

Beata KONOPCZYŃSKA¹, Małgorzata DYPKO¹ i Krystyna PROCHASKA¹

ZASTOSOWANIE TECHNIKI MEUF DO SEPARACJI JONÓW CHROMU(III) Z MODELOWYCH ROZTWORÓW WODNYCH CHLORANU(VII) CHROMU(III)*

APPLICATION OF MEUF TECHNIQUE FOR THE SEPARATION OF CHROMIUM(III) IONS FROM MODEL AQUEOUS SOLUTIONS CHROMIUM(III) PERCHLORATE

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań nad możliwością usuwania jonów chromu(III) z roztworów micelarnych techniką MEUF. Porównano skuteczność usuwania tych jonów w procesie MEUF przy zastosowaniu modułu ultrafiltracyjnego z membraną polimerową wykonaną z octanu celulozy (CA) i polifluorku winylidenu (PVDF). Badano wpływ rodzaju materiału membrany pod względem: zwilżalności przez związki powierzchniowo czynne, wielkości strumienia oraz stopnia zatrzymania jonów chromu(III) na membranie. Potwierdzono, że w procesie klasycznej UF stopień retencji jonów metali jest niewielki. Natomiast retencja jonów w procesie MEUF jest niemal całkowita zarówno w przypadku roztworów zawierających anionowy związek powierzchniowo czynny, jak i układów z mieszaniną anionowego i niejonowego surfaktantu.

Słowa kluczowe: ultrafiltracja, krytyczne stężenie micelarne, solubilizacja, sole chromu(III)

Od wielu lat prowadzone są zaawansowane badania nad możliwością zastosowania niekonwencjonalnych technik rozdziału w obróbce ścieków przemysłowych. Szereg prac dotyczy procesu ultrafiltracji wspomaganą polimerami lub ultrafiltracji z roztworów micelarnych (ang. micellar enhanced ultrafiltration, MEUF). Ultrafiltracja z roztworów micelarnych jest obiecującą metodą zatężania/oczyszczania roztworów wodnych zarówno z jonów metali ciężkich [1], jak i małomolekularnych związków organicznych, a także zanieczyszczeń nieorganicznych [2]. MEUF jest procesem hybrydowym łączącym klasyczną technikę membranową UF ze zdolnością związków powierzchniowo czynnych do solubilizacji wybranych składników roztworów wodnych [3]. W procesie ultrafiltracji micelarnej do roztworu separowanej substancji dodawany jest roztwór surfaktantu o stężeniu przekraczającym CMC (ang. critical micellar concentration). W micelach solubilizowane są molekuly wydzielanych składników, natomiast jony separowanych metali adsorbowane są na powierzchni micel. Średnica micel jest zwykle większa od średnicy porów membrany i w wyniku ultrafiltracji micelle z solubilizatem pozostają w retentacie, natomiast permeat zawiera niezsolubilizowane molekuly separowanych związków oraz pewne ilości monomerycznych molekuł surfaktantu [4]. O atrakcyjności metody MEUF stanowi przede wszystkim wyeliminowanie rozpuszczalnika organicznego z separowanego układu.

Celem pracy była analiza wpływu: materiału stosowanych membran, stężenia modelowych roztworów wodnych chloranu(VII) chromu(III) oraz rodzaju i stężenia surfaktantu obecnego w separowanym roztworze na efektywność usuwania jonów chromu(III) z roztworów wodnych techniką MEUF.

¹ Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań, tel. 61 665 36 01, email: krystyna.prochaska@put.poznan.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

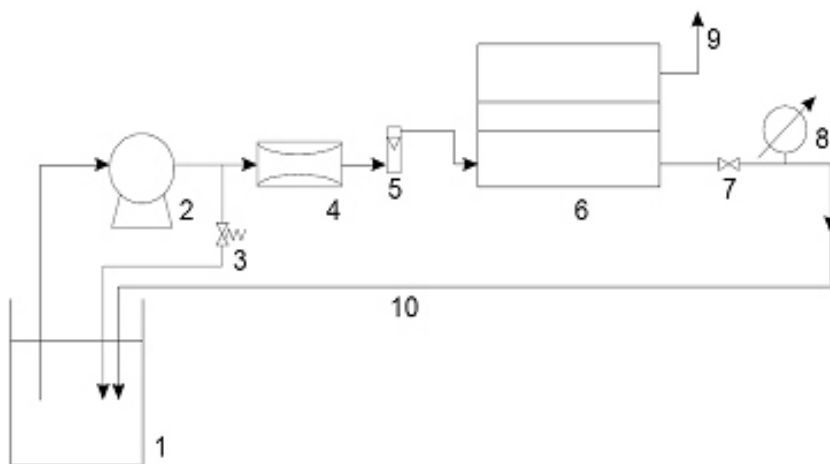
Metodyka badań

Proces ultrafiltracji micelarnej prowadzono w module OSMONICS (rys. 1), w którym membrana znajduje się pomiędzy dwoma płytami celi korpusu, wykonanymi z tworzywa sztucznego. Zakres dopuszczalnego ciśnienia transmembranowego (ΔP) stosowanego układu mieści się w przedziale 0,05-0,7 MPa. W badaniach stosowano ΔP równe 0,2 MPa. Roztwór zasilający (nadawa) pompowano za pomocą pompy dozującej typu wyporowego YD T/T D5 firmy FAPO Pompy Dozujące.

W badaniach stosowano membranę polimerową o powierzchni efektywnej równej 1,55 dm², wykonaną z octanu celulozy (CA) oraz polifluorku winylidenu (PVDF). Graniczna rozdzielczość molekularna stosowanych membran (cut-off) była równa 15 kDa.

Wyjściowe stężenie separowanych roztworów Cr(ClO₄)₃·6H₂O wynosiło: 0,01, 0,05 i 0,1 g/dm³. W procesie MEUF stosowano dwa związki powierzchniowo czynne o stężeniu 2,5 CMC: anionowy - SDS (dodecylosiarczan sodu) oraz niejonowy - Rofam10 (oksyetylenowany ester metylowy kwasów oleju rzepakowego (R=C₁₂-C₂₄, n = 10), o wzorze ogólnym RCO(OCH₂CH₂)₁₀OCH₃). Badano również układy zawierające mieszaninę obu surfaktantów w stosunku molowym 1:1. Zawartość Cr(III) w permeacie oznaczano spektrofotometrycznie [5], stosując aparat UV VIS SPECORD 40. Oznaczano barwne kompleksy jonów chromu(III) z EDTA przy pH ok. 4 i długości fali 540 nm.

Równowagowe napięcie powierzchniowe w układzie woda - powietrze dla obu surfaktantów oraz ich równomolowej mieszaniny zmierzono metodą oderwania pierścienia du Noüy'a z użyciem tensometru K12 firmy Krüss. W pomiarach kąta zwilżania stosowano metodę kształtu kropli. Badania wykonano na aparacie TRACKER firmy I.C. Concept.



Rys. 1. Schemat instalacji do MEUF: 1 - zbiornik nadawy, 2 - pompa, 3 - zawór przelewowy, 4 - tłumik pulsacji, 5 - rotametr, 6 - moduł membranowy OSMONICS, 7 - zawór, 8 - manometr, 9 - strumień permeatu, 10 - strumień retentatu

Fig. 1. The scheme of the experimental setup: 1 - feed vessel, 2 - pump, 3 - overflow valve, 4 - vibration damper, 5 - rotameter, 6 - membrane module OSMONICS, 7 - valve, 8 - manometer, 9 - permeate flux, 10 - retentate flux

Wyniki badań i ich omówienie

W celu określenia wartości współczynnika przepuszczalności hydrodynamicznej (L_p), charakterystycznego dla danej membrany, zbadano wpływ przyłożonego ciśnienia transmembranowego na zmianę wielkości strumienia wody destylowanej. Wartość współczynnika L_p obliczono, wykorzystując poniższe równanie:

$$L_p = \frac{J_h}{\Delta P}$$

gdzie J_h oznacza wielkość strumienia permeatu [$\text{dm}^3/\text{dm}^2 \cdot \text{h}$], natomiast ΔP - przyłożone ciśnienie transmembranowe [MPa].

Wyznaczono również dynamikę zwilżania stosowanych membran, która zmienia się w zależności od materiału membrany oraz zależna jest od rodzaju roztworu zwilżającego (rys. 2). Wartości współczynnika L_p oraz kąta zwilżania przedstawiono w tabeli 1.

