

Katarzyna Majewska-Nowak

## Wpływ polielektrolitu na skuteczność ultrafiltracji roztworów wodnych zawierających barwniki organiczne i substancję powierzchniowo czynną

Barwniki organiczne w znacznych ilościach najczęściej występują w ściekach z zakładów włókienniczych, produkcji barwników, przemysłu skórzanego, spożywczego itp. Podstawowe metody oczyszczania ścieków, takie jak utlenianie, strącanie chemiczne, adsorpcja na węglu aktywnym, a także metody biologiczne, nie zapewniają pożądanego stopnia usuwania barwników ze ścieków, a jednocześnie mają wiele wad – m.in. są kłopotliwe w stosowaniu ze względu na powstawanie produktów ubocznych, niestabilność procesu oraz duże koszty [1]. Trudności w wypracowaniu jednocześnie skutecznej, ekonomicznej i prostej metody usuwania barwników spowodowane są szybkimi zmianami w technologii produkcji, zróżnicowanym składem ścieków, a także specyficznymi właściwościami samych barwników i środków pomocniczych. Należy każdorazowo dobrać sposób unieszkodliwiania ścieków w zależności od technologii, w jakiej powstały. Często konstruowane są bardzo skomplikowane układy oczyszczania ścieków (wykorzystujące kombinacje wielu procesów jednostkowych), ale żaden z nich nie jest układem uniwersalnym.

Prowadzone w ostatnich latach badania, zarówno laboratoryjne, jak i o charakterze wdrożeniowym, potwierdzają przydatność wysokociśnieniowych procesów membranowych do separacji barwników ze ścieków przemysłowych, z jednoczesnym odzyskiem wartościowych składników i energii. Wskazują one przede wszystkim na proces nanofiltracji [2,3], jako bardziej ekonomiczny od odwróconej osmozy [4,5]. Nie wiele jest natomiast doniesień wskazujących na możliwość wykorzystania niskociśnieniowych technik membranowych (w tym ultrafiltracji) do rozwiązania problemu oczyszczania i zateżnienia ścieków pochodzących z procesów barwienia czy też produkcji barwników. W wielu publikacjach można spotkać kategorię stwierdzenia, że ultrafiltracja nie jest odpowiednim procesem do separacji barwników, ze względu na zbyt duże różnice w wartościach retencji (30÷90%), w zależności od rodzaju barwnika, co uniemożliwia praktyczne wykorzystanie tego procesu [6,7].

Jedną z metod poprawiających sprawność ultrafiltracji barwników organicznych może być przeprowadzenie ich w wielkocząsteczkowe kompleksy, które będą skuteczniej zatrzymywane przez membrany ultrafiltracyjne, niż pojedyncze cząsteczki barwników. Słuszne wydaje się zastosowanie do tego celu polielektrolitów z odpowiednimi grupami jonotwórczymi (w zależności od jonowego charakteru cząsteczki usuwanego barwnika). Polielektrolity, działając jako czynniki

mostkujące i sieciujące, powodują aglomerację oraz powstawanie dużych i trwałych kompleksów polimer–barwnik, przy czym intensywność międzycząsteczkowych oddziaływań zależy od siły jonowej i masy molowej polielektrolitu [8]. Wykazano, że kationowe polielektrolity łatwo reagują z substancjami o charakterze anionowym (np. anionowymi substancjami powierzchniowo czynnymi) wspomagającymi procesy włókiennicze, tworząc międzycząsteczkowe kompleksy, które z kolei mogą przyłączać cząsteczki jonowych barwników [9]. Tendencja do tworzenia trwałych trójskładnikowych kompleksów jest silniejsza wówczas, gdy stosowane polielektrolity mają charakter liniowy. W związku z tym celowe jest przeprowadzanie badań nad zastosowaniem zintegrowanego procesu kompleksowania–ultrafiltracji do usuwania barwników organicznych i substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych.

### Metodyka i materiały badawcze

W badaniach wykorzystano dwa rodzaje płaskich membran typu Intersep Nadir (z regenerowanej celulozy – seria C oraz polietersulfonu – seria PES) o granicznej rozdzielczości (*cut-off*) równej 5 kDa, 10 kDa i 30 kDa. Szczegółową charakterystykę membran przedstawiono w pracy [10]. Do przygotowania roztworów wodnych wykorzystano cztery anionowe barwniki organiczne o różnych masach cząsteczkowych, tj. oranż metylowy (MO) – 327,3 Da, czerwień indygo (IC) – 466,4 Da, czerń amidową (AB) – 616,5 Da oraz czerń bezpośrednią (DB) – 781,2 Da. Stężenie barwników w roztworach wodnych wynosiło 100 g/m<sup>3</sup>. Właściwości zastosowanych barwników przedstawiono w pracy [10]. Stężenie barwników w badanych roztworach określono na podstawie pomiarów absorbancji przy danej, określonej dla każdego barwnika długości fali, odpowiadającej maksymalnej absorbancji próbki. W oznaczeniach wykorzystano spektrofotometr UVMINI-1240 (Shimadzu).

W badaniach ultrafiltracji roztworów barwników zastosowano anionowy związek powierzchniowo czynny – dodecylsulfian sodu (SDS) z grupy alkilosiarczanów (Aldrich) o masie cząsteczkowej 288,38 Da i sumarycznym wzorze cząsteczki C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaO<sub>4</sub>S. Stężenie surfaktantu w roztworze wodnym było znacznie mniejsze od jego krytycznego stężenia micelnego (CMC=2257 g/m<sup>3</sup>) [11] i wynosiło 100 g/m<sup>3</sup>. Stężenie SDS w badanych roztworach oznaczono metodą ekstrakcyjną, wykorzystując liniową zależność między stężeniem a wartością absorbancji odpowiadającej długości fali 565 nm w obecności kationowego barwnika Rodaminy G6 (Fluka).

Przy pomiarze absorbancji wykorzystano spektrofotometr UVMINI-1240 (Shimadzu). W badaniach zastosowano także polielektrolit Magnofloc LT 22S (Ciba Specialty Chemicals), należący do grupy syntetycznych flokulantów kationowych, charakteryzujących się bardzo dużą masą cząsteczkową. Stężenie polielektrolitu w wodnych roztworach barwników organicznych i SDS wynosiło  $0,5 \text{ g/m}^3$ .

## Przebieg badań

Właściwości transportowe i separacyjne membran badano w komorze ultrafiltracyjnej typu Amicon 8400 (Millipore) [11]. Całkowita pojemność komory wynosiła  $350 \text{ cm}^3$ , zaś średnica membran była równa 76 mm. Zawartość komory w czasie procesu ultrafiltracji była mieszana za pomocą mieszadła magnetycznego umieszczonego bezpośrednio nad powierzchnią membrany. W celu utrzymania stałego stężenia roztworu badawczego stosowano recyrkulację permeatu do komory.

Proces ultrafiltracji roztworów barwników i SDS przeprowadzono przy ciśnieniach 0,1 MPa i 0,2 MPa. Każda seria badań była poprzedzona wpracowaniem membrany, polegającym na przepuszczaniu przez membranę wody destylowanej (lub odpowiedniego roztworu danego barwnika bądź roztworu SDS) pod ciśnieniem 0,2 MPa, aż do uzyskania stałego strumienia permeatu. Właściwości transportowe i separacyjne każdej membrany badano w stosunku do roztworów barwników organicznych, roztworów barwników organicznych zawierających polielektrolit, roztworów SDS, roztworów barwników organicznych zawierających substancję powierzchniowo czynną (SDS) oraz roztworów barwników organicznych zawierających substancję powierzchniowo czynną (SDS) i polielektrolit.

Do oceny właściwości separacyjnych i transportowych membran wykorzystano takie parametry, jak strumień objętościowy permeatu i współczynnik usuwania (retencji – R, %) poszczególnych barwników i SDS [10].

## Dyskusja wyników

Wyniki otrzymane podczas badań ultrafiltracji roztworów barwników organicznych w obecności anionowej substancji powierzchniowo czynnej i polielektrolitu przedstawiono na rysunkach 1–6 oraz w tabeli 1.

### Wpływ polielektrolitu na wydajność membran podczas ultrafiltracji roztworów barwników organicznych

Strumień objętościowy permeatu jest bardzo istotnym parametrem określającym wydajność filtracji membranowej. Wpływ obecności polielektrolitu w badanym roztworze zawierającym barwniki na wartość strumienia objętościowego, w zależności od granicznej rozdzielczości badanych membran, przy ciśnieniu równym 0,2 MPa przedstawiono na rysunku 1.

Stwierdzono, że przepuszczalność membran w przypadku roztworów zawierających barwniki była z reguły niższa niż przepuszczalność membran w przypadku wody destylowanej, przy czym zależność ta była tym bardziej widoczna, im większa była graniczna rozdzielczość membran. Było to spowodowane wnikaniem cząsteczek barwnika do wnętrza porów membran oraz ich adsorpcją na powierzchni błony.

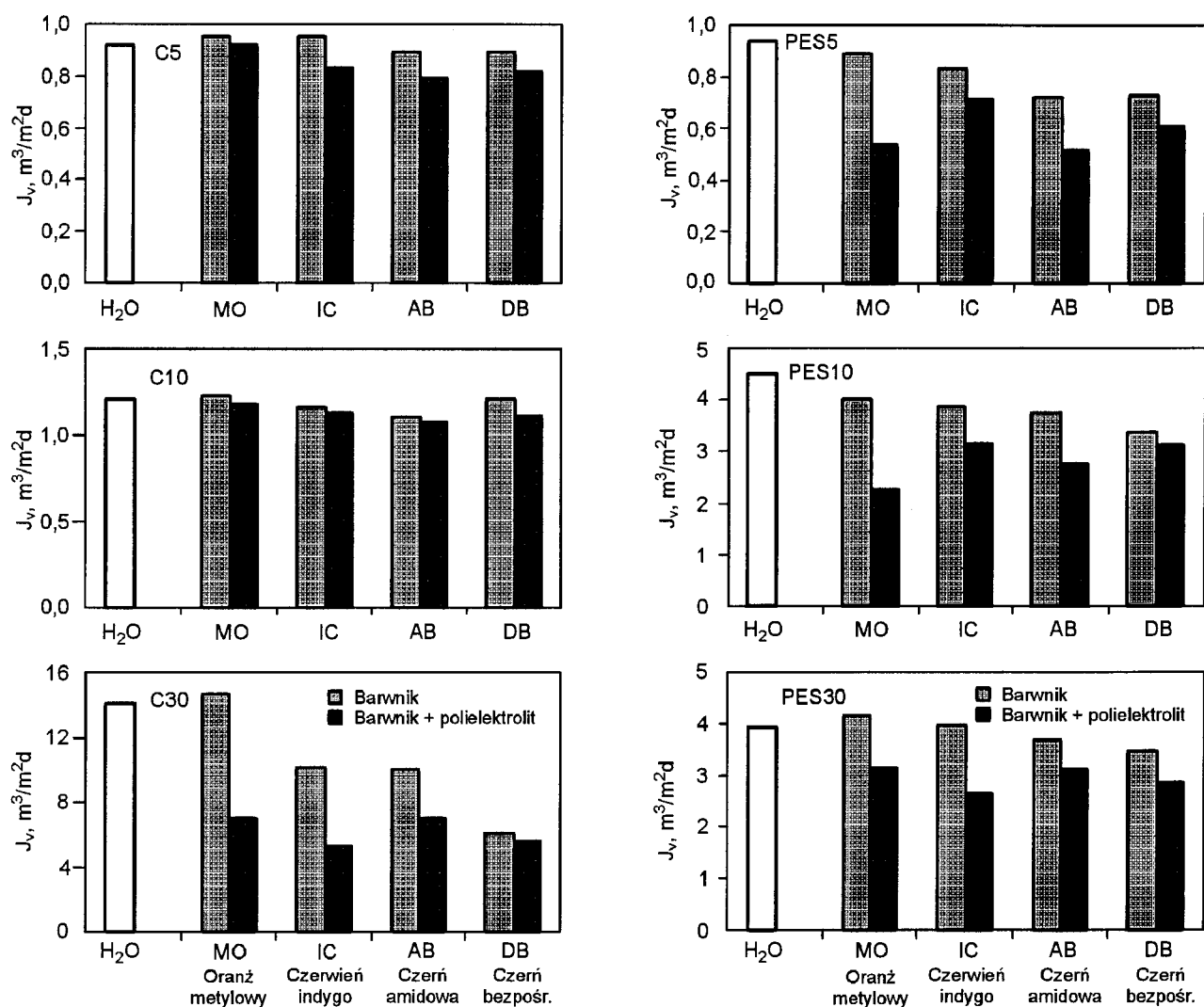
Analizując wpływ obecności polielektrolitu w badanych roztworach na wartość strumienia objętościowego membran można stwierdzić, że we wszystkich przypadkach polielektrolit spowodował obniżenie przepuszczalności membran. Mogło być to wywołane blokowaniem porów membran przez makrocząsteczki polielektrolitu oraz zjawiskiem polaryzacji stężeniowej, polegającej na powstawaniu przy powierzchni membrany warstewki roztworu, którego stężenie przewyższa średnie stężenie roztworu poddawanego filtracji. Dodatkowo, długie kationowe łańcuchy polimeru mogły przyciągać ujemnie naładowane cząsteczki barwników, tworząc kompleksy o jeszcze większych rozmiarach, zwiększając tym samym możliwość blokowania porów membran. Pewne odchylenie od opisanej tendencji zaobserwowano w przypadku oranżu metylowego i czerni amidowej w układzie z membraną C10 ( $\Delta P=0,1 \text{ MPa}$ ) – strumień objętościowy był nieznacznie większy w obecności polielektrolitu, niż w przypadku roztworów zawierających tylko barwnik. Można to wytłumaczyć tym, że obecność polielektrolitu spowodowała zmianę struktury warstwy żelowej powstałej w procesie ultrafiltracji przy powierzchni membrany i – w konsekwencji – wzrost strumienia permeatu.

