

Paweł RELIGA<sup>1</sup>, Jakub RAJEWSKI<sup>2</sup>, Paulina ŁOBODZIN<sup>1</sup>, Ryszard ŚWIETLIK<sup>1</sup>

e-mail: p.religa@pr.radom.pl

<sup>1</sup> Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Politechnika Radomska, Radom<sup>2</sup> Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Rozdzielanie chromu (III/VI) w układzie z immobilizowaną membraną ciekłą (SLM)

### Wstęp

Toksyczność chromu zależna jest od stopnia utlenienia i jego form chemicznych. Głównymi, najczęściej występującymi są: mało toksyczne, rozpuszczalne w wodzie związki Cr(III) oraz szkodliwe dla biocezozy, mutagenne, kancerogenne i teratogenne dla człowieka związki Cr(VI). Różnice w aktywności chemicznej Cr(VI) stały się powodem do podjęcia badań w kierunku separacji Cr(VