GONZÁLEZ-MARTÍN, R. DENOYEL, A.M. GALLARDO-MORENO, L. LABAJOS-BRONCANO, J.M. BRUQUE: Ionic surfactant adsorption onto activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, Vol. 278, pp. 257–264.
3. J. KALETA: Evaluation of effectiveness of adsorption process in removal of surfactants from water. *Environment Protection Engineering* 2010, Vol. 36, No. 1, pp. 103–112.
4. J.J. LOPATA, K.M. WERTS, J.F. SCAMEHORN, J.H. HARWELL, B.P. GRADY: Thermodynamics of mixed anionic/nonionic surfactant adsorption on alumina. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010, Vol. 342, pp. 415–426.
5. T. KAWAI, K. TSUTSUMI: Adsorption characteristics of surfactants and phenol on modified zeolites from their aqueous solutions. *Colloid and Polymer Science* 1995, Vol. 273, pp. 787–792.
6. E. GÜNİSTER, S. İŞÇİ, N. OZTEKİN, F.B. ERİM, O.I. ECE, N. GÜNGÖR: Effect of cationic surfactant adsorption on the rheological and surface properties of bentonite dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, Vol. 303, pp. 137–141.
7. E. LIWARSKA-BIZUKOJĆ: Adsorpcja wybranych anionowych i niejonowych środków powierzchniowo czynnych na osadzie czynnym. *Przemysł Chemiczny* 2008, vol. 87, nr 5, ss. 506–508.
8. P.D. PURAKAYASTHA, A. PAL, M. BANDYOPADHYAY: Sorption kinetics of anionic surfactant on to waste tire rubber granules. *Separation and Purification Technology* 2005, Vol. 46, pp. 129–135.
9. W. ADAMSKI, K. MAJEWSKA-NOWAK: Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 3–8.
10. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, K. MAJEWSKA-NOWAK: Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 3, ss. 27–32.
11. I. KOWALSKA: Usuwanie anionowych substancji powierzchniowo czynnych w procesie wymiany jonowej. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 1, ss. 25–29.
12. W.B. YANG, A. LI, J. FAN, L. YANG, Q. ZHANG: Mechanism and behavior of surfactant adsorption onto resins with different matrices. *Reactive and Functional Polymers* 2007, Vol. 67, pp. 609–616.
13. I. KOWALSKA: Surfactant separation in pressure-driven membrane processes. *Environment Protection Engineering* 2008, Vol. 34, No. 2, pp. 105–113.
14. I. KOWALSKA: Wykorzystanie ceramicznych membran ultrafiltracyjnych do usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 1, ss. 41–45.
15. R. ZHANG, S. VIGNESWARAN, H.H. NGO, H. NGUYEN: Magnetic ion exchange (MIEX) resin as a pre-treatment to a submerged membrane system in the treatment of biologically treated wastewater. *Desalination* 2006, Vol. 192, pp. 296–302.

**Kowalska, I. Regeneration of Ion-exchange Resins Used for the Separation of Anionic Surfactants from Aqueous Solutions. *Ochrona Środowiska* 2012, Vol. 34, No. 2, pp. 39–42.**

**Abstract:** Effectiveness of regeneration was determined for macroporous and gel ion-exchange resins (MIEX<sup>®</sup>, A100, A200, A400 and SBW) saturated with an anionic surfactant in a continuous system. Use was made of a sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) model solution at a concentration of 400 g/m<sup>3</sup>. Regeneration was carried out in a column and in a batch system with 12% NaCl solution (MIEX<sup>®</sup>) and 4% NaOH solution (A100, A200, A400

and SBW). The study produced the following findings. The extent of regeneration was influenced by the type of the resin applied. The level of SDBS elution decreased with decreasing grain size and degree of polymer cross-linking in the following order: MIEX<sup>®</sup>>A100>SBW>A200>A400. Regardless of whether the regeneration process was carried out in a column or a batch system, elution of SDBS was much the same, with approximately 50% greater consumption of regenerative solutions for the batch system.

**Keywords:** Anionic surfactant, anion-exchange resin, regeneration.