

Izabela Kowalska

Usuwanie anionowych substancji powierzchniowo czynnych w procesie wymiany jonowej

Substancje powierzchniowo czynne (SPC), zwane również surfaktantami lub tenzydami, są związkami, które gromadząc się na granicy rozdziału faz zmieniają w zdecydowany sposób właściwości powierzchniowe cieczy, w której są rozpuszczone [1]. Substancje powierzchniowo czynne należą do szerokiej grupy związków amfipatycznych, które w swej asymetrycznej strukturze molekularnej mają część hydrofilową i część hydrofobową. W zależności od zdolności cząsteczek substancji powierzchniowo czynnych do dysocjacji w roztworach wodnych związki te dzieli się na jonowe (anionowe, kationowe, amfoteryczne) oraz niejonowe.

Substancje powierzchniowo czynne, ze względu na właściwości użytkowe (zdolności zwilżające, dyspergujące, pianotwórcze, myjące, piorące i emulgujące), znajdują zastosowanie niemal we wszystkich dziedzinach przemysłu [2]. Konsekwencją powszechnego stosowania tej grupy związków jest ich znaczna produkcja, która w 2000 r. wyniosła około 17 mln ton. Jednocześnie szacuje się roczny wzrost ich produkcji o około 3÷4% w skali światowej i 1,5÷2% w Unii Europejskiej. Dominujące znaczenie mają anionowe substancje powierzchniowo czynne (ASPC), których udział w światowej produkcji SPC stanowi ok. 50÷60% [3].

W miarę zwiększającego się zużycia SPC występują niekorzystne zjawiska związane z ich wpływem na czystość zbiorników wodnych i gleby. Szkodliwość surfaktantów w środowisku naturalnym wynika z ich właściwości fizycznych oraz toksyczności. Związki te przedostając się do wód powierzchniowych powodują jej pienienie (szczególnie na odcinkach o przepływie burzliwym) oraz utrudniają dyfuzję tlenu z atmosfery. Dodatkowo działają jako emulgatory substancji hydrofobowych oraz zwiększają rozpuszczalność wielu niebezpiecznych mikrozanieczyszczeń (np. WWA, pestycydy), a tym samym zwiększają możliwość ich penetracji do organizmów żywych. Największą zawartość SPC odnotowuje się w ściekach pochodzących z zakładów wytwarzających detergenty i środki kosmetyczne – od kilkuset do kilku tysięcy g/m³ [4,5]. W ściekach pralniczych zawartość substancji powierzchniowo czynnych często przekracza 300 g/m³ [6], natomiast w ściekach komunalnych dochodzi do 20 g/m³ [7].

Ze względu na różnorodną strukturę chemiczną substancji powierzchniowo czynnych, ich właściwości fizyczne

oraz stężenia, w jakich występują w roztworach wodnych, znalezienie optymalnej metody ich usuwania jest bardzo złożone. Spośród wielu technik pozwalających na usunięcie surfaktantów należy wymienić m.in. metody biologiczne, koagulację, wypienianie, utlenianie oraz procesy membranowe [8–13]. Do usuwania SPC z roztworów wodnych zastosowanie znalazły również metody adsorpcyjne, wykorzystujące – oprócz węgla aktywnego – także tlenek glinu, zeolity oraz włókna naturalne i syntetyczne [14]. Jonowy charakter SPC spowodował podjęcie badań nad usuwaniem tej grupy związków w procesie wymiany jonowej. Przeprowadzone analizy wykazały, że zastosowanie syntetycznych żywic jonowymiennych daje dużo lepszą skuteczność usuwania SPC niż wykorzystanie typowych adsorbentów. Wynika to zarówno z większej pojemności sorpcyjnej związanej z dużą porowatością i powierzchnią właściwą żywicy, stabilnej struktury chemicznej, możliwości odpowiedniej modyfikacji polimeru pod kątem ilości i rodzaju grup funkcyjnych, jak też oddziaływań pomiędzy żywicą i cząsteczkami SPC [15,16].

