

Jakub RAJEWSKI, Mariusz ZALEWSKI, Paweł GIERYCZ

e-mail: j.rajewski@ichip.pw.edu.pl

Zakład Procesów Rozdzielania, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Modelowy opis separacji jonów Cr(III) z mieszaniny Cr(III)/Cr(VI) w układzie z ciekłą membraną immobilizowaną (SLM)

Wstęp

Chrom w środowisku wodnym występuje głównie na dwóch stopniach utlenienia: +3 i +6. Odmiany te mają różny wpływ na środowisko oraz zdrowie człowieka. Trójwartościowy chrom jest uważany za podstawowy składnik pokarmowy. Natomiast Cr(VI) został uznany przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakim, za związek nowotwórczy i mutageny [Djane i in., 1999; Yousefi i Shemirani, 2013]. Różnice w aktywności chemicznej, biochemicznej i środowiskowej różnych form chromu stały się powodem do podjęcia badań dotyczących separacji Cr(VI) od Cr(III) w celu umożliwienia regeneracji strumieni odpadowych między innymi z przemysłu metalurgicznego i garbarskiego.

Wyniki dotychczasowych badań autorów niniejszej pracy [Religa i in., 2011; 2014] dowodzą, iż bezpośrednią i skuteczną metodą separacji jonów Cr(III) z mieszaniny Cr(III)/Cr(VI) jest ich rozdział w układzie z ciekłą membraną immobilizowaną (SLM). Membrana, w której jako przenośnik jonów Cr(III) użyto kwasu di(2-etyloheksylo) fosforowy (D2EHPA) stanowi selektywną barierę dla jonów Cr(VI). Taki układ z SLM może również znaleźć zastosowanie do przygotowywania próbek analitycznych w celu oznaczenia w nich różnych form chromu.

Ze względu na potencjalną możliwość zastosowania w różnych obszarach technologicznych, opis procesu separacji mieszaniny Cr(III)/Cr(VI) w układzie SLM wymaga zastosowania odpowiedniego modelu matematycznego.

W zależności od typu użytego przenośnika oraz różnych mechanizmów transportu substancji w membranach ciekłych spotyka się w literaturze, różne modele matematyczne [Ata i Colak, 2005; Ochromowicz i Apostoluk, 2010; Biswas i in., 2012]. W układzie badanym przez autorów niniejszej pracy, gdzie jako selektywny przenośnik jonów Cr(III) użyto D2EHPA, dominującym mechanizmem transportu jest mechanizm zbliżony do mechanizmu przeskokowego, który został zaproponowany i opisany przez Cusslera i in. [1989] oraz potwierdzony przez innych badaczy [Kalachev i Kardivarenko, 1992; Yahaya in., 2000; Ata i Colak, 2005]. Mechanizm ten stanowi odmianę sprzężonego transportu przenośnikowego [Rajewski i in., 2014]. Zgodnie z tymi obserwacjami w układzie z SLM efekt końcowy procesu uzależniony jest od przebiegu kolejnych etapów, a w szczególności od nagromadzenia substancji pośrednich w membranie. Jest to typowa cecha reakcji następczych nieodwracalnych [Klimiuk i in., 1995].

W niniejszej pracy zaproponowano zatem model oparty na następczych reakcjach kinetycznych pierwszego rzędu do opisu zależności zmiany stężenia jonów Cr(III) w czasie w procesie separacji tych jonów z mieszaniny Cr(III)/Cr(VI).

Badania doświadczalne

Aparatura i materiały

W badaniach wykorzystano układ opisany w pracy [Religa i in., 2014] składający się z dwukomorowego reaktora cylindrycznego przedzielonego immobilizowaną membraną ciekłą. Roztwór zasilający (Z) stanowiła mieszanina wodnego roztworu chlorku chromu ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) o stężeniu $0,002 \text{ mol/dm}^3$ Cr(III) i dichromianu potasu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PS PARK) o stężeniu początkowym $0,001 \text{ mol/dm}^3$ Cr(VI). Są to najefektywniejsze stężenia dla badanego układu wytypowane na podstawie poprzednich prac [Łobodzin i in., 2013; Religa i in., 2014]. Początkowe pH fazy zasilającej wynosiło 4. Fazą odbierającą (O) był wodny roztwór kwasu siarkowego (96%

H_2SO_4 , Lach-Ner) o stężeniu 4 mol/dm^3 . Objętość obu roztworów wynosiła $0,00013 \text{ m}^3$.

