

Jadwiga KALETA
Politechnika Rzeszowska

PROCES WYMIANY JONOWEJ W USUWANIU FENOLU Z ROZTWORÓW WODNYCH

Do usuwania fenolu zastosowano silnie zasadową żywicę anionowymienną *Amberlite IRA900 Cl*. Przeprowadzono testy technologiczne w warunkach przepływowych, określono wpływ czasu kontaktu i dawki jonitu na proces wymiany fenolu. Badania prowadzone w warunkach przepływowych realizowano w trzech kolejnych cyklach, które były poprzedzone regeneracją i płukaniem. Uzyskane wyniki posłużyły do wyznaczenia zdolności jonowymiennych badanego jonitu. Użyteczne zdolności jonowymienne żywicy uzyskane po drugim i trzecim cyklu pracy jonitu były mniejsze o około 15% niż po cyklu pierwszym, co świadczy o tym, że obok wymiany jonowej zachodził również proces sorpcji fenolu.

1. Wstęp

Fenole w ilościach normalnie spotykanych w wodach naturalnych nie są szkodliwe dla zdrowia, jednak w wodzie takiej podczas jej chlorowania mogą powstawać chlorofenole. Przy zawartości niektórych fenoli nawet rzędu tysięcznych części mg/dm^3 woda po chlorowaniu uzyskuje apteczny smak i zapach chlorofenoli. Najpopularniejsze z nich to: 2-chlorofenol, 4-chlorofenol, 2,4-dichlorofenol i 2,6-dichlorofenol. Nadmiar chloru prowadzi do powstania 2,4,6-trichlorofenolu. W obecności bromu mogą się tworzyć bromofenole. Chlorofenole są wyczuwalne przez konsumentów wody zawierającej stężenia fenoli od 0,0005 do 0,001 mg/dm^3 [6, 8].

Niektóre wielowodorotlenowe fenole, np. hydrochinon, pirokatechina, pirogallol, powodują zabarwienie wody podczas chlorowania. Zwiększenie intensywności zabarwienia wody spowodowane jest utlenieniem się tych związków do chinonów. Utlenianie to może przebiegać w wodzie zarówno pod wpływem tlenu rozpuszczonego w obecności enzymu zwanego fenolazą (oksydazą fenolową), jak również innych utleniaczy chemicznych. Barwne produkty mogą powstawać także podczas biologicznego oczyszczania ścieków fenolowych [6].

Fenole są substancjami toksycznymi, negatywnie oddziałującymi na środowisko wodne. Przy stężeniach w wodzie ponad 5 mg/dm^3 są toksyczne dla fauny i flory wodnej. Dokładne badania wykazały, że zakres stężeń toksycznych 4-krezolu i fenolu dla pstrąga wynosi odpowiednio 4-5 mg/dm^3 i 6-7 mg/dm^3 [5].

W innych badaniach ustalono, że stężenie fenolu 1 mg/dm^3 przy czasie kontaktu 3 h było letalne dla pstrąga tęczowego [2]. Inne gatunki ryb są odporne na stężenia fenolu dochodzące do 17 mg/dm^3 , a krezolu do 15 mg/dm^3 [3].

Fenole zawarte w ściekach mogą zakłócać procesy ich biologicznego oczyszczania. W przypadku najbardziej popularnych związków są to następujące stężenia: fenol od 500 do 1000 mg/dm^3 , 2-, 3- i 4-krezol powyżej 600 mg/dm^3 , a hydrochinon 15 mg/dm^3 . Jeżeli do oczyszczalni miejskiej dopływać będą ścieki fenolowe zmieszane ze ściekami miejskimi o mniejszym stężeniu niż podano wcześniej, należy się spodziewać, że procesy biologiczne będą przebiegać bez zakłóceń. Mikroorganizmy biorące udział w oczyszczaniu mogą się stopniowo adaptować do wyższych stężeń fenolu [8]. Inne źródła podają, że stężenie fenolu w ściekach już powyżej 200 mg/dm^3 inhibuje biologiczne oczyszczanie [4].

Procesy samooczyszczania zachodzące w rzekach są bardzo wrażliwe na fenole. Szkodliwe stężenia związków fenolowych w tym przypadku wynoszą: dla fenolu – $5,6 \text{ mg/dm}^3$, dla 2-krezolu – $12,8 \text{ mg/dm}^3$, dla 3-krezolu – $11,4 \text{ mg/dm}^3$ i dla 4-krezolu $16,6 \text{ mg/dm}^3$ [8].

W wodach powierzchniowych fenole zostają zmineralizowane w ciągu 3-4 dni. Proces ten przebiega łatwiej i szybciej, gdy woda rzeczna zawiera inne zanieczyszczenia organiczne, a tym samym dostateczną pożywkę dla życia biologicznego. Proces ulega zahamowaniu w temperaturze 10°C , a całkowicie ustaje poniżej temperatury 4°C . Stąd kłopoty ze związkami fenolu w ujmowanych wodach w okresie zimowym [6, 7].

Procesami technologicznymi, w których usuwane są fenole okazały się sorpcja i wymiana jonowa. Związki fenolowe usuwano skutecznie na żywicy *Amberlite XAD*. Pojemność sorpcyjna chlorofenolu była wyższa ($2,27 \text{ mmol/g}$) niż fenolu ($1,50 \text{ mmol/g}$). Regenerację żywicy prowadzono w drodze ekstrakcji (wmywania) z użyciem alkoholu metylowego jako rozpuszczalnika. Po kolejnych procesach desorpcji pojemność adsorpcyjna nie ulegała zmianie [1].

2. Przedmiot badań

Badania wykonywano na roztworze modelowym zwanym również wyjściowym, „wodą surową”, który sporządzano na bazie wody destylowanej, dodając do niej fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). W ten sposób otrzymywano roztwór adsorptywu F o stężeniu $20,00 \text{ mg/dm}^3$. Oznaczenie stężenia fenolu wykonywano metodą pośrednią przez pomiar absorbancji przy długości fali $\lambda = 254 \text{ nm}$ na spektrofotometrze UV-1601 (Visible Spectrofotometr) firmy Shimadzu. Stosowano kuwety kwarcowe o grubości warstwy absorbującej 1 cm. Przed pomiarami właściwymi sporządzono krzywą wzorcową i na jej podstawie wyznaczono zależność między zawartością fenolu F a absorbancją A, którą określono wzorem (1):

$$F = \operatorname{tg} 35^\circ \cdot A,$$

ponieważ $\operatorname{tg} 35^\circ = 0,700$, zależność ma postać

$$F = 0,700 \cdot A \quad (1)$$

Do procesu wymiany jonowej stosowano silnie zasadową żywicę *Amberlite IRA900 Cl*. Jest to makroporowata żywica typu I, zawierająca czwartorzędowe grupy aminowe. Pozwala ona na usunięcie z wody wszystkich anionów, włącznie ze słabo zdysocjowanymi, np. krzemionką. Makroporowata struktura żywicy zawiera duże pory i przypomina gąbkę. Ta cecha w połączeniu z silną zasadością pozwala na usuwanie dużych cząstek organicznych (tab. 1.).

Tabela 1. Charakterystyka *Amberlite IRA900 Cl* (dane producenta)

Parametr	Jednostka	Wartość
Gęstość nasypowa	g/dm ³	640-710
Wielkość efektywna ziarna	μm	>500
Przeciętna średnica	μm	600-800
Współczynnik jednorodności	-	<1,8
Zdolność utrzymania wilgoci	%	58-64

3. Metodyka badań

3.1. Badania prowadzone w warunkach nieprzepływowych (statycznych)

Przed przystąpieniem do badań właściwych jonit moczono w wodzie destylowanej przez 24 h. Odpowiednią ilość spęczniałego jonitu umieszczano w butelce z 4% NaOH. Zawartość butelki wytrząsano przez 30 min, następnie jonit odsączało i przemywano wodą destylowaną do zaniku jonów OH⁻ (do zaniku zasadowości wobec fenoloftaleiny).

Tak zregenerowaną i wypłukaną żywicę stosowano do dalszych badań.

Kinetykę procesu wymiany jonowej wyznaczano w następujący sposób. Do 8 butelek ze szlifem, zawierających po 1 dm³ roztworu modelowego dodawano po 3 g jonitu. Próbkę wytrząsano przez 10-180 min, a następnie poddano 30-minutowej dekantacji. Po upływie tego czasu roztwór nad jonitu zlewano, przesączało i wykonywano oznaczenia kontrolne.

W celu określenia wpływu dawki jonitu na proces do 8 butelek ze szlifem dodawano po 1 dm³ roztworu modelowego oraz wzrastające dawki jonitu. Czas wytrząsania wynosił 30 min. Po 30 min sedymentacji w zdekantowanych i przesączonych roztworach wykonywano oznaczenia kontrolne.

Zdolność wymienną jonitu Z_{cw} w stanie wilgotnym obliczano według wzoru (2):

$$Z_{cw} = \frac{C_o - C_k \cdot V}{G} \quad (2)$$

gdzie: C_o – początkowe stężenie roztworu modelowego, mg/dm^3 ,
 C_k – końcowe stężenie roztworu modelowego, mg/dm^3 ,
 V – objętość roztworu modelowego użyta do badań, dm^3 ,
 G – masa jonitu wilgotnego, g,
 Z_{cw} – zdolność wymienna jonitu w stanie wilgotnym, mg/g .

W celu wyznaczenia zdolności wymiennej jonitu suchego określano wilgotność próbki (różnicę wag jonitu wilgotnego i wysuszonego w temperaturze 378 K (105°C) dzielono przez wagę jonitu wilgotnego i mnożono przez 100). Zdolność wymienną Z_{cs} jonitu w stanie suchym określano z następującej zależności:

$$Z_{cs} = \frac{100 \cdot Z_{cw}}{100 - p} \quad (3)$$

gdzie: Z_{cs} – zdolność wymienna jonitu w stanie suchym, mg/g ,
 p – procentowa zawartość wilgoci.

3.2. Wyznaczanie zdolności wymiennej jonitu w warunkach przepływowych (dynamicznych)

Zdolność wymienną użytkową wyznaczano, stosując laboratoryjne kolumny jonitowe wykonane ze szkła organicznego o średnicy 15 mm. Wysokość warstwy jonitu wynosiła 600 mm.

Do badań pobierano próbkę spęczniałego jonitu w ilości 20 g i przenoszono ją do kolumny jonitowej. Następnie przepuszczano ok. $1,5 \text{ dm}^3$ roztworu regenerantu (4% NaOH) z prędkością 5 m/h w kierunku z góry do dołu. Po tej czynności złoże płukano wodą destylowaną do zaniku roztworu regenerantu w wycieku.

Badania właściwe polegały na przepuszczaniu przez jonit roztworu modelowego z prędkością 10 m/h. Po każdorazowym przepłynięciu przez jonit 1 dm^3 roztworu modelowego pobierano próbki i wykonywano oznaczenia kontrolne. Cykl wymiany jonowej kończono, gdy w wycieku stężenie fenolu wzrosło powyżej $0,00 \text{ mg/dm}^3$ (cykl I).

Następnie jonit poddano ponownie procesowi regeneracji, płukania i prowadzono następny cykl filtracji (cykl II) w taki sam sposób, jak to opisano wcześniej. Czynności te powtórzono jeszcze raz (cykl III).

Zdolność wymienną użyteczną (roboczą) jonitu wilgotnego obliczano według wzoru:

$$Z_{uw} = \frac{V_r \cdot (C_o - C_p)}{G_j} \quad (4)$$

gdzie: ΔC – różnica stężeń usuwanych jonów (stężenie początkowe minus stężenie punktu przebiccia), mg/dm^3 ,

- V_r – objętość wycieku z kolumny, dm^3 ,
 G_j – masa jonitu w kolumnie, g,
 Z_{uw} – zdolność wymienna jonitu wilgotnego wyznaczona w warunkach przepływowych, mg/g.