Celem przeprowadzonych badań była analiza skuteczności usuwania anionowej substancji powierzchniowo czynnej na wybranych żelowych i makroporowatych żywicach anionowymiennych. Oceniono skuteczność wymiany jonowej w zależności od początkowej zawartości ASPC w zakresie poniżej i powyżej krytycznego stężenia micelizacji (CMC – critical micelle concentration), dawki żywicy jonowymiennej oraz czasu jej kontaktu z oczyszczanym roztworem. Na podstawie testów kinetycznych wyznaczono izotermę wymiany jonowej ASPC.

Materiały i metody badawcze

W badaniach wykorzystano pięć żywic anionowymiennych, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 1. Obok klasycznych żywic anionowymiennych (A100, A200, A400 i SBW) zastosowano żywicę MIEX[®] ze składnikiem magnetycznym włączonym w strukturę polimeru. Dzięki takiej modyfikacji materiału polimerowego pojedyncze ziarna żywicy zachowują się jak magnesy, są zdolne do formowania ciężkich aglomeratów i są skutecznie separowane z wody [17,18]. Według procedury opisanej w normie PN-93/C-04860/14 [19] oznaczono użytkową zdolność wymienną wytypowanych do badań anionitów (tab. 1). Przed właściwymi badaniami wymiany jonowej żywicy przeprowadzano w formę chlorkową w procesie regeneracji 12% roztworem NaCl. Następnie żywica była płukana wodą redestylowaną do momentu całkowitego usunięcia solanki.

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

Symbol żywicy	Rodzaj żywicy	Struktura polimeru	Wielkość cząstek mm	Pojemność wymienna* mmol/cm ³
MIEX [®]	silnie zasadowa	poliakryl makroporowaty	0,15÷0,18	0,398
A100	słabo zasadowa	polistyren makroporowaty sieciowany diwinylobenzenem	0,60÷0,85	0,902
A200	silnie zasadowa typu II	polistyren żelowy sieciowany diwinylobenzenem	0,60÷0,85	1,068
A400	silnie zasadowa typu I	polistyren żelowy sieciowany diwinylobenzenem	0,60÷0,85	1,090
SBW	silnie zasadowa typu I	sulfonowany polistyren żelowy sieciowany diwinylobenzenem	0,30÷1,20	1,130

*wartości wyznaczone w badaniach własnych wg PN-93/C-04860/14 [19]

W badaniach wykorzystano roztwory modelowe dodecylbenzenosulfonianu sodu (SDBS) o masie cząsteczkowej 348,48 Da. Stężenie ASPC w roztworach mieściło się w zakresie 0,10÷3,0 CMC. Krytyczne stężenie micelizacji (wynoszące około 800 g/m³) określono na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego roztworu. Badania wykonano metodą pierścieniową du Noüy'a, za pomocą półautomatycznego tensometru firmy Lauda w temperaturze 22 °C.

Badania kinetyczne przeprowadzono w reaktorach o pojemności 2 dm³ zawierających 1 dm³ roztworu, do których dawkowano testowane żywice w formie chlorkowej kolejno w ilościach 2,5 cm³/dm³, 5,0 cm³/dm³, 10 cm³/dm³ i 20 cm³/dm³. Reaktory umieszczono na mieszadle magnetycznym Velp Scientifica JLT 4 i mieszano z prędkością obrotową 150/min, co gwarantowało utrzymanie żywicy w stanie zawieszonym oraz jej równomierny rozkład w całej objętości roztworu. Po założonym czasie mieszania (5÷120 min) pobrano próbki wody do analizy. W celu wyznaczenia izoterm wymiany jonowej proces przeprowadzono w trzech powtórzeniach przy dawkach żywicy 10 cm³/dm³ i stężeniach ASPC z zakresu 0,10÷3,0 CMC (80÷2400 g/m³).