Wykazano, że zmniejszenie strumienia objętościowego było tym większe, im większa była masa cząsteczkowa barwnika. Najwyraźniej było to widoczne w układach z membranami C30 i PES30, w których strumień objętościowy malał proporcjonalnie wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej barwników. Zauważono także, że spadek przepuszczalności membran w stosunku do strumienia wody destylowanej był tym większy, im bardziej otwarte były membrany (wyższa rozdzielczość graniczna). Przyczyną zmniejszenia strumienia objętościowego było blokowanie porów membrany przez cząsteczki barwnika, cząsteczki polielektrolitu, a także powstałe kompleksy polielektrolit–barwnik. Wnikanie makrocząsteczek w strukturę membrany było ułatwione w przypadku porów o większej średnicy.

Porównując oba typy membran można stwierdzić, że przy małych wartościach granicznej rozdzielczości (5 kDa) i ciśnienia 0,1 MPa przepuszczalność membran była porównywalna. Z kolei przy granicznej rozdzielczości 30 kDa strumień objętościowy w przypadku membrany z regenerowanej celulozy był wyższy niż w przypadku membrany z politer-sulfonu. Najbardziej przepuszczalna okazała się membrana C30, w przypadku której strumień objętościowy przy ciśnieniu 0,2 MPa zmieniał się w granicach  $5,5\text{--}14,0 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ , podczas gdy przepuszczalność membrany PES30 wynosiła  $2,9\text{--}4,0 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ . Mogło to wynikać z bardziej hydrofilowego charakteru membran z regenerowanej celulozy.

### Wpływ polielektrolitu na wydajność membran podczas ultrafiltracji roztworów zawierających barwniki i substancję powierzchniowo czynną

Wpływ obecności polielektrolitu w roztworze zawierającym barwniki i SDS na wartość strumienia objętościowego, w zależności od granicznej rozdzielczości badanych membran, przy ciśnieniu równym 0,2 MPa przedstawiono na rysunku 2. Porównując strumień permeatu w przypadku wody destylowanej i roztworu SDS zaobserwowano, że obecność substancji powierzchniowo czynnej przyczyniła się do pogorszenia właściwości transportowych membran. Ponownie stwierdzono, że zmniejszenie strumienia objętościowego roztworu (w porównaniu do strumienia wody destylowanej) było tym większe, im większe były masa cząsteczkowa barwnika



Rys. 1. Wpływ obecności polielektrolitu w roztworach barwników na wydajność membran ( $J_v$ ) z regenerowanej celulozy (C5, C10, C30) i polietersulfonu (PES5, PES10, PES30) ( $\Delta P=0,2$  MPa)

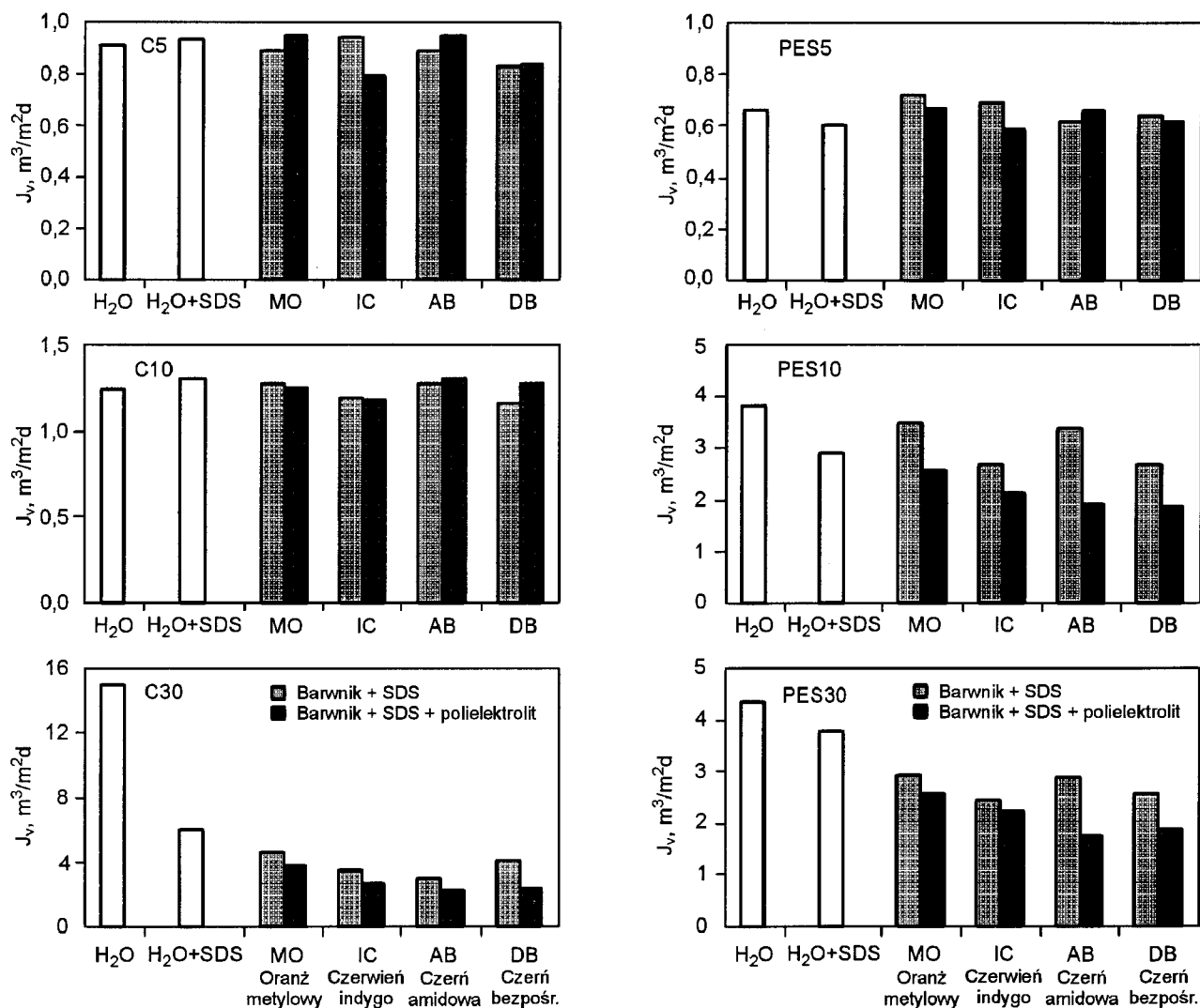
oraz graniczna rozdzielczość membran. Przyczyną zmniejszenia strumienia objętościowego było blokowanie porów membrany przez cząsteczki barwnika i SDS.

Porównując wartości strumieni roztworów samych barwników (rys. 1) z wartością strumienia roztworów zawierających barwniki i SDS (rys. 2) można zaobserwować, że w przypadku membran z regenerowanej celulozy, o małych wartościach granicznej rozdzielczości, wpływ obecności SDS był niewielki. W przypadku membrany C30 zaobserwowano natomiast gwałtowne zmniejszenie wydajności procesu, jeżeli w roztworze obecny był SDS. Zmniejszenie przepuszczalności było jeszcze większe, gdy w roztworze były SDS i polielektrolit. Strumień permeatu (przy ciśnieniu 0,2 MPa) w przypadku oranżu metylowego w obecności SDS zmniejszył się prawie trzykrotnie, zaś w obecności SDS i polielektrolitu – o 75% w stosunku do strumienia roztworu zawierającego tylko barwnik. W przypadku czerwieni indygo obniżenie strumienia wynosiło odpowiednio 66% i 74%, czerni amidowej – 70% i 77% oraz czerni bezpośredniej – 33% i 60%. Uzyskane wyniki wskazują, że do blokowania struktury membran przyczyniły się przede wszystkim cząsteczki polielektrolitu lub kompleksy polielektrolit–barwnik.

W wypadku membran z PES (zwłaszcza o mniejszych wartościach granicznej rozdzielczości) stwierdzono większy

wpływ składu roztworu na wydajność membran. Obecność polielektrolitu w większości przypadków spowodowała zmniejszenie strumienia permeatu w stosunku do roztworu zawierającego barwnik i SDS, przy czym efekt ten był tym bardziej widoczny, im większa była przepuszczalność membran.

W przypadku niektórych membran, zwłaszcza o mniejszej granicznej rozdzielczości, zaobserwowano zwiększenie strumienia permeatu roztworu SDS z barwnikiem w stosunku do strumienia roztworu zawierającego tylko SDS (rys. 2). Było to szczególnie widoczne w przypadku roztworów z oranżem metylowym. Zagadnienie wpływu obecności anionowej substancji powierzchniowo czynnej na wydajność ultrafiltracji roztworów barwników szczegółowo przeanalizowano w pracy [10]. Polepszenie właściwości transportowych w tym przypadku może być wynikiem wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami barwnika i SDS. Ze względu na to, iż zarówno barwnik, jak i substancja powierzchniowo czynna mają charakter anionowy, można założyć, że ujemnie naładowane cząsteczki będą się wzajemnie odpychać, zmniejszając prawdopodobieństwo agregacji cząsteczek barwnika, a także tworzenia premiceli przez cząsteczki surfaktantu. Efekt odpychania cząsteczek powoduje zmniejszenie ich rozmiarów, prowadząc tym samym do polepszenia właściwości transportowych membran.



Rys. 2. Wpływ obecności polielektrolitu w roztworach barwników z SDS na wydajność membran ( $J_v$ ) z regenerowanej celulozy (C5, C10, C30) i polietersulfonu (PES5, PES10, PES30) ( $\Delta P=0,2$  MPa)

Można też zauważyć, że w układzie z membranami C5, C10 i PES5 (przy ciśnieniach 0,1 MPa i 0,2 MPa) strumień permeatu w wypadku roztworów barwników w obecności polielektrolitu i SDS był wyższy od strumienia roztworu zawierającego sam barwnik z SDS. Dotyczyło to zwłaszcza czerni amidowej i czerni bezpośredniej i mogło mieć związek zarówno z dużymi rozmiarami cząstek barwników, jak i małymi wartościami granicznej rozdzielczości membran.

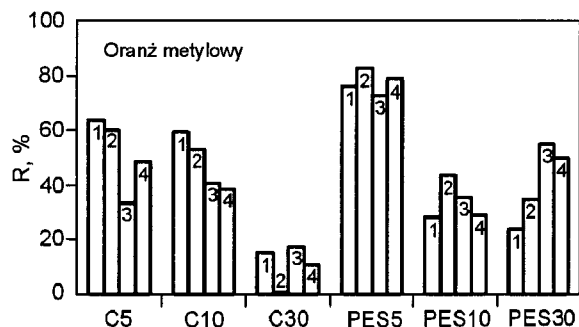
Ponadto ładunki elektrostatyczne cząstek użytych w badaniach mogły mieć bardzo duży wpływ na skuteczność transportu barwników przez membrany. W roztworze znajdowały się anionowy barwnik, anionowy SDS oraz kationowy polielektrolit. W zależności od tego, jakie siły będą dominować pomiędzy separowanymi cząsteczkami (przyciągania bądź odpychania), przepuszczalność membran polepszy się, bądź ulegnie pogorszeniu. W wypadku przewagi sił przyciągania pomiędzy cząsteczkami strumień objętościowy ulegnie obniżeniu, ponieważ duże połączone cząsteczki będą zatrzymywane na powierzchni oraz w porach membrany powodując efekt blokowania (fouling), natomiast gdy przeważa siły odpychania, powodujące zmniejszenie rozmiarów transportowanych cząstek, strumień objętościowy ulegnie zwiększeniu.

#### Wpływ obecności polielektrolitu i substancji powierzchniowo czynnej na właściwości separacyjne membran w stosunku do barwników organicznych

O praktycznym zastosowaniu membran decyduje – poza ich właściwościami transportowymi – także zdolność do zatrzymywania określonych cząstek. Na rysunkach 3–6 przedstawiono wpływ obecności polielektrolitu i SDS na właściwości separacyjne membran wobec barwników organicznych przy ciśnieniu 0,2 MPa.

##### ♦ Oranż metylowy

Analizując zależności przedstawione na rysunku 3 można stwierdzić, że w wypadku oranżu metylowego wpływ składu roztworu na jego separację zależał od materiału membrany. Porównując oba typy membran zauważono, że lepszą skuteczność separacji tego barwnika uzyskano w układzie z membranami z PES, w przypadku których stopień zatrzymania barwnika zmieniał się od 44% do 71% przy ciśnieniu 0,1 MPa oraz od 24% do 76 % przy ciśnieniu 0,2 MPa. W przypadku membran z regenerowanej celulozy wartości te wynosiły odpowiednio 11+77% przy ciśnieniu 0,1 MPa oraz 15+64% przy ciśnieniu 0,2 MPa. Ponadto stwierdzono, że wraz ze wzrostem granicznej rozdzielczości membran, zarówno



Rys. 3. Wpływ obecności surfaktantu (SDS) i polielektrolitu na skuteczność separacji (R) oranżu metylowego na membranach z regenerowanej celulozy (C5, C10, C30) i polietersulfonu (PES5, PES10, PES30) ( $\Delta P=0,2$  MPa) (1 – barwnik, 2 – barwnik + polielektrolit, 3 – barwnik + SDS, 4 – barwnik + SDS + polielektrolit)

z regenerowanej celulozy jak i polietersulfonu, mała stopień usunięcia oranżu metylowego. Było to wyraźnie widoczne na przykładzie membran z PES przy ciśnieniu 0,2 MPa, gdzie współczynnik separacji membrany PES5 wynosił 76,2%, membrany PES10 obniżył się do 27,9%, zaś membrany PES30 osiągnął najniższą wartość 23,7%. Wiązało się to z małą masą cząsteczkową oranżu metylowego wynoszącą tylko 327,3 Da. W przypadku membran o małej rozdzielczości granicznej barwnik został zatrzymany na powierzchni membrany, natomiast w przypadku membran o rozdzielczości 10 kDa i 30 kDa przechodził wraz ze strumieniem permeatu przez membranę.

Zastosowanie polielektrolitu kationowego przyniosło – zgodnie z oczekiwaniami – polepszenie skuteczności separacji anionowego oranżu metylowego, ale dotyczyło tylko membran polietersulfonowych. Było to konsekwencją przyłączenia małych cząsteczek barwników o ładunku ujemnym do dużych, dodatnio naładowanych, polikationów. Prawdopodobnie ta była widoczna niezależnie od wartości granicznej rozdzielczości membran polietersulfonowych i zastosowanego ciśnienia. W wypadku membran z regenerowanej celulozy obecność polielektrolitu nieznacznie pogorszyła skuteczność separacji oranżu metylowego. Można przypuszczać, że końcowa skuteczność eliminacji małowieliczek oranżu metylowego była sumą wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami barwnika, polielektrolitu i powierzchnią membrany.

Obecność SDS w roztworze przyczyniła się do minimalnego obniżenia stopnia usuwania oranżu metylowego na wszystkich membranach z polietersulfonu i z regenerowanej celulozy, ale o mniejszych wartościach granicznej rozdzielczości (5 kDa i 10 kDa). Pogorszenie właściwości separacyjnych w wypadku obecności w roztworze samego barwnika z SDS mogło być wynikiem wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząsteczkami anionowego barwnika i cząsteczkami anionowego SDS. Obie ujemnie naładowane cząsteczki będą się wzajemnie odpychać, zmniejszając tym samym prawdopodobieństwo agregacji cząsteczek barwnika, jak również tworzenia premiceli przez cząsteczki surfaktantu. Efekt odpychania cząsteczek powoduje zmniejszenie ich wielkości, w wyniku czego cząsteczki nie są zatrzymywane, lecz pozostają w strumieniu permeatu, pogarszając tym samym skuteczność separacji. Spostrzeżenie to znalazło potwierdzenie przy ocenie przepuszczalności membran – zaobserwowano wzrost strumienia permeatu w przypadku roztworu oranżu metylowego z SDS (w stosunku do roztworu zawierającego tylko SDS) (rys. 2).

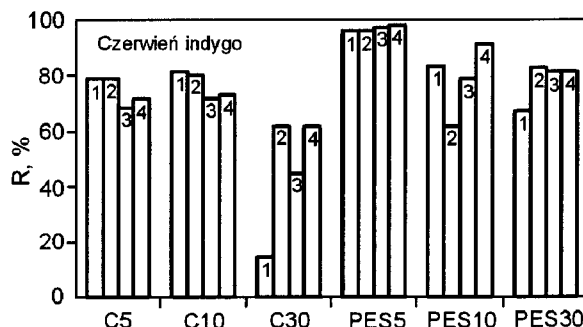
Zauważono pogorszenie stopnia usuwania oranżu metylowego w obecności polielektrolitu i SDS na obu typach membran,

zwłaszcza o większych wartościach granicznej rozdzielczości (10 kDa i 30 kDa).

W układzie z membranami o granicznej rozdzielczości 5 kDa zaobserwowano nieznaczny wzrost współczynnika retencji oranżu metylowego w obecności SDS i polielektrolitu (w stosunku do retencji roztworu barwnika tylko z SDS). Wydaje się, że w przypadku trójskładnikowych roztworów ostateczny efekt separacji małowieliczek barwnika zależał od tego, które oddziaływania dominowały w układzie, tj. wzajemnego odpychania pomiędzy cząsteczkami barwnika i SDS, czy też kompleksowanie typu barwnik–polielektrolit.

#### ♦ Czerwień indygo

Właściwości separacyjne membran wobec czerwieni indygo w obecności polielektrolitu i SDS przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa przedstawiono na rysunku 4. W wypadku czerwieni indygo także zaobserwowano, że wraz ze wzrostem wartości granicznej rozdzielczości membran malał współczynnik separacji, przy czym różnice w stopniu retencji nie były już tak wyraźne, jak w przypadku oranżu metylowego.



Rys. 4. Wpływ obecności surfaktantu (SDS) i polielektrolitu na skuteczność separacji (R) czerwieni indygo na membranach z regenerowanej celulozy (C5, C10, C30) i polietersulfonu (PES5, PES10, PES30) ( $\Delta P=0,2$  MPa) (1 – barwnik, 2 – barwnik + polielektrolit, 3 – barwnik + SDS, 4 – barwnik + SDS + polielektrolit)

Skuteczność separacji czerwieni indygo była (podobnie, jak oranżu metylowego) lepsza na membranach z PES, co było związane z ich właściwościami hydrofilowo-hydrofobowymi. Współczynniki separacji czerwieni indygo przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa wynosiły 96,1% – membrana PES5, 83,7% – membrana PES10 oraz 67% – membrana PES30, natomiast wartości współczynnika retencji tego barwnika na membranach z regenerowanej celulozy, przy tym samym ciśnieniu, wynosiły 79% – membrana C5, 81,7% – membrana C10 oraz 14,3% – membrana C30. W przypadku czerwieni indygo nie zaobserwowano wyraźnego wpływu składu roztworu na skuteczność separacji barwnika na membranach polietersulfonowych. Membrany te zatrzymywały czerwień indygo na poziomie 80% i większym, niezależnie od obecności dodatkowych substancji w separowanym roztworze.