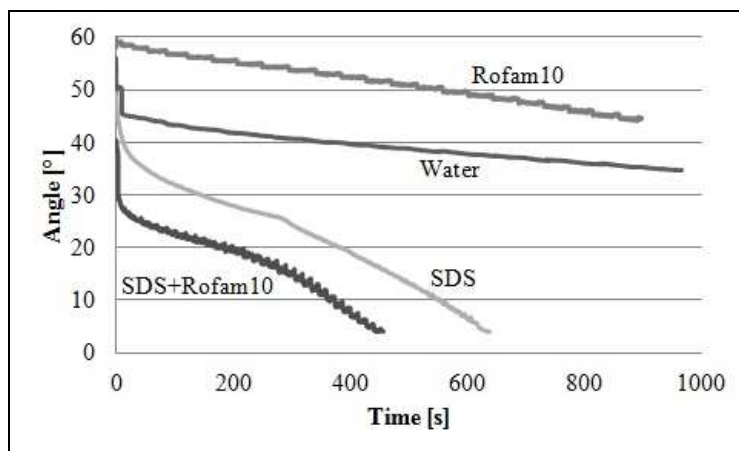
Tabela 1

Wartości współczynnika L_p dla membrany CA i PVDF oraz kąt zwilżania (θ) powierzchni membrany przez wodę i roztwory micelarne o stężeniu 5 CMC

Table 1

The values of the hydrodynamic permeability coefficient (L_p) for CA and PVDF membranes and angle (θ) the membrane surface by water and micellar solutions of a concentration of 5 CMC

Materiał membrany/membrane material	L_p [$\text{dm}^3/\text{dm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$]	θ [°] (po/after 200 s)
Octan celulozy/cellulose acetate (CA)	8,37	12,9
Polifluorek winylidenu/polywinylidene fluoride (PVDF)	6,82	41,7

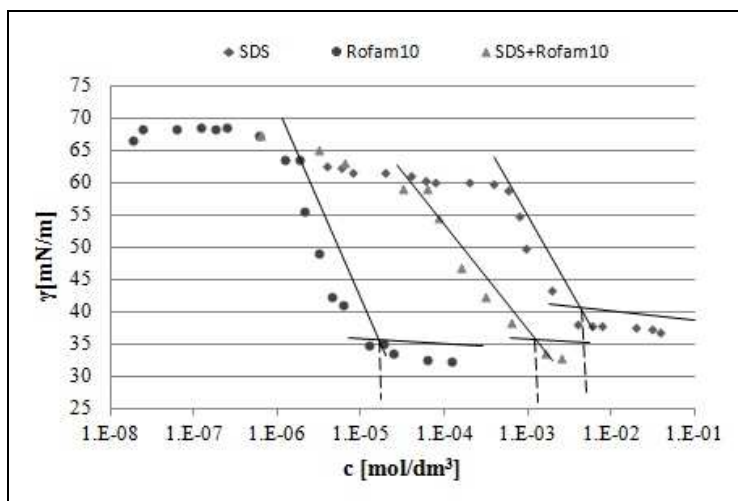


Rys. 2. Dynamiczny kąt zwilżania dla membrany PVDF

Fig. 2. The dynamic angle to PVDF membranes

Na podstawie eksperymentalnie wyznaczonych izoterm napięcia powierzchniowego dla SDS, Rofam10 oraz równopolowej mieszaniny SDS+Rofam10 (rys. 3) oszacowano wartości CMC badanych surfaktantów i ich mieszanin. Uzyskane wartości zestawiono

w tabeli 2. Wartość CMC dla układu mieszanego jest ponad 3-krotnie mniejsza w porównaniu z CMC dla anionowego surfaktantu. Oznacza to, że w układzie MEUF z mieszaniną surfaktantów sumaryczna zawartość związku powierzchniowo czynnego w roztworze może być trzykrotnie mniejsza w porównaniu do układu z SDS, co jest korzystne z ekologicznego punktu widzenia.



Rys. 3. Izotermy napięcia powierzchniowego w układzie powietrze - woda dla SDS, Rofam10 i równomolowej mieszaniny SDS+Rofam10

Fig. 3. Isotherms of the surface tension in the system air - water for SDS, Rofam10 and the equimolar mix of SDS+Rofam10

Wartość krytycznego stężenia micelowania (CMC) dla SDS, Rofam10 oraz mieszaniny SDS+Rofam10

