

PROCESY FILTRACYJNE WSPOMAGANE MICELAMI – PRZEGLĄD STOSOWANYCH SURFAKTANTÓW

MICELLE ENHANCED FILTRATION PROCESSES
– A SHORT INSIGHT INTO USED SURFACTANTS

Marek Bryjak

*Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska,
Wyb. Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław
e-mail: Marek.bryjak@pwr.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Filtracja wspomagana micelami

1.1. Usuwanie kationów

1.2. Usuwanie anionów

1.2. Usuwanie substancji niejonowych

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

The short review describes typical surfactants used for micelle enhanced ultrafiltration (MEUF). Concerning the kind of pollutant that has to be removed from aqueous solutions, different surface-active species can be applied. However, to get the efficient separation two bodies have to be selected: a specific surfactant and an ultrafiltration membrane. Each procedure has its own rules to be fulfilled.

Keywords: water treatment, filtration, surfactants

Słowa kluczowe: uzdatnianie wody, filtracja, surfaktanty

WPROWADZENIE

Obserwowane ostatnio zmiany klimatyczne zmuszają do radykalnej zmiany sposobu korzystania z wody. Z jednej strony sięga się do wody morskiej czy zasolonych wód podziemnych, a z drugiej coraz częściej odzyskuje się wodę ze ścieków przemysłowych czy miejskich. Racjonalna gospodarka wodą została wpisana do dwóch kluczowych dokumentów: rezolucji Organizacji Narodów Zjednoczonych wdrażającej Cele Zrównoważonego Rozwoju oraz do działań Unii Europejskiej wyznaczonych w Zielonym Ładzie.

Sprostanie wymaganiom jakości wody możliwe jest przy zastosowaniu niskoenergetycznych technik separacyjnych. Z dobrym powodzeniem te wymagania spełniają metody membranowe, a ich popularność wynika z następujących powodów: i) są one wysoce selektywne, ii) wymagają niskich nakładów energetycznych, iii) ich modułowość umożliwia integrowanie z istniejącymi ciągami technologicznymi, iv) są łatwo skalowalne, v) są elastyczne, oraz v) są praktycznie bezobsługowe. W przypadku procesów ciśnieniowych, w zależności od wielkości separowanych cząsteczek/cząstek, wyróżnia się mikrofiltrację (MF cząstki mniejsze niż 0,1 μm), ultrafiltrację (UF w zakresie 10 nm-0,1 μm), nanofiltrację (NF w zakresie 1 nm-10 nm) i odwróconą osmozę (RO cząsteczki mniej niż 1 nm). Procesy prowadzi się pod następującymi ciśnieniami: MF do 0,1 MPa, UF do 0,5 MPa, NF do 1 MPa i RO do 5 MPa a ich koszty, wywołane głównie kosztami wytwarzania ciśnienia, zmieniają się w szeregu MF<UF<NF<RO. W związku z tym pojawia się problem, jak wydzielać substancje o małych wymiarach nie stosując wysokich ciśnień? Jednym z rozwiązań jest wykorzystanie procesów hybrydowych, w których cząsteczki o małych wymiarach wiążą się z dużymi obiektami (substancjami wiążącymi) i jako kompleksy są wydzielane w procesie mikro- lub ultrafiltracji. Zatężone kompleksy poddawane są regeneracji, a substancje wiążące ponownie zwracane do sorpcji. Jako substancje wiążące stosowane są: polimery rozpuszczalne w wodzie, micelle surfaktantów lub drobnoziarniste sorbenty stałe (wymieniacze jonowe, żywice chelatujące, polimery z odciskami molekularnymi). Pełne omówienie stosowanych substancji wiążących znaleźć można w literaturze [1].

1. FILTRACJA WSPOMAGANA MICELAMI

Proces ten, opisany przez Scaemhorn w latach 80 [2], bazuje na fakcie, że jony lub małe cząsteczki substancji organicznej wiążą się z powstałymi micelami i jako większe obiekty zostają zatrzymane przez membrany ultrafiltracyjne. W wiązaniu uczestniczą oddziaływania: jonowe, gdy mamy do czynienia z surfaktantami jonowymi czy hydrofobowe, gdy w grę wchodzi surfaktanty niejonowe. We wszys-

tych przypadkach stężenie surfaktantu w roztworze wodnym musi być większe od krytycznego stężenia micelnarnego (CMC).

Mimo tego, że znane jest wiele typów związków powierzchniowoczynnych, w procesach filtracyjnych wspomaganym micelami wykorzystuje się zwykle sól sodową kwasu dodecylosiarkowego (SDS), eter glikolopolietylenowego z p-tert-oktylofenolem (TX-100) lub bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB). Wynika to z dostępności tych surfaktantów. Ich właściwości zostały dobrze poznane (w tym wartości CMC) oraz są dane o ich wykorzystaniu w procesach hybrydowych. Wielkości CMC dla podanych trzech typów surfaktantów wynoszą odpowiednio: SDS – 8,3 mM, TX-100 -0,25 mM, CTAB- 0,9 mM [4]. Należy podkreślić, że o efektywności filtracji wspomaganym micelami decydują nie tylko cechy samego surfaktantu (zdolność do tworzenia micel, czy właściwości hydrofilowo-hydrofobowe) ale również cechy stosowanych membran w tym ich porowatość, dystrybucja wielkości porów, hydrofobowość/hydrofilowość powierzchni czy gładkość [4]. W trakcie procesu filtracji na powierzchni membran osadzają się filtrowane substancje powodując blokowanie porów a w konsekwencji zmniejszenie strumienia permeatu. W takim przypadku proces filtracji jest przerywany a membrana poddawana regeneracji. Im dłuższy jest jej czas między kolejnymi cyklami regeneracji, tym proces jest bardziej ekonomiczny. Zatem w projektowaniu procesu wspomaganego micelami należy umiejętnie dobierać nie tylko surfaktanty, ale również i membrany.

1.1. USUWANIE KATIONÓW

Dobór surfaktantu zależy od rodzaju substancji, którą należy usunąć z roztworu wodnego. W przypadku usuwania kationów, gdy stosowany jest SDS osiągnięcie CMC wymaga dużych stężeń surfaktantu, a w permeacie (filtracie) pojawiają się jego cząsteczki. Otrzymana woda nie jest wodą spełniającą normy wody pitnej, ma za dużą zawartość węgla organicznego i wysoką wartość chemicznego zapotrzebowania na tlen. W przeciwieństwie do jonowych surfaktantów, zastosowanie niejonowych analogów nie powoduje tak drastycznego zanieczyszczenia wody. Niestety surfaktanty niejonowe są nieefektywnie w usuwania kationów. W celu zmniejszenia efektu przenoszenia jonowych surfaktantów z fazy zasilającej do permeatu (filtratu) stosowane są zwykle dwie procedury: tworzenie micel z mieszanin surfaktantu jonowego z niejonowym [5,6] lub też stosowania ligandów [7, 8]. Czasami jako ligand wykorzystywany jest polimer, który nie tylko wzmacnia strukturę micel, ale również uczestniczy w procesie wiązania zanieczyszczeń [9-11]. W tabeli poniżej podano kilka przykładów ilustrujących wydzielanie kationów metali ciężkich z roztworów wodnych.

Tabela 1. Usuwanie kationów metali ciężkich z wykorzystaniem filtracji wspomaganą micelami
 Table 1. Removal of heavy metals by micelle enhanced ultrafiltration

Usuwane kationy	Surfaktant	Lit
Ni	SDS	12
Cd	SDS	13
Cd	Ramnoflipid biosurfaktant	14
Cd	SDS	15
Zn, Mn, Ni	SDS	16
Pb, Cd, Zn	SDS	17
Pb	SDS	18

1.2. USUWANIE ANIONÓW

Usuwanie anionów stanowi już mniejszy problem. Dostępne surfaktanty, np. CTAB, ODA, OTAB czy CPC, tworzą micelle przy mniejszych stężeniach i do permeatu przenika mniej związków powierzchniowoczących. Jednak i w tym przypadku wykorzystuje się micelle mieszane [19]. W tabeli 2 zebrano kilka przykładów ilustrujących omawiane zagadnienie