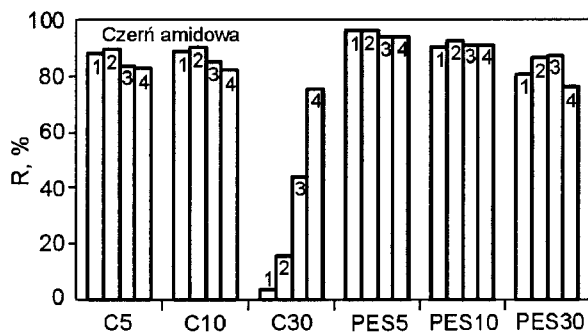
Stwierdzono wyraźnie korzystny wpływ obecności polielektrolitu na skuteczność zatrzymywania czerwieni indygo na membranach z regenerowanej celulozy (zwłaszcza o większej granicznej rozdzielczości) oraz zdecydowanie niekorzystny wpływ obecności SDS. W przypadku membrany C30 stopień separacji barwnika przy ciśnieniu 0,2 MPa wzrósł po dodaniu polielektrolitu z 14,3% do 61,6%. Polepszenie współczynnika retencji barwnika w obecności polielektrolitu było związane

z przyciąganiem przez polikationy polielektrolitu anionowych cząsteczek barwników. Związany z łańcuchem polielektrolitu barwnik był skuteczniej zatrzymywany przez membranę. Pogorszenie selektywności membran z regenerowanej celulozy w stosunku do roztworów barwników zawierających SDS wiązało się ze zmniejszeniem wielkości separowanych cząsteczek w wyniku ich wzajemnego odpychania spowodowanego jednakowymi ładunkami elektrycznymi.

Korzystny wpływ polielektrolitu na skuteczność separacji czerwieni indygo zaobserwowano również w wypadku roztworów trójskładnikowych. Dodanie polielektrolitu w przypadku wszystkich testowanych membran spowodowało zwiększenie stopnia usuwania barwnika (w stosunku do separacji czerwieni indygo z roztworu dwuskładnikowego z SDS), co wskazywało na przewagę oddziaływań o charakterze kompleksowania nad elektrostatycznym odpychaniem między cząsteczkami obecnymi w roztworze.

#### ♦ Czerni amidowa

Właściwości separacyjne membran wobec czerni amidowej w obecności polielektrolitu i SDS przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa przedstawiono na rysunku 5. W wypadku czerni amidowej, podobnie jak i wcześniej omówionych barwników, stwierdzono, że wraz ze wzrostem granicznej rozdzielczości membran malał współczynnik separacji. Potwierdzono również lepszą skuteczność separacyjną membran z polietersulfonu niż z regenerowanej celulozy. Wartości współczynnika usuwania czerni amidowej przy ciśnieniu transmembranowym równym 0,2 MPa wynosiły 96% – membrana PES5, 90,6% – membrana PES10 i 80,3% – membrana PES30 oraz 88,5% – membrana C5, 88,4% – membrana C10 i 3,6% – membrana C30.



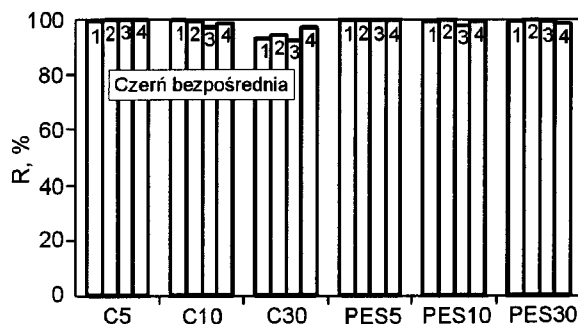
Rys. 5. Wpływ obecności surfaktantu (SDS) i polielektrolitu na skuteczność separacji (R) czerni amidowej na membranach z regenerowanej celulozy (C5, C10, C30) i polietersulfonu (PES5, PES10, PES30) ( $\Delta P=0,2$  MPa) (1 – barwnik, 2 – barwnik + polielektrolit, 3 – barwnik + SDS, 4 – barwnik + SDS + polielektrolit)

W przypadku czerni amidowej nie zaobserwowano wyraźnego wpływu składu roztworu na skuteczność separacji barwnika na membranach polietersulfonowych. Membrany te zatrzymywały barwnik w 80+100% i różnice w stopniu separacji roztworu barwnika o różnym składzie były niewielkie. Zauważono natomiast niewielki niekorzystny wpływ obecności SDS na stopień usuwania czerni amidowej przez membrany z regenerowanej celulozy o małych wartościach granicznej rozdzielczości (5 kDa i 10 kDa). Zmniejszenie selektywności membran (o ok. 5%) wiązało się ze zmniejszeniem wielkości cząsteczek obecnych w roztworze w wyniku ich wzajemnego odpychania, spowodowanego jednakowymi ładunkami. Z kolei skuteczność separacji czerni amidowej na membranie C30 w istotny sposób zależała od składu roztworu. Obecność zarówno SDS, jak i polielektrolitu w roztworze zdecydowanie

polepszyła stopień zatrzymania barwnika. Uwzględniając fakt, iż jednocześnie wystąpił znaczny spadek przepuszczalności membrany (rys. 2) należy przypuszczać, iż wzrost współczynnika retencji spowodowany był przede wszystkim blokowaniem porów membrany przez składniki separowanego roztworu.

#### ♦ Czerni bezpośrednia

Właściwości separacyjne membran wobec czerni bezpośredniej w obecności polielektrolitu i SDS przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa przedstawiono na rysunku 6. W wypadku czerni bezpośredniej potwierdzono zależność, że wraz ze wzrostem wartości granicznej rozdzielczości membran malał współczynnik separacji, przy czym różnice były niewielkie. Skuteczności separacji obydwu typów membran były bardzo zbliżone i wynosiły 99,8% – membrana PES5, 99,6% – membrana PES10 i 99,1% – membrana PES30 oraz 99,6% – membrana C5, 99,8% – membrana C10 i 99,3% – membrana C30. Zarówno w przypadku membran z regenerowanej celulozy, jak i polietersulfonu, wpływ składu roztworów na współczynnik separacji czerni bezpośredniej był niewielki. Wynikało to ze stosunkowo dużej masy cząsteczkowej barwnika – 781,2 Da, który był z powodzeniem zatrzymywany przez wszystkie testowane membrany, nawet o wysokich wartościach granicznej rozdzielczości.