Omówienie wyników badań

Otrzymane krzywe kinetyczne miały podobny przebieg (rys. 1 i 2). Skuteczność usuwania ASPC z roztworów wodnych zwiększała się wraz z wydłużeniem czasu kontaktu żywicy z anionami SDBS oraz dawką zastosowanej żywicy. Wymiana jonowa zachodziła najintensywniej w początkowym etapie trwania procesu. Następnie dynamika wymiany anionów SDBS uległa spowolnieniu, a proces osiągnął stan równowagi. Spośród zastosowanych jonitów najkrótszymi czasami równowagowymi charakteryzowała się magnetyczna żywica MIEX[®] – w przypadku roztworu o stężeniu 0,25 CMC (200 g/m³) i dawki żywicy 10 cm³/dm³ stężenie równowagowe osiągane było po ok. 10 min. W przypadku silnie zasadowych żywicy żelowych (A200, A400 i SBW) czas zapewnijający osiągnięcie stanu równowagi wynosił ok. 40 min., natomiast dla słabozasadowej żywicy A100 – ok. 60 min.

Na podstawie wyznaczonych krzywych kinetycznych stwierdzono, że ilość anionowej substancji powierzchniowo czynnej sorbowanej przez jednostkową objętość żywicy jonowymiennej zwiększała się wraz ze wzrostem początkowej zawartości ASPC w roztworze, jak również wraz ze zmniejszaniem dawki jonitu. Zwiększenie stężenia ASPC w roztworze (w przeliczeniu na jednostkową objętość

jonitu) powodowało, że powierzchnia ziarna jonitu była saturowana większą ilością jonów SDBS, co skutkowało zwiększeniem siły napędowej procesu, którą stanowi różnica potencjałów elektrycznych w fazie jonitu i w fazie zewnętrznego roztworu. Równocześnie wzrost stężenia ASPC w roztworze (w przeliczeniu na jednostkę objętości jonitu) skutkowało późniejszym osiągnięciem stanu równowagi, co było związane ze wzrostem współzawodnictwa o miejsca aktywne.

Uzyskane wyniki badań potwierdziły, że o skuteczności procesu wymiany jonowej decydują właściwości zastosowanych żywicy jonowymiennych. Znacznie większą szybkość wymiany ASPC (krótszy czas osiągnięcia stanu równowagi) oraz skuteczność magnetycznej żywicy MIEX[®] należy wiązać z mniejszą – w porównaniu do innych żywicy – wielkością cząstek (tab. 1). Mniejsze średnice ziarna jonitu powodowały skrócenie czasu transportu dyfuzyjnego jonu z powierzchni ziarna jonitu do miejsc wymiany, a następnie skrócenie czasu transportu dyfuzyjnego wypartego jonu do powierzchni ziarna. Magnetyczna żywica MIEX[®] charakteryzuje się również większą powierzchnią właściwą, w porównaniu do pozostałych jonitów, co zwiększa dostęp wymiennych jonów do miejsc aktywnych. Pozostałe silnie zasadowe żywice jonowymienne charakteryzowały się znacznie mniejszą zdolnością jonowymienną w stosunku do SDBS oraz mniejszą dynamiką procesu.

Wymiana jonowa ASPC na żywicach była analizowana za pomocą liniowej postaci modelu izotermi Langmuira:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{c_e}{q_{\max}} \quad (1)$$

w którym:

q_e – masa ASPC zasorbowana przez żywicę w stanie równowagi, mg/cm³, wyznaczona z zależności:

$$q_e = (c_i - c_e) \frac{V}{V_j} \quad (2)$$

w której:

c_i – początkowe stężenie ASPC w roztworze, g/m³

c_e – stężenie równowagowe ASPC w roztworze, g/m³

V – całkowita objętość roztworu, dm³

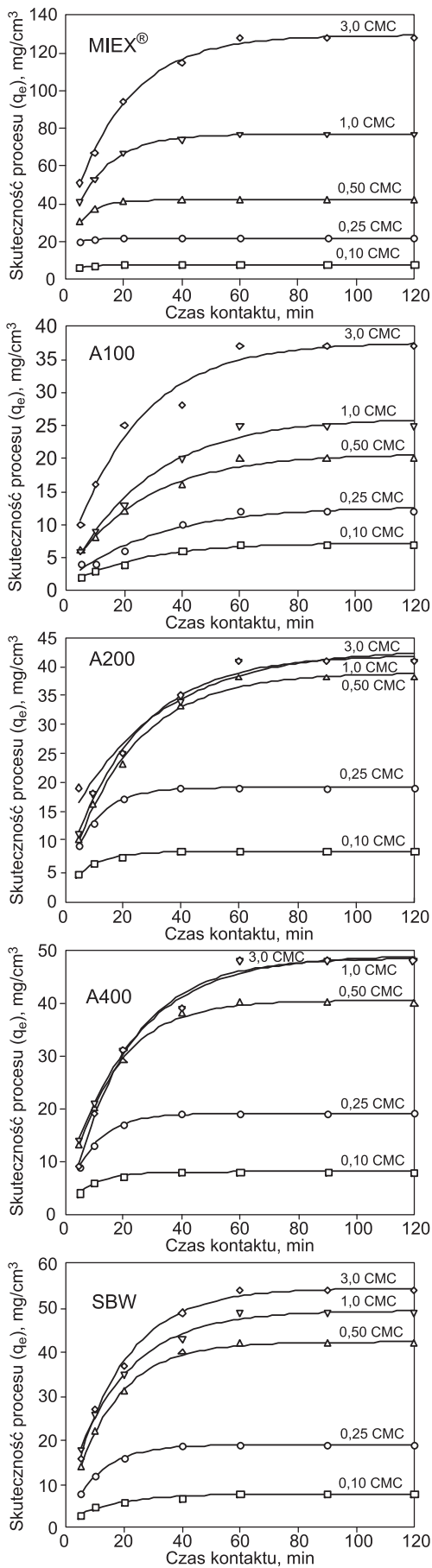
V_j – objętość żywicy, cm³

q_{\max} – maksymalna masa ASPC zasorbowana przez żywicę, mg/cm³

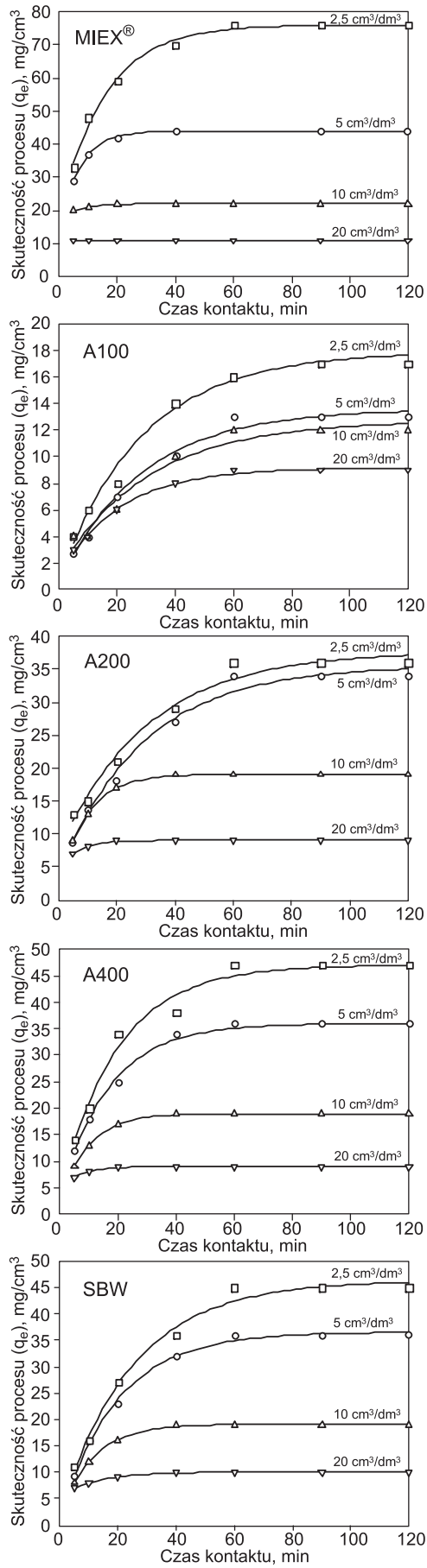
K_L – stała Langmuira, dm³/mg

Wartości q_{\max} i K_L zostały wyznaczone odpowiednio z tangensa kąta nachylenia prostej $f(c_e)=c_e/q_e$ do osi odciętych i punktu jej przecięcia z osią rzędnych (rys. 3, tab. 2).

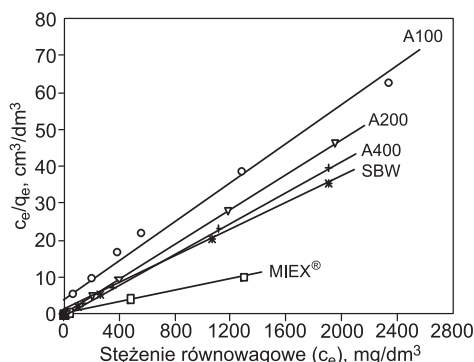
Maksymalne zdolności wymienne SDBS na żywicach A200, A400 i SBW, wyznaczone na podstawie modelu



Rys. 1. Wpływ czasu kontaktu na skuteczność wymiany jonowej SDBS przy dawce żywicy 10 cm³/dm³
 Fig. 1. Influence of the contact time on the efficiency of SDBS removal at the resin dose of 10 cm³/dm³



Rys. 2. Wpływ czasu kontaktu na skuteczność wymiany jonowej w roztworze SDBS o stężeniu 0,25 CMC
 Fig. 2. Influence of the contact time on the efficiency of SDBS removal at the concentration of 0.25 CMC



Rys. 3. Liniowa postać izotermu wymiany jonowej SDBS na żywicach jonowymiennych

Fig. 3. Linear form of the isotherm of SDBS removal on ion-exchange resins

izotermu Langmuira, wynosiły odpowiednio 42,1 mg/cm³, 48,3 mg/cm³ i 53,9 mg/cm³. Zaskakująco dużą wartość maksymalnej zdolności wymiennej SDBS (ok. 38 mg/cm³) uzyskano na słabo zasadowej żywicy A100. Biorąc pod uwagę liniowy wymiar cząsteczki SDBS (22 Å) [20]) należy przypuszczać, że w przypadku żywic żelowych, które charakteryzują się dużym stopniem usieciowania i tym samym mniejszą porowatością, dostępność do miejsc aktywnych była ograniczona. Średnice porów makroporowatej żywicy (zazwyczaj większe od 20 nm, a więc 10-krotnie większe od średnicy pozornych porów jonitów żelowych [21]), są natomiast dostatecznie duże, aby następowała szybka dyfuzja wewnątrzziarnowa do grup jonoczynnych bez udziału procesu pęcznienia. Ograniczony dostęp monomerów do miejsc aktywnych żywic żelowych (A200, A400 i SBW) oraz mniejsza selektywność żywicy słabo zasadowej w stosunku do anionów słabych kwasów może tłumaczyć duże różnice w zdolności wymiennej jonitów w stosunku do SDBS (tab. 2) i użytkowej zdolności wymiennej (tab. 1). Należy również przypuszczać, że na maksymalną zdolność wymienną jonitów w stosunku do SDBS składa się nie tylko proces wymiany jonowej, ale także zjawisko sorpcji pomiędzy hydrofobowymi łańcuchami SPC i łańcuchami polimeru.

Tabela 2. Stałe izotermu Langmuira podczas wymiany jonowej SDBS na żywicach anionowymiennych
Table 2. Langmuir isotherm constants during SDBS removal on the anion exchange resins

Żywica	q _{maks} mg/cm ³	q _{maks} mmol/cm ³	K _L dm ³ /mg
MIEX®	127,1	0,365	0,072
A100	37,9	0,109	0,007
A200	42,1	0,121	0,025
A400	48,3	0,139	0,317
SBW	53,9	0,155	0,108

Na podstawie wartości stałej q_{maks} w modelu izotermu Langmuira uszeregowano żywice anionowymienne wg zdolności wymiennej w stosunku do SDBS następująco: MIEX®>SBW>A400>A200>A100. Wartość parametru K_L pozwoliła natomiast uszeregować żywice jonowymiennie w zależności od powinowactwa SDBS do ich materiału polimerowego następująco: A400>SBW>MIEX®>A200>A100. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że jony SDBS miały większe powinowactwo do żywic silnie zasadowych, a więc charakteryzujących się większym stopniem zdysocjowania grup funkcyjnych.