Tabela 2. Usuwanie anionów z wykorzystaniem filtracji wspomaganą micelami
 Table 2. Removal of anions by micelle enhanced ultrafiltration

Usuwane aniony	Surfaktant	Lit
AsO ₄	DPC	20
AsO ₄	CPC	21
SO ₄	CTAB	22
BO ₄	CPC	23
NO ₃ , Cl, HCO ₃ , AsO ₄	CPC	24
NO ₃ , AsO ₄	CPC	25
AsO ₄	CPC	26

1.3. USUWANIE SUBSTANCJI NIEJONOWYCH

Filtracja wspomaganą micelami stosowana jest również do usuwania z wody substancji niejonowych. W tym przypadku micelle tworzone są głównie przez niejonowe surfaktanty. Nie należy jednak myśleć, iż jedynie one są zdolne do solubilizacji wydzielanych z wody substancji. Zjawisko to zachodzi również w przypadku stosowania surfaktantów jonowych, czy też mieszanych. Dla ilustracji zagadnienia, w tabeli 3 podano kilka przykładów.

Tabela 3. Usuwanie substancji niejonowych z wykorzystaniem filtracji wspomaganą micelami
 Table 3. Removal of neutral species by micelle enhanced ultrafiltration

Usuwane substancje	Surfaktant	Cyt
<i>o</i> -toluidyna	SDS	27
Barwniki Red RB oraz Turquoise Blue	Ekstrakty z <i>Sapindus sarak</i>	28
Barwnik methyl-orange (MO)	rodzina CTAB	29
Fenol	Esterquat, DBSS, Lutensol AO 7	30

Omawiając filtrację wspomaganą membranami nie można zapomnieć o samych membranach. Jak wspomniano odpowiedni dobór materiałów, z których są one wykonane, charakterystyka ich porowatości, gładkości powierzchni czy polidispersyjność wymiaru porów ma istotny wpływ na sprawność procesu filtracji. Odporność na zmiany ciśnienia (tak istotna w przypadku stosowania mycia wstecznego membran) czy na agresywne odczynniki chemiczne (wykorzystywane w regeneracji chemicznej) stanowią dodatkowe elementy, które muszą być brane pod uwagę przy doborze membran [30-34]. Zagadnienia te wychodzą jednak poza ramy niniejszego opracowania i nie są tu omawiane.

UWAGI KOŃCOWE

Proces filtracji wspomaganą micelami stanowi ciekawe rozwiązanie pozwalające w ekonomiczny sposób nie tylko usuwać z wody określone substancje, ale również pozyskiwać surowce z rozcieńczonych roztworów. Wymaga on doboru odpowiednich surfaktantów, stosowanych membran oraz warunków prowadzonej separacji. W przedstawionym materiale omówiono jedynie drobny fragment z ponad 300 publikacji (baza WoS), których wiodącym tematem była filtracja wspomaganą micelami (MEUF).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] N. Kabay, M. Bryjak, Hybrid processes combining sorption and membrane filtration, w Encyclopedia of Membrane Science and Technology ed. E.M.V. Hoek, V.V. Tarabara, Wiley & Sons 2013, 1341-1361.
- [2] R.O. Dunn, J.F. Scamehorn, S.D. Christian, Colloids Surf., 1989, **35**, 49.
- [3] L.L. Gibbs, J.F. Scamehorn, S.D. Christian, J. Membr. Sci., 1987, **30**, 67.
- [4] M. Schwarze, Environ. Sci. Water Res. Technol., 2017, **3**, 598.
- [5] P. Yenphan, A. Chanachai, R. Jiratananon, Desalination, 2010, **253**, 30.
- [6] C.-K. Liu, C.-W. Li, C.-Y. Lin, Chemosphere, 2004, **57**, 629.
- [7] B.R. Fillipi, J. F. Scamehorn, S.D. Christian, R.W. Taylor, J. Membr. Sci., 1998, **145**, 27.
- [8] C.-W. Li, C.-K. Liu, W.-S. Yen, Chemosphere, 2006, **63**, 353.
- [9] M. Bryjak, I. Duraj, G. Pozniak, Environ. Geochem. Health, 2010, **32**, 275.
- [10] L.C. Shen, A. Lo, X.T. Nguhen, N.P. Hankins, Sep. Purif. Technol., 2016, **159**, 169.
- [11] C. Ming, N.P. Hankins, J. Water Process. Eng., **34**, 101170.
- [12] W. Lin, L. Jing, B. Zhang, Water, 2020, **12**, 1269.

- [13] J.H. Huang, S.H. Guo, G.M. Zeng, Y.L. Xiong, D.M. Zhang, X.J. Tang, G.X. Xie, *Coll. Surf. A*, 2012, **401**, 81.
- [14] S. Pal Verma, B. Sarkar, *J. Water Process. Eng.*, 2020, **33**, 101048.
- [15] J. Huang, L. Shi, G. Zeng, H. Li, H. Huang, Y. Gu, Y. Shi, K. Yi, X. Li, *J. Clean. Prod.*, 2019, **209**, 53.
- [16] V. Innocenzi, F. Tortora, M. Prisciandaro, I. De Michelis, F. Vegli, G. Mazziotti di Celso, *J. Environ. Manage.*, 2018, **215**, 377.
- [17] X. Li, S. He, C. Feng, Y. Zhu, Y. Pang, J. Hou, K. Luo, X. Liao, *Sustainability*, 2018, **10**, 92.
- [18] D. Kumar Jana, K. Roy, S. Dey *Sep. Purif. Technol.*, 2018, **207**, 28.
- [19] D. Şahin, S. Taşcıoğlu, *Desalination Water Treat.*, 2018, **118**, 143.
- [20] O.B. Gokcek, N. Uzal, *Water Supply*, 2020, **20**, 574.
- [21] M. Yaqub, S.H. Lee, *Environ. Eng. Res.*, 2021, **26**, 190261.
- [22] W. Lin, B. Zhang, X. Ye, K. Hawboldt, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, **28**, 5609.
- [23] F. Tortora, V. Innocenzi, G. Mazziotti di Celso, F. Vegliò, M. Capocelli, V. Piemonte, M. Prisciandaro, *Desalination*, 2018, **428**, 21.
- [24] M. Chen, K. Shafer-Peltier, S.J. Randtke, E. Peltier, *Chemosphere*, 2018, **213**, 285.
- [25] P. Bahmani, A. Maleki, R. Rezaee, M. Khamforoush, K. Yetilmezsoy, S.D. Athar, F. Gharibi, *J. Water Process. Eng.*, 2019, **27**, 24.
- [26] P. Bahmani, A. Maleki, R. Rezaee, A.H. Mahvi, M. Khamforoush, S.D. Alhar, H. Daraei, F. Gharibi, G. McKay, *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 2019, **17**, 115.
- [27] P. Wu, Y. Liu, Y. Fu, S. Wang, H. Wang, J. Zhou, *Environ. Technol.*, 2021, **42**, 1506.
- [28] N. Aryanti, A. Nafiunisa, T.D. Kusworo, D.H. Wardhani, *Membranes*, 2020, **10**, 220.
- [29] M. Schwarze, D. Seo, B. Bibouche, R. Schomäcker, *J. Water Process. Eng.*, 2020, **36**, 101287.
- [30] M.D. Victor-Ortega, R.C. Martins, L.M. Gando-Ferreirab, R.M. Quinta-Ferreira, *Coll. Surf. A*, 2017, **531**, 18.
- [31] R. Field, *Fundamental od fouling*, w *Membranes for Water Treatment*, ed. K.V. Peinemann, S. Nune, Wiley & Sons, 2010.
- [32] G.K. Dhawan, *Solutions to Membrane Fouling*, https://www.watertreatmentguide.com/membrane_fouling_solutions.htm.
- [33] F. Beyer, J. Laurinonite, A. Zwijnenburg, A.J.M. Stams, C.M. Plugge, *J. Eng.*, 2017, ID **6356751**.
- [34] A. Drews, *J. Memb. Sci.*, 2010, **363**, 1.

Praca wpłynęła do Redakcji 18 maja 2021 r.