Rys. 6. Wpływ obecności surfaktantu (SDS) i polielektrolitu na skuteczność separacji (R) czerni bezpośredniej na membranach z regenerowanej celulozy (C5, C10, C30) i polietersulfonu (PES5, PES10, PES30) ( $\Delta P=0,2$  MPa) (1 – barwnik, 2 – barwnik + polielektrolit, 3 – barwnik + SDS, 4 – barwnik + SDS + polielektrolit)

Stwierdzone lepsze właściwości separacyjne membran polietersulfonowych od wykonanych z regenerowanej celulozy były bezpośrednią konsekwencją oddziaływań hydrofilowo-hydrofobowych. Wykorzystane w badaniach barwniki należały do grupy barwników azowych bezpośrednich lub kwasowych i wykazywały zróżnicowane (rosnące wraz z masą cząsteczkową), ale praktycznie hydrofobowe właściwości ( $\log K_{ow} > 2$ ) [12]. W związku z tym było oczywiste, że barwniki o takich właściwościach łatwiej będą sorbowane w membranach z natury bardziej hydrofobowych niż hydrofilowych. O ile w wypadku barwnika o masie cząsteczkowej powyżej 700 kDa (czern bezpośrednia), zatrzymywano go w 90+100% przez wszystkie testowane membrany, rodzaj polimeru nie miał większego wpływu na stopień usuwania, to w wypadku małych cząsteczek barwników materiał membrany był bardzo istotny. Stąd też gorszymi właściwościami separacyjnymi charakteryzowały się membrany bardziej hydrofilowe (z regenerowanej celulozy), co wynikało z ograniczonego efektu odpychania elektrostatycznego i braku powinowactwa hydrofobowych barwników do membran. W konsekwencji małe cząsteczki barwników miały ułatwione przenikanie przez membrany, tym intensywniejsze, im większa była graniczna

Tabela 1. Skuteczność usuwania SDS z roztworów wodnych (%) ( $\Delta P=0,2$  MPa)

| Membrana | Surfaktant (SDS) | Surfaktant (SDS) + barwnik |      |      |      | Surfaktant (SDS) + barwnik + polielektrolit |      |      |      |
|----------|------------------|----------------------------|------|------|------|---------------------------------------------|------|------|------|
|          |                  | MO                         | IC   | AB   | DB   | MO                                          | IC   | AB   | DB   |
| C5       | 55,6             | 39,7                       | 29,5 | 41,5 | 15,8 | 50,0                                        | 38,4 | 33,4 | 60,3 |
| PES5     | 78,1             | 77,4                       | 73,4 | 55,2 | 62,4 | 77,3                                        | 71,6 | 74,4 | 71,7 |
| C10      | 70,8             | 43,3                       | 34,6 | 40,2 | 63,8 | 58,0                                        | 30,0 | 49,6 | 81,2 |
| PES10    | 60,3             | 38,8                       | 26,4 | 32,8 | 49,2 | 55,2                                        | 46,8 | 50,0 | 76,8 |
| C30      | 12,5             | 3,2                        | 0,0  | 31,3 | 14,3 | 16,3                                        | 16,1 | 44,6 | 35,6 |
| PES30    | 30,0             | 40,7                       | 22,4 | 34,1 | 52,1 | 41,6                                        | 17,4 | 37,0 | 45,4 |

rozdzielczość membran. Z kolei lepsze właściwości separacyjne membran polietersulfonowych (mniej hydrofilowych) związane były z powinowactwem barwników do materiału membrany.

#### Wpływ polielektrolitu i barwników organicznych na skuteczność separacji SDS

Skuteczność separacji anionowej substancji powierzchniowo czynnej (SDS), w zależności od składu roztworu poddawane procesowi ultrafiltracji przy ciśnieniu 0,2 MPa, przedstawiono w tabeli 1.

Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że najlepszymi właściwościami separacyjnymi w stosunku do roztworów zawierających SDS w ilości  $100 \text{ g/m}^3$ , charakteryzowała się membrana polietersulfonowa o granicznej rozdzielczości 5 kDa. Współczynnik retencji tej membrany wynosił 76% przy ciśnieniu 0,1 MPa i 78% przy ciśnieniu 0,2 MPa. Nieznacznie gorszą skuteczność zatrzymywania cząsteczek SDS wykazywała membrana z regenerowanej celulozy o granicznej rozdzielczości 10 kDa. Membrana polietersulfonowa o tej samej granicznej rozdzielczości zatrzymywała SDS w około 60%, zaś membrana C5 – w około 55%, niezależnie od zastosowanego ciśnienia. W wypadku membran o większej granicznej rozdzielczości współczynniki separacji drastycznie się pogorszyły. W przypadku membrany polietersulfonowej stopień zatrzymania SDS wynosił 30÷35%, zaś membrany z regenerowanej celulozy – zaledwie 12÷15%.

Obecność barwnika w separowanym roztworze spowodowała pogorszenie współczynnika retencji SDS. Mogło to być spowodowane wzajemnym odpychaniem elektrostatycznym cząsteczek o ujemnym ładunku i przekształcaniem premiceli SDS w mniejsze cząsteczki. Wyjątek stanowiły membrany o granicznej rozdzielczości 30 kDa, w przypadku których obecność w roztworze prawie wszystkich barwników (oprócz czerwieni indygo) spowodowała zwiększenie stopnia zatrzymania SDS. Najbardziej widoczne było to w układzie z membraną polietersulfonową o granicznej rozdzielczości 30 kDa, w którym zaobserwowano wyraźne zwiększenie stopnia retencji w obecności barwników (w przypadku czerni bezpośredniej nawet o 22%). W wypadku membran o dużej granicznej rozdzielczości należy wziąć pod uwagę fakt, że zjawisko polaryzacji stężeniowej było bardziej intensywne i końcowy efekt separacji mógł być związany zarówno z obecnością warstwy żelowej przy powierzchni membrany, jak i sorpcją cząsteczek SDS (a także cząsteczek barwników) w porach membran.

W badanych roztworach wodnych zawierających anionową substancję powierzchniowo czynną (SDS) mogły występować makrocząsteczki surfaktantu w postaci premiceli. Jeżeli w takim roztworze znajdzie się zdysocjowany barwnik

anionowy, to w wyniku elektrostatycznego odpychania pomiędzy ujemnie naładowaną cząsteczką SDS a ujemnie naładowaną cząsteczką barwnika może dojść do rozbicia premiceli i pogorszenia skuteczności separacji, co było wyraźnie widoczne w przypadku membran o mniejszej granicznej rozdzielczości.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że obecność polielektrolitu w separowanym roztworze w zasadzie przyczyniła się do polepszenia właściwości separacyjnych membrany w stosunku do anionowej substancji powierzchniowo czynnej (w porównaniu do testów przeprowadzonych na roztworach SDS tylko z barwnikiem). Zależność ta była tym bardziej widoczna, im większa była graniczna rozdzielczość membran. Wy tłumaczeniem takiego zjawiska może być powstawanie kompleksów wzajemnie przyciągających się cząsteczek anionowej substancji powierzchniowo czynnej i kationowego polielektrolitu. Tworzące się makrocząsteczki o dużych rozmiarach były łatwiej zatrzymywane przez membranę.

W przypadku roztworów trójskładnikowych zaobserwowano wpływ masy cząsteczkowej barwników na stopień separacji SDS. Najlepiej było to widoczne w przypadku membrany celulozowej o granicznej rozdzielczości 10 kDa przy ciśnieniu 0,1 MPa, której skuteczność wzrastała się wraz ze zwiększającą się masą cząsteczkową barwnika. Po dodaniu polielektrolitu w większości przypadków zaobserwowano najwyższy wzrost współczynnika retencji SDS, gdy w roztworze był obecny barwnik – czerń bezpośrednia (o największej masie cząsteczkowej). W układzie z membraną celulozową C10 stopień retencji osiągnął wówczas ponad 80% (przy ciśnieniu 0,2 MPa).

Uzyskane efekty separacji anionowej substancji powierzchniowo czynnej (SDS) w obecności kationowego polielektrolitu były gorsze od spodziewanych, co było prawdopodobnie związane z niedostatecznym rozwinięciem łańcucha polimeru i – w konsekwencji – utrudnionym dostępem cząsteczek SDS do aktywnych miejsc polielektrolitu. Możliwa jest zmiana konfiguracji liniowej polimeru na bardziej kulistą w wyniku oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy anionową cząsteczką SDS i kationową makrocząsteczką polielektrolitu [13].

#### Wnioski

♦ Obecność kationowego polielektrolitu, jako substancji kompleksującej, przyczynia się do polepszenia właściwości separacyjnych membran ultrafiltracyjnych w stosunku do anionowych barwników organicznych i anionowej substancji powierzchniowo czynnej (SDS).

♦ Obecność kationowego polielektrolitu w roztworze zawierającym anionowe barwniki organiczne i/lub anionową substancję powierzchniowo czynną powoduje zmniejszenie wydajności membran ultrafiltracyjnych. Przyczyną tego zjawiska jest blokowanie struktury membran przez makrocząsteczkowe kompleksy typu polielektrolit–barwnik (SDS).

*Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego MEiN (KBN) nr 3 T09D 025 26.*

## LITERATURA

1. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, K. MAJEWSKA-NOWAK: Ultrafiltracyjne oczyszczanie ścieków włókienniczych. Barwniki, Środki Pomocnicze, 1997, nr 1, ss. 41–48.
2. S. CHAKRABORTY, M.K. PURKAIT, S. DASGUPTA, S. DE, J.K. BASU: Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD. Separation and Purification Technology, 2003, 31, pp. 141–151.
3. B. VAN DER BRUGGEN, B. DAEMS, D. WILMS, C. VANDE-CASTEELE: Mechanism of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from textile industry. Separation and Purification Technology, 2000, 22–23, pp. 519–528.
4. C. ALLÈGRE, P. MOULIN, M. MAISSEU, F. CHARBIT: Savings and re-use of salts and water present in dye house effluents. Desalination, 2004, 162, pp. 13–22.
5. T.H. KIM, CH. PARK, S. KIM: Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration. Journal of Cleaner Production, 2005, 13, pp. 779–786.
6. S. JUDD, B. JEFFERSON [Eds.]: Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use. Elsevier, Oxford 2003, pp. 250–253.
7. C. TANG, V. CHEN: Nanofiltration of textile wastewater for water reuse. Desalination, 2002, 143, pp. 11–20.
8. G. PETZOLD, S. SCHWARZ: Dye removal from solutions and sludges using polyelectrolytes and polyelectrolyte complexes. Separation and Purification Technology, 2006, 51, pp. 318–324.
9. R.J. ZEMAITAITIENE, E. ZLIOBAITE, R. KLIMAVICIUTE, S. ZEMAITAITIS: The role of anionic substances in removal of textile dyes from solutions using cationic flocculant. Colloid Surface A, 2003, 214, pp. 37–47.
10. K. MAJEWSKA-NOWAK: Usuwanie barwników organicznych z roztworów wodnych w procesie ultrafiltracji w obecności anionowej substancji powierzchniowo czynnej. Ochrona Środowiska, 2006, nr 3, ss. 15–24.
11. K. MAJEWSKA-NOWAK, I. KOWALSKA, M. KABSCH-KORBUTOWICZ: Ultrafiltration of SDS solutions using polymeric membranes. Conf. proc. Desalination and the Environment, Santa Margherita 2005.
12. VCCLAB. Virtual Computational Chemistry Laboratory, 2005. <http://www.vcclab.org>.
13. J.A. BIEKUTROW, S. KUDAJBIERGIENOW, R.E. CHAMZAMULINA: Polimery kationowe. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1991.

**Majewska-Nowak, K. The Use of Polyelectrolytes in Ultrafiltration of Dye and Surfactant Solutions. Ochrona Środowiska 2006, Vol. 28, No. 4, pp. 3–10.**

**Abstract:** The effect of a cationic polyelectrolyte on the efficiency of dye and surfactant solution treatment by ultrafiltration was assessed. Flat UF membranes made of regenerated cellulose and polyethersulfone characterized by different *cut-off* values (5, 10, and 30 kDa) were used in the experiments. The UF process involved a pressure of 0.1 and 0.2 MPa. Permeation measurements were carried out with aqueous solutions of different anionic dyes (Methyl Orange, Indigo Carmine, Amido Black, and Direct Black) and dye solutions containing an anionic surfactant, sodium dodecyl sulphate (SDS), and/or a cationic polyelectrolyte, Magnofloc LT 22S. Dye and surfactant concentration in the experimental solutions amounted to 100 g/m<sup>3</sup>,

whereas polyelectrolyte concentration was equal to 0.5 g/m<sup>3</sup>. It was found that when a cationic polyelectrolyte was present in the dye solutions or in the aqueous mixtures of an anionic dye and an anionic surfactant, this was concomitant with a decrease in membrane permeability and an increase in dye and surfactant retention (especially for polyethersulfone membranes). The observed effects can be attributed to the formation of intermolecular complexes of polycations with dye and surfactant particles. These polyelectrolyte complexes can cause membrane fouling, which is more pronounced for membranes of higher *cut-off* values and moderate hydrophilicity.

**Keywords:** Ultrafiltration, dye, Methyl Orange, Indigo Carmine, Amido Black, Direct Black, surfactant, sodium dodecyl sulfate, cationic polyelectrolyte.