Membranę stanowiła folia polimerowa PTFE (Sartorius) o wielkości porów $0,45 \mu\text{m}$, nasączana przez 24 h organiczną mieszaniną nafty (nafta oświetleniowa, Dragon), o-ksylenu (Fluka) i przenośnika. Powierzchnia aktywna membrany wynosiła $0,00152 \text{ m}^2$. Proces prowadzono równolegle w dwóch układach. Jako przenośnika użyto kwasu di(2-etyloheksylo) fosforowego (D2EHPA, Merck) o stężeniu $0,45 \text{ mol/dm}^3$.

Metodyka

Podczas prowadzenia badań układ był termostatowany ($T = 25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$). Do mieszania roztworów w obu komorach wykorzystano mieszadła mechaniczne. Proces prowadzono bez mieszania oraz przy prędkości mieszania wynoszącej: 300, 600, 1200, 1700 obr/min. Próbki pobierano z fazy zasilającej i odbierającej w określonych odstępach czasowych.

Oznaczenia stężenia Cr(III) i Cr(VI) dokonano metodą spektrofotometryczną z 1,5-difenylokarbazydem, przy długości fali $\lambda = 540 \text{ nm}$, wg normy PN-77/C-04604. Każdy pomiar powtarzano trzykrotnie. Odchylenie standardowe wartości mierzonej wyznaczone metodami statystycznymi wynosiło $\pm 0,0003$. Oznaczenie absorbancji wykonywano na spektrofotometrze (NANOCOLOR UV/VIS).

Modelowy opis przebiegu procesu

Na podstawie przebiegu zmian stężenia chromu(III) w czasie w badanym układzie z SLM założono, że transport jonów Cr(III) w membranie przebiega zgodnie z następczą reakcją kinetyczną pierwszego rzędu, która w najprostszym przypadku może być zapisana zgodnie ze schematem



gdzie:

Z, M, O – forma transportowana odpowiednio w fazie zasilającej, membranowej i odbierającej.

k_z, k_o – współczynniki wnikania jonów do membrany i z membrany.

Używając stężeń zredukowanych transportowanej substancji:

$$R_Z = \frac{C_Z}{C_P}, R_M = \frac{C_M}{C_P}, R_O = \frac{C_O}{C_P} \quad (2)$$

Szybkość procesu w warunkach niestacjonarnych, zakładając, że reakcje są pierwszego rzędu, można opisać następującymi równaniami kinetycznymi:

$$\frac{dR_Z}{dt} = -k_Z R_Z \quad (3)$$

$$\frac{dR_M}{dt} = k_Z R_Z - k_O R_O \quad (4)$$

$$\frac{dR_O}{dt} = -k_O R_O \quad (5)$$

Korzystając z bilansu materiałowego:

$$R_Z + R_M + R_O = I \quad (6)$$

Po scałkowaniu układu powyższych równań przy warunkach początkowych: $t = 0, C_Z = C_P, C_M = 0, C_O = 0$, otrzymuje się:

$$R_z = \exp(-k_z t) \quad (7)$$

$$R_M = \frac{k_z}{k_o - k_z} [\exp(-k_z t) - \exp(-k_o t)] \quad (8)$$

$$R_o = 1 - \frac{1}{k_o - k_z} [k_o \exp(-k_z t) - k_z \exp(-k_o t)] \quad (9)$$

Rozwiązanie powyższego modelowego układu równań pozwala wyznaczyć wartości współczynników wnikania k_z i k_o . Charakter równań wskazuje, że zmiana stężenia substancji przenoszonej w fazie zasilającej w czasie będzie się zmieniać wykładniczo, zaś w fazie membranowej oraz odbierającej krzywe kinetyczne składają się z dwóch członów będących również funkcjami wykładniczymi.