Uwzględniając procentową zawartość wilgoci, użyteczną zdolność wymienną jonitu w stanie suchym obliczano według wzoru:

$$Z_{uw} = \frac{100 \cdot Z_{uw}}{100 - p} \quad (5)$$

gdzie: Z_{uw} – zdolność wymienna wyznaczona w warunkach dynamicznych w stanie suchym, mg/g,
 p – zawartość wilgoci, %.

4. Wyniki badań i ich omówienie

Roztwór modelowy fenolu posiadał następujące parametry:

- odczyn $\text{pH} = 7,0$,
- stężenie fenolu = $20,00 \text{ mg/dm}^3$.

Wilgotność zregenerowanego i wypłukanego jonitu wynosiła 64%.

Proces wymiany jonowej zachodził bardzo szybko. Stosując dawkę jonitu wilgotnego w ilości 3 g/dm^3 w pierwszych 20-30 min wytrząsania, osiągnięto 92-94% usunięcie fenolu. Dłuższe czasy kontaktu nie przynosiły lepszych wyników (tab. 2.). Jako optymalny czas kontaktu jonitu z oczyszczanym roztworem przyjęto 30 min.

Tabela 2. Wpływ czasu kontaktu na skuteczność wymiany jonowej fenolu

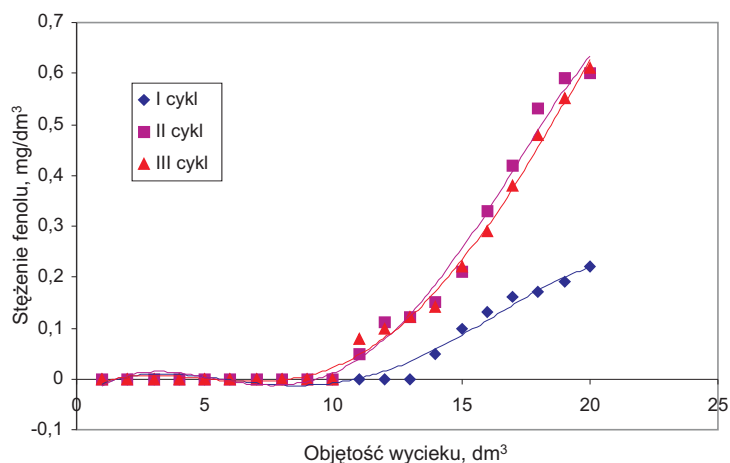
Czas wytrząsania, min	Stężenie fenolu, mg/dm^3	Zmniejszenie fenolu, %
10	0,87	95,65
20	0,63	96,85
30	0,51	97,45
60	0,50	97,50
80	0,50	97,50
100	0,49	97,55
120	0,50	97,50
180	0,48	97,60

Wzrost dawek jonitu do wartości 4 g/dm^3 powodował zwiększenie efektywności usunięcia fenolu. Większe ilości jonitu dawały tylko znikomy wzrost skuteczności procesu wymiany jonowej (tab. 3.).

Tabela 3. Wpływ dawek jonitu na usunięcie fenolu

Dawki jonitu (wilgotnego), g/dm ³	Stężenie fenolu, mg/dm ³	Zmniejszenie fenolu, %
0,5	0,94	95,30
1,0	0,82	95,90
2,0	0,68	96,6
3,0	0,51	97,45
4,0	0,50	97,50
5,0	0,50	97,50
6,0	0,49	97,55
7,0	0,49	97,55

Do obliczenia zdolności wymiennej żywicy przyjęto dawkę wynoszącą 4 g/dm³ (tab. 4.). Na podstawie wyników badań wykonanych w warunkach przepływowych sporządzono izoplanę procesu wymiany jonowej (rys. 1.), która posłużyła do wyznaczenia użytecznej zdolności wymiennej (tab. 4.).



Rys. 1. Izopłana procesu wymiany jonowej dla fenolu

Tabela 4. Zdolności jonowymienne anionitu w stosunku do fenolu

Zdolność wymienna, mg/g	I cykl wymiany jonowej		II cykl wymiany jonowej		III cykl wymiany jonowej	
	jonit wilgotny	jonit suchy	jonit wilgotny	jonit suchy	jonit wilgotny	jonit suchy
Wyznaczona w warunkach statycznych	4,88	13,56	-	-	-	-
Użyteczna zdolność wymienna	13,00	36,11	11,0	30,56	11,0	30,56

Zdolność jonowymienna anionitu wyznaczona w warunkach statycznych była niższa od zdolności użytecznej określonej w warunkach dynamicznych. Po wyczerpaniu się jonitu przeprowadzono dwukrotnie jego regenerację i ponownie użyto go w procesie wymiany jonowej. Zdolności wymienne uzyskiwane w II i III cyklu były mniejsze od tych uzyskanych w I cyklu wymiany jonowej.

5. Podsumowanie

W procesie wymiany jonowej z zastosowaniem silnie zasadowej żywicy anionowymiennej uzyskano dobre efekty w usuwaniu fenolu. Użyteczna zdolność wymienna badanego jonitu wyniosła 36,11 mg/g w pierwszym cyklu pracy, w drugim i trzecim cyklu była mniejsza – 30,56 mg/g.

Detergenty anionowe, które są najliczniejszą grupą (ok. 80%), dysocjują na anion powierzchniowoczynny i dlatego celowe było zastosowanie do ich usuwania anionitu.

Fenol jest słabym kwasem i dysocjuje na jon fenolanowy i proton. Anion fenolanowy usuwany był w drodze wymiany jonowej na żywicy anionowymiennej.

Obok procesu wymiany jonowej makroporowatej na żywicy *Amberlite IRA900* zachodził również proces adsorpcji. Potwierdzeniem tego są niższe o ok. 15% użyteczne zdolności wymienne uzyskiwane po drugiej i trzeciej regeneracji jonitu (po drugim i trzecim cyklu pracy filtru jonitowego). Projektując złoża jonitowe, należy przyjmować wartości zdolności wymiennej uzyskiwane w dalszych cyklach pracy jonitu, gdyż część zanieczyszczeń zatrzymana w pierwszym cyklu pracy nie jest usuwana w procesie regeneracji.

Rzeczywiste warunki wymiany jonowej w procesie przepływowym mogą dać wyższy efekt niż wykazany w niniejszych badaniach, ponieważ przy zastosowaniu kolumny o większej średnicy zmniejszy się udział efektu przyściennego.

Literatura

1. Abburi K.: *Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD – 16 resin*. Journal of Hazardous Materials 2003/B, 105, s. 143-156.
2. Cywiński B., Gdula S., Kempa E., Kurbiel J., Płoszański H.: *Oczyszczanie ścieków, oczyszczanie mechaniczne i chemiczne*. Arkady, Warszawa 1983.
3. Gomółka E., Szajnok A.: *Chemia wody i powietrza*. Politechnika Wrocławska, Wrocław 1993.
4. Han S., Ferreira F.C., Livingston A.: *Membrane aromatic recovery system (MARS) – a new membrane process for the recovery of phenols from wastewaters*. Journal of Membrane Science, 188, 2001, s. 219-233.
5. Hermanowicz W.: *Chemia sanitarna*. Arkady, Warszawa 1984.

6. Hermanowicz W., Dojlido J.R., Dożańska W., Koziorowski B., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady, Warszawa 1999.
7. Imhoff K., Imhoff K.R.: *Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków*. Arkady, Warszawa 1982.
8. Koziorowski B.: *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Wydawn. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.

ION-EXCHANGE PROCESS IN REMOVING PHENOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

Phenol was removed using *Amberlite IRA900 Cl* ion-exchange resin, which is a strong alkali. In process tests carried out in non-flow conditions, the effect of contact time and ionite dose on phenol exchange was determined. The tests in through-flow conditions were realized in three consecutive cycles, preceded by regeneration and rinsing. Obtained results served for determination of ion-exchange capabilities of the studied ionite. The usable ion-exchange capabilities of the resin obtained after the second and third ionite operation cycle were lower by about 15% than those after the first cycle. It shows that, simultaneously with ion-exchange process, a process of phenol sorption occurred as well.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w kwietniu 2009 r.