Tabela 2

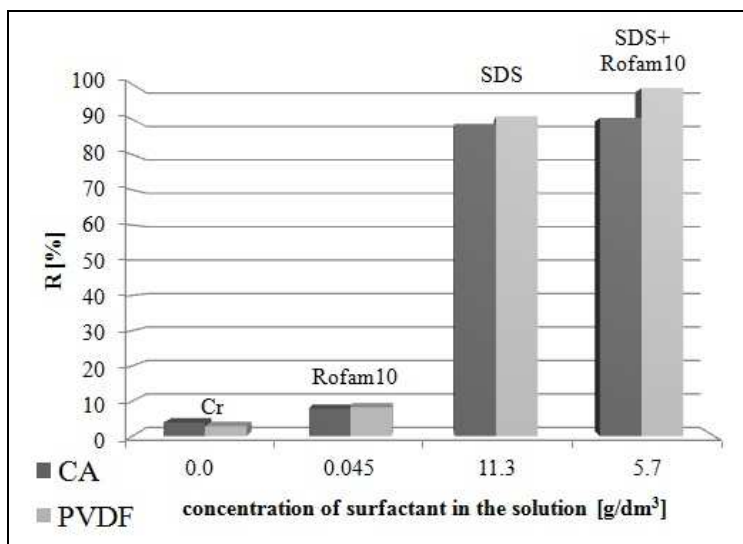
The value of critical micelle concentration (CMC) for SDS, Rofam10 and a mixture of SDS+Rofam10

Table 2

Surfaktant/The surfactant	CMC [g/dm ³]
SDS	2,26
Rofam10	0,018
SDS+Rofam10	0,65

Porównując wartości stopnia retencji jonów Cr(III) w procesie klasycznej UF i MEUF z Rofam10, jako surfaktantem, stwierdzono, że w obu przypadkach i niezależnie od materiału zastosowanej membrany procent zatrzymania jonów metalu jest bardzo zbliżony. Na rysunku 4 przedstawiono porównanie wyników separacji wodnego roztworu Cr(ClO₄)₃ o stężeniu 0,1 g/dm³ bez udziału związku powierzchniowo czynnego, jak również w układzie MEUF z zastosowaniem surfaktantu. Porównując stopień zatrzymania jonów Cr(III) w obu zastosowanych wariantach ultrafiltracyjnych, można zauważyć, że dla klasycznej UF, niezależnie od rodzaju membrany, stopień retencji jest niski, rzędu 3-8%.

Jak należało się spodziewać, w układzie MEUF z niejonowym surfaktantem stopień zatrzymania jonów metalu również jest niewielki, rzędu 4-8%, a więc zbliżony do retencji w UF niewspomaganej micelami. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że o stopniu zatrzymania jonów chromu(III) na membranie, w procesie MEUF, decyduje stopień solubilizacji separowanego składnika w miceli bądź też, jak w przypadku wydzielania jonów metali, siła oddziaływań elektrostatycznych, stopień adsorpcji jonów metalu na jej powierzchni.



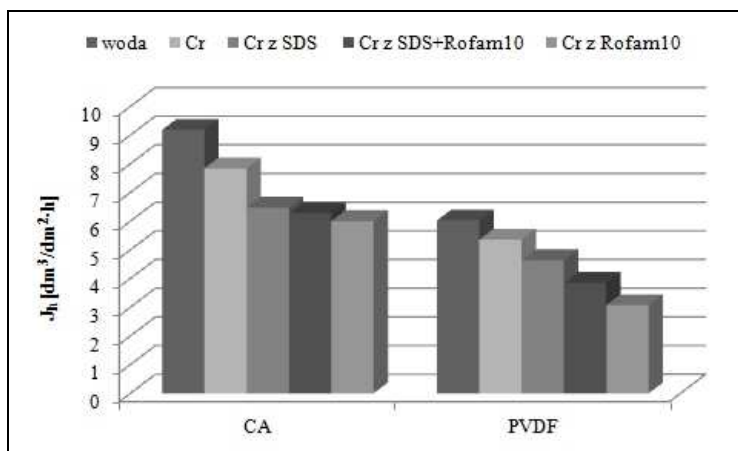
Rys. 4. Średni stopień retencji jonów Cr(III) w procesie MEUF oraz klasycznej UF roztworu $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu wyjściowym $0,1 \text{ g/dm}^3$

Fig. 4. Average degrees of retention of Cr(III) ions from a solution of $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ initial concentration of 0.1 g/dm^3 in classical and micellar ultrafiltration

Należy zwrócić też uwagę, że dodatek do roztworu anionowego surfaktantu oraz mieszaniny SDS+Rofam10 spowodował znaczne polepszenie separacji jonów tego metalu. W procesie MEUF z mieszaniną surfaktantów uzyskano wartość retencji niemal 100% w przypadku układu z membraną wykonaną z polifluorku winylidenu, jak również ok. 90% w układzie z membraną z octanu celulozy. Na podkreślenie zasługuje fakt, że zastosowanie w procesie MEUF mieszaniny surfaktantów anionowego SDS i niejonowego Rofam10 nie tylko poprawia stopień zatrzymania jonów Cr(III), ale pozwala także obniżyć sumaryczną zawartość surfaktantu w separowanym układzie. Można zatem wnioskować o skuteczniejszej adsorpcji jonów Cr(III) na powierzchni micel utworzonych przez mieszaninę surfaktantów.

Przedstawione na rysunku 5 wyniki badań wskazują, że dodatek surfaktantu do roztworu soli chloranu(VII) chromu(III) spowodował obniżenie wartości strumienia permeatu w stosunku do wielkości strumienia wody destylowanej. Zdecydowanie wyższe strumienie otrzymano dla membrany wykonanej z octanu celulozy (CA), która charakteryzuje się większą wartością współczynnika przepuszczalności hydrodynamicznej

(L_p), w porównaniu do membrany PVDF. Dodatkowo warto zauważyć, że klasyczna ultrafiltracja odznacza się lepszą wydajnością strumienia permeatu aniżeli ultrafiltracja wspomagana micelami. Należy także podkreślić, że najmniejszą wartość strumienia zaobserwowano podczas filtracji roztworu jonów chromu(III) z udziałem Rofam10. Niejonowy surfaktant spowodował adsorpcję cząsteczek zarówno na powierzchni, jak i w porach stosowanych membran. Zjawisko to przyczyniło się do utworzenia, narastającej w czasie, warstwy filtracyjnej, której skutkiem był spadek wydajności procesu oraz zmiana właściwości separacyjnych użytych membran. Nieco wyższe wartości strumienia permeatu, dla obu badanych membran, otrzymano w układzie separowanym techniką MEUF z mieszaniną surfaktantów.



Rys. 5. Porównanie wielkości strumieni permeatu uzyskanych dla obu badanych membran polimerowych podczas ultrafiltracji klasycznej i micelarniej roztworu $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu $0,05 \text{ g/dm}^3$

Fig. 5. Comparison of permeate flux obtained for the polymer membranes in the classical and micellar ultrafiltration solution of $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at a concentration of 0.05 g/dm^3

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pokazują, że skuteczność usuwania jonów chromu(III) w procesie MEUF jest bardzo duża, rzędu 90-95%. Stopień zatrzymania zależy od hydrofobowości materiału zastosowanej membrany i nieznacznie maleje w układzie z bardziej hydrofilową membraną z octanu celulozy. Retencja jonów Cr(III) zależy również od rodzaju użytego surfaktantu. Dla układów MEUF z niejonowym surfaktantem retencja osiąga zaledwie 10%. Wysoki stopień zatrzymania obserwuje się dla roztworów z użyciem anionowego SDS oraz mieszaniny surfaktantów. Ponadto wprowadzenie do MEUF biodegradowalnego surfaktantu pochodzenia naturalnego nie tylko poprawia efektywność procesu, ale dodatkowo pozwala zmniejszyć sumaryczną zawartość surfaktantu w separowanym układzie.

Podziękowania

Praca finansowana z 32/067/13 DS-PB.

Literatura

- [1] Li X, Zeng GM, Huang JH, Zhang C, Fang YY, Qu YH, et al. J Membr Sci. 2009;337:92-97. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.03.030.
- [2] Witek A, Kołtuniewicz A, Kurczewski B, Radziejowska M, Hatałski M, et al. Desalination. 2006;191:111-116. DOI: 10.1016/j.desal.2005.05.02.
- [3] Juang R, Xu Y, Chen C. J Membr Sci. 2003;218:257-267. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00183-2.
- [4] Aoudia M, Allal N, Djennet A, Toumi L. J Membr Sci. 2003;217:81-192. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00128-5.
- [5] Cygański A. Chemiczne metody analizy ilościowej. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.

APPLICATION OF MEUF TECHNIQUE FOR THE SEPARATION OF CHROMIUM(III) IONS FROM MODEL AQUEOUS SOLUTIONS CHROMIUM(III) PERCHLORATE

Institute of Engineering and Chemical Technology, Poznan University of Technology

Abstract: The paper presents results of preliminary studies on the possibility of removal of chromium (III) ions with micellar enhanced ultrafiltration technique (MEUF). Comparison of the effectiveness of removal of Cr(III) ions in the process MEUF using modules with ultrafiltration membrane polymer is done. The effect of the type of membrane material in terms of: wetting by surfactants, the size of the flux and the degree of retention of ions of chromium(III) on the membrane was studied. It was confirmed, that in the classical UF the retention of metal ions is little. However, the retention of metal ions in MEUF process is almost total in the case of solutions containing anionic surfactant and a mixture of anionic-non-ionic surfactant.

Keywords: ultrafiltration, critical micellar concentration, solubility, salts of chromium(III)