Obserwując przebiegi zmian stężenia Cr(III) w czasie w separacji jonów Cr(III)/Cr(VI) w SLM zauważono, że przypominają one swoim charakterem przebiegi wynikające z zależności teoretycznych opisanych równaniami (7) - (9). Przyjęto zatem powyższy układ równań jako modelowy opis przebiegu procesu pertracji chromu(III) w badanym układzie.

W oparciu o algorytm napisany w programie *SCILAB*, wyznaczono wartość współczynnika wnikania (k_z) jonów Cr(III) do membrany. Na podstawie wartości współczynnika k_z , wyznaczono gęstość strumienia jonów wnikających do membrany:

$$J_z = \frac{V_z}{F_{Z/M}} k_z C_p \exp(-k_z t) \quad (10)$$

gdzie:

V_z – objętość fazy zasilającej, [m³]

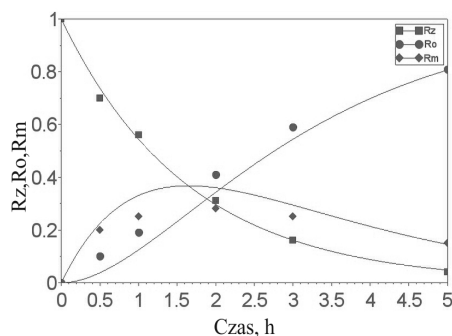
$F_{Z/M}$ – powierzchnia membrany, [m²]

C_p – początkowe stężenie jonów Cr(III), [mol/dm³]

t – czas [h]

Ocena modelu i dyskusja

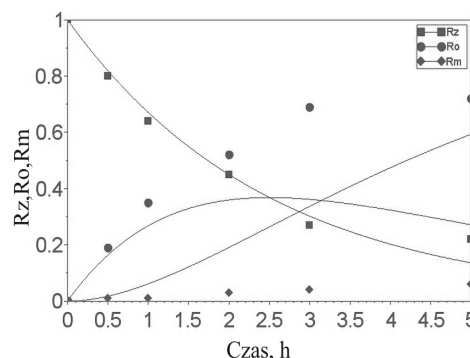
Porównanie wyników eksperymentalnych transportu jonów Cr(III) z teoretycznym przebiegiem procesu (Rys. 1) wskazuje na to, iż zaproponowany w pracy model poprawnie opisuje przebieg procesu transportu jonów Cr(III) w ciekłej membranie immobilizowanej z D2EHPA w roli przenośnika. Otrzymane rezultaty zgodne są z obserwacjami [Szpakowska i Nagy, 1991; León i Guzmán, 2008] i dodatkowo potwierdzają poprawność założeń opisanego w pracy Rajewskiego i in. [2014] mechanizmu transportu zbliżonego do mechanizmu *przeskokowego* w badanym układzie z SLM.



Rys. 1. Zmiany stężenia jonów Cr(III) w czasie w fazach: zasilającej (Rz), odbierającej (Ro) i membranowej (Rm). Prędkość mieszania 300 obr/min; początkowe stężenie $C_{Cr(III)} = 0,002$ mol/dm³; stężenie przenośnika w membranie $C_{D2EHPA} = 0,45$ mol/dm³.

Określenie wpływu obecności jonów Cr(VI) na przebieg procesu transportu jonów Cr(III) w SLM było Kolejnym etapem badań. Wyniki zaprezentowane na rys. 2 pokazują, iż obecność jonów Cr(VI) ma wpływ na transport jonów Cr(III) i obserwuje się zmianę w kinetyce procesu. Rezultaty poprzednich badań autorów niniejszej pracy [Religa i in., 2011; 2014] dowodzą, iż obecne w układzie jon

Cr(VI) powodują polaryzację membrany, a co za tym idzie obniżenie szybkości i wydajność procesu separacji. W wyniku zmian warunków elektrokinetycznych będących efektem sprzężonego transportu Cr(III) w układzie następuje przemieszczanie się ujemnych jonów obecnych w roztworze, w tym jonów Cr(VI), w kierunku membrany. Powstaje dyfuzyjna, jonowa warstwa utrudniająca dostęp jonów Cr(III) do powierzchni międzyfazowej faza zasilająca/membrana. Przedstawione wyniki (Rys. 2) wskazują na to, iż powstająca warstwa dyfuzyjna powoduje prawdopodobnie zmianę mechanizmu transportu jonów Cr(III), co skutkuje innym przebiegiem procesu niż zakładał zaproponowany model.



Rys. 2. Zmiany stężenia jonów Cr(III) w czasie w obecności jonów Cr(VI) w fazach: zasilającej (Rz), odbierającej (Ro) i membranowej (Rm). Prędkość mieszania 300obr/min; początkowe stężenie $C_{Cr(III)} = 0,002$ mol/dm³; początkowe stężenie $C_{Cr(VI)} = 0,001$ mol/dm³; stężenie przenośnika w membranie $C_{D2EHPA} = 0,45$ mol/dm³

W celu przeciwdziałania tworzeniu się warstwy polaryzacyjnej przy membranie, zaproponowano zwiększenie burzliwości przy jej powierzchni poprzez zwiększenie szybkości mieszania. Wyniki zaprezentowane na rys. 3a-3d dowodzą, iż zwiększenie burzliwości układu niweluje negatywny wpływ jonów Cr(VI) na kinetykę transportu jonów Cr(III), a tym samym na współczynnik wnikania jonów Cr(III) do membrany (Tab. 1).

Dzieje się tak dzięki zmniejszeniu grubości polaryzacyjnej warstwy dyfuzyjnej [Religa i in., 2014]. Przy prędkości 1200 obr/min układ osiąga stan równowagi dynamicznej, a dalsze zwiększanie prędkości obrotów mieszadła nie wpływa na kinetykę transportu Cr(III). Zatem dobranie odpowiednich parametrów procesowych powoduje, iż zaproponowany w pracy model opisany reakcją kinetyczną pierwszego rzędu poprawnie opisuje przebieg procesu separacji jonów Cr(III) z mieszaniny Cr(III)/Cr(VI).

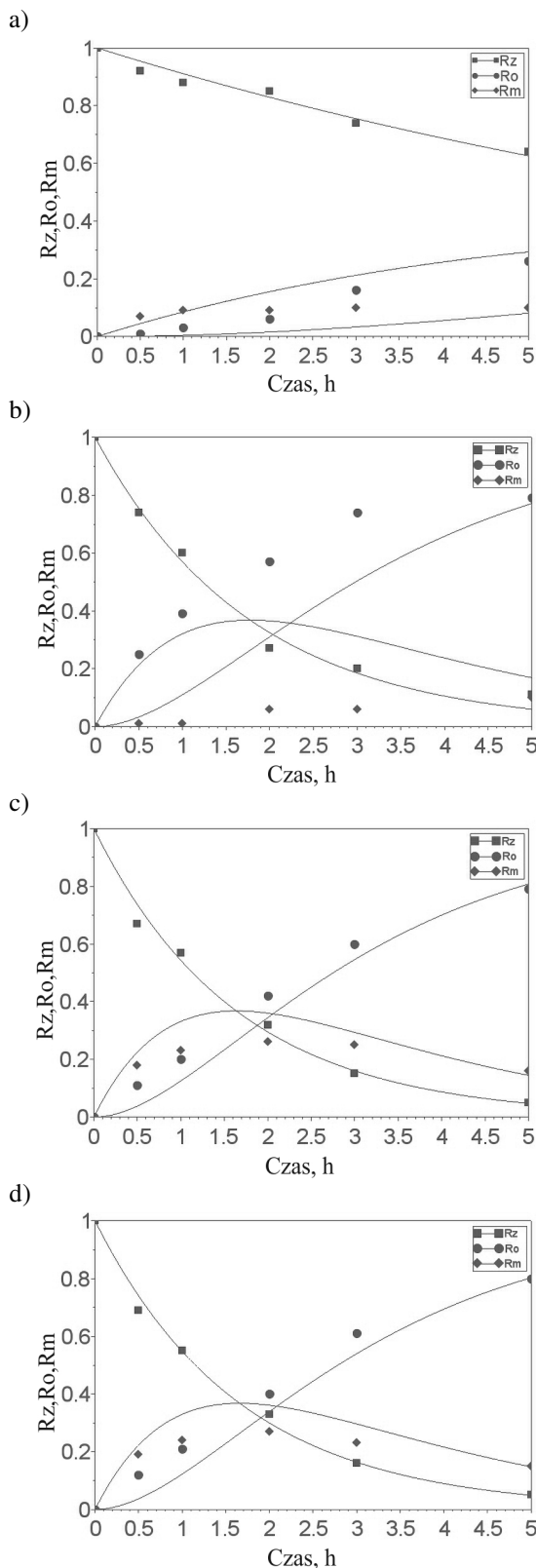
Ponadto z danych zaprezentowanych w tab. 1 oraz na rys. 4 wynika, iż zwiększanie szybkości mieszania fazy zasilającej osłabia negatywny wpływ obecności jonów Cr(VI) na stopień ekstrakcji Cr(III), co korzystnie wpływa na strumień oraz współczynnik wnikania jonów Cr(III) do membrany.