Zaobserwowano również znaczne różnice w powinowactwie SDBS do żywic silnie zasadowych typu I i typu II, które różniły się rodzajem grup funkcyjnych. Grupy funkcyjne żywic typu II (R(CH₃)₂(C₂H₄OH)N⁺) charakteryzowały się mniejszą zasadowością niż grupy funkcyjne żywic typu I (R-N⁺(CH₃)₃).

Wnioski

♦ Wykazano, że wymiana jonowa może być skuteczną metodą usuwania anionowych substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych. Skuteczność tego procesu rosła wraz z wydłużeniem czasu kontaktu żywicy z anionami dodecylobenzenosulfonianu sodu (SDBS) oraz wraz ze wzrostem dawki żywicy.

♦ O skuteczności usuwania SDBS w procesie wymiany jonowej decydował rodzaj zastosowanej żywicy (stopień zdysocjowania grup funkcyjnych jonitu, wielkość ziaren jonitu oraz stopień usieciowania polimeru). Analiza modelu izotermu Langmuira pozwoliła uszeregować badane aniony wg zdolności wymiennej w stosunku do SDBS następująco: MIEX®>SBW>A400>A200>A100.

♦ Na podstawie znacznych różnic w wyznaczonych użytkowych zdolnościach wymiennych oraz zdolnościach wymiennych jonitów w stosunku do SDBS wykazano ograniczony dostęp monomerów ASPC do miejsc aktywnych żywic żelowych (A200, A400 i SBW), spowodowany znacznym usieciowaniem struktury polimerów.

♦ W przypadku silnie zasadowej makroporowatej żywicy MIEX® dostępność makrocząstek organicznych do miejsc aktywnych nie była ograniczona, co skutkowało niemal całkowitym wykorzystaniem pojemności wymiennej jonitu. Otwarta struktura słabo zasadowej makroporowatej żywicy A100 (mimo najmniejszego powinowactwa SDBS do materiału polimerowego) przyczyniła się do uzyskania dużej wartości pojemności wymiennej w stosunku do SDBS, porównywalnej z silnie zasadowymi żywicami żelowymi.

Praca naukowa została sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2007–2009 jako projekt badawczy nr N523 089 32/3477. Autorka dziękuje firmom Orica Watercare i Purolite za udostępnienie żywic do badań.

LITERATURA

1. S. ANASTASIU, E. JELESCU: Środki powierzchniowo czynne. WNT, Warszawa 1973.
2. J. PERKOWSKI, A. BULSKA, S. LEDAKOWICZ, T. JAMROZ, B. SENCIO: Wpływ procesu ozonowania na rozkład i toksyczność niejonowych substancji powierzchniowo czynnych w roztworach wodnych. *Ochrona Środowiska* 2004, vol. 26, nr 2, ss. 21–26.
3. M. PATEL: Surfactant based on renewable raw materials. Carbon dioxide reduction potential and policies and measures for the European Union. *Journal of Industrial Ecology* 2004, Vol. 7, No. 3–4, pp. 46–62.
4. I. KOWALSKA, M. KABSCH-KORBUTOWICZ, K. MAJEWSKA-NOWAK, M. PIETRASZEK: Removal of detergents from industrial wastewater in ultrafiltration process. *Environment Protection Engineering* 2005, Vol. 31, No. 3–4, pp. 207–219.
5. A. DHOUIB, N. HDIJI, I. HASSAÏRI, S. SAYADI: Large scale application of membrane bioreactor technology for the treatment and reuse of an anionic surfactant wastewater. *Process Biochemistry* 2005, Vol. 40, No. 8, pp. 2715–2720.
6. R. TOSIK, S. WIKTOROWSKI, K. JANIO: Neutralization of laundry wastewater by coagulation. In: Chemistry for the Protection of the Environment 2, *Environmental Science Research Series* 1996, Vol. 51, pp. 251–258.

7. A. ADAK, M. BANDYOPADHYAY, A. PAL: Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: A case study. *Colloids and Surfaces A: Physic. Eng. Aspects* 2005, Vol. 254, No. 1–3, pp. 165–171.
8. M.J. SCOTT, M.N. JONES: The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)/Biomembranes* 2000, Vol. 1508, No. 1–2, pp. 235–251.
9. S. ŠOSTAR-TURK, I. PETRINIC, M. SIMONIC: Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration. *Resources, Conservation & Recycling* 2005, Vol. 44, No. 2, pp. 185–196.
10. S. BOONYASUWAT, S. CHAVADEJ, P. MALAKUL, J.F. SCAMEHORN: Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multi-stage foam fractionator. *Chem. Eng. J.* 2003, Vol. 93, No. 3, pp. 241–252.
11. M.A. ABU-HASSANA, D. MANTZAVINOSB, I.S. METCALFEA: Wet air oxidation and ultrasound for the removal of linear alkylbenzene sulfonates from wastewater: the beneficial role of catalysis. *Topics in Catalysis* 2005, Vol. 33, No. 1–4, pp. 141–148.
12. W. XIAO-JUN, S. YANG, M. JUN-SHENG: Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate. *Journal of Hazardous Materials* 2008, Vol. 160, No. 2–3, pp. 344–348.
13. I. KOWALSKA: Surfactant separation in pressure-driven membrane processes. *Env. Prot. Engng.* 2008, Vol. 34, No. 2, pp. 105–113.
14. S. HUA WU, P. PENDLETON: Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: Effect of surface chemistry, ionic strength, and hydrophobicity. *Journal of Colloid and Interface Science* 2001, Vol. 243, No. 2, pp. 306–315.
15. W.B. YANG, M. XIA, A. LI, L. YANG, Q. ZHANG: Adsorption of branched alkylbenzene sulfonate onto styrene and acrylic ester resins. *Chemosphere* 2006, Vol. 64, No. 6, pp. 984–990.
16. W.B. YANG, A. LI, J. FAN, L. YANG, Q. ZHANG: Mechanism and behavior of surfactant adsorption onto resins with different matrices. *Reactive & Functional Polymers* 2007, Vol. 67, No. 7, pp. 609–616.
17. www.miexresin.com.
18. M. MOŁCZAN: Wpływ procesu wymiany anionowej na zmianę jakości wody charakteryzowanej wartościami absorbancji właściwej (SUVA) i barwy właściwej (SCOA). *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 2, ss. 13–19.
19. PN-93/C-04860-14. Jonity. Metody badań. Oznaczanie użytkowej zdolności wymiennej anionitów.
20. A.S. JÖNSSON, B. JÖNSSON: The influence of nonionic and ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 1991, Vol. 56, No. 1, pp. 49–76.
21. T. WINNICKI: Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska. Arkady, Warszawa 1978.

Kowalska, I. Anionic Surfactant Removal by Ion Exchange. *Ochrona Środowiska* 2009, Vol. 31, No. 1, pp. 25–29.

Abstract: The anionic surfactant SDBS of the alkylbenzenesulfonate group was tested for the efficiency of removal on anion exchange resins of choice. The efficiency of ion exchange was assessed in terms of the following parameters: initial SDBS concentration within the range below and above the critical micellar concentration, dose of ion-exchange resin, and time of contact between the resin and the aqueous solution being treated. The ion exchange isotherms for the SDBS were determined by kinetic tests, which revealed that ion exchange was an efficient method of SDBS removal. The removal efficiency increased with the extension of the time of contact between the resin and

the SDBS anions, and with the increase of the resin dose applied. The efficiency of SDBS removal *via* ion exchange depended primarily on the type of the resin applied (dissociation of the functional groups of the resin, grain size of the resin, cross-linking of the polymer). It was demonstrated that the main contributory factor in the efficiency of SDBS separation by ion exchange was the polymer structure, which had a decisive influence on the accessibility of the organic macromolecules to the active sites. Analysis of the Langmuir isotherm model enabled the anion exchange resin tested to be arranged in the following order (according to their exchange capacity with respect to SDBS): MIEX[®]>SBW>A400>A200>A100.

Keywords: Surfactant, ion exchange, anion exchange resin.