Tab. 1. Wartości policzonych współczynników wnikania (k_z) oraz strumieni jonów Cr(III) wnikających do membrany.

Faza zasilająca	Cr(III)/Cr(VI)					Cr(III)
Prędkość mieszania, [obr·min ⁻¹]	0	300	600	1200	1700	300
k_z	0,093	0,399	0,563	0,610	0,603	0,608
$J_z \cdot 10^{-3}$, [mol·m ⁻² ·s ⁻¹]	0,449	1,918	2,705	2,931	2,898	2,921

Podsumowanie i wnioski

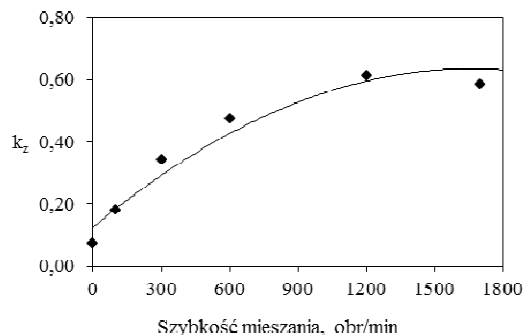
Zaproponowany w pracy model opisany reakcją kinetyczną pierwszego rzędu poprawnie opisuje przebieg procesu separacji jonów Cr(III) z mieszaniny Cr(III)/Cr(VI). Symulacja procesu powinna w konsekwencji umożliwić wybór najkorzystniejszych parametrów procesowych z punktu widzenia wymaganych kryteriów separacji.



Rys. 3. Zmiany stężenia jonów Cr(III) w czasie w obecności jonów Cr(VI) w fazach: zasilającej (Rz), odbierającej (Ro) i membranowej (Rm) przy różnych prędkościach mieszania [obr/min]: a) 0; b) 600; c) 1200; d) 1700. Początkowe stężenie $C_{Cr(III)}=0.002\text{mol/dm}^3$; początkowe stężenie $C_{Cr(VI)} = 0,001 \text{ mol/dm}^3$; stężenie przenośnika w membranie $C_{D2EHPA} = 0,45\text{mol/dm}^3$

Obecność jonów Cr(VI) powoduje zmianę kinetyki transportu jonów Cr(III). Zachodzi inny przebieg procesu niż zakładał zaproponowany model, co powodowane jest tworzeniem przez jony Cr(VI) warstwy dyfuzyjnej przy powierzchni membrany.

Zwiększenie burzliwości układu niweluje negatywny wpływ jonów



Rys. 4. Wpływ szybkości mieszania na współczynnik wnikania jonów Cr(III). Początkowe stężenie $C_{Cr(III)} = 0,002 \text{ mol/dm}^3$; początkowe stężenie $C_{Cr(VI)} = 0,001 \text{ mol/dm}^3$; stężenie przenośnika w membranie $C_{D2EHPA}=0,45\text{mol/dm}^3$

Cr(VI) na efektywność i kinetykę transportu jonów Cr(III). W efekcie uzyskano zadowalającą zgodność wyników eksperymentalnych z przebiegami modelowymi.

LITERATURA

- Ata O.N., Colak S., 2005. Modelling of zinc transport through a supported liquid membrane. *Hydrometallurgy*, **80**, 155-162. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.06.008
- Biswas, S., Pathak P.N., Roy S.B., 2012. Carrier facilitated transport of uranium across supported liquid membrane using dinonyl-phenyl phosphoric acid and its mixture with neutral donors. *Desalination*, **290**, 74-82. DOI: 10.1016/j.desal.2012.01.006
- Cussler E. L., Aris R., Brown A., 1989. On the limits of facilitated diffusion. *J. Membr. Sci.*, **43**, 146-149. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)85094-2
- Djane N., Ndung'u K., Johnsson C., Sartz H., 1999. Chromium speciation in natural waters using serially connected supported liquid membranes. *Talanta* **48**, 1121-1132. DOI: 10.1016/S0039-9140(98)00334-8
- Kalachev A.A., Kardivarenko L.M., 1992. Facilitated diffusion in immobilized liquid membranes: experimental verification of the "jumping" mechanism and percolation threshold in membrane transport. *J. Membr. Sci.*, **75**, 1-5. DOI:10.1016/0376-7388(92)80001-Z
- Klimiuk. E., Lossow K., Bulińska., 1995. Kinetyka reakcji i modelowanie reaktorów biochemicznych w procesach oczyszczania ścieków. ART., Olsztyn
- Leon G., Guzman M.A., 2008. Facilitated transport of copper through bulk liquid membranes containing different carriers: compared kinetic study. *Desalination*. **223**, 330-336. DOI: 10.1016/j.desal.2007.01.216
- Łobodzin P., Religa P., Rajewski J., 2013. Transport of Cr(III) through a supported liquid membranes. *Problemy Eksploatacji*, **2(89)**, 177-186
- Ochromowicz K., Apostoluk W., 2010. Modelling of carrier Mediatel transport of Cr(III) in the SLM system with D2EHPA. *Sep. Purif. Technol.*, **72**, 112-117. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.01.013
- Rajewski J., Religa P., Gierycz P., 2014. Struktura przenośnika jako czynnik determinujący mechanizm transportu chromu(III) w membranie ciekłej. *Inż. Ap. Chem.*, **54**, nr 3, 286- 287
- Religa P., Rajewski J., Gierycz P., Świetlik R., 2014. Supported liquid membrane system for Cr(III) separation from Cr(III)/Cr(VI) mixtures. *Water Sci. Technol.* **69**, 2476-2481. DOI: 10.2166/wst.2014.152
- Religa P., Rajewski J., Łobodzin P., Świetlik R., 2011. Rozdzielanie chromu (III/VI) w układzie z SLM. *Inż. Ap. Chem.*, **50**, nr 5, 92-94
- Szpakowska M, Nagy O'B., 1991. Membrane material effect on copper coupled transport through liquid membrane. *J. Membr. Sci.*, **64**, 129-143. DOI:10.1016/0376-7388(91)80084-J
- Yahaya G.O., Brisdon B.J., England R., Hamada E.Z., 2000. Analysis of carrier-mediated transport through supported liquid membranes using functionalized polyorganosiloxanes as integrated mobile/fix-site carrier systems. *J. Membr. Sci.*, **172**, 253-268. DOI:10.1016/S0376-7388(00)00335-5
- Yousefi S. M., Shemirani F., 2013. Selective and sensitive speciation analysis of Cr(VI) and Cr(III) in water samples by fiber optic-linear array detection spectrophotometry after ion pair based-surfactant assisted dispersive liquid-liquid microextraction. *J. Hazard. Mater.*, **254-255**, 134-140. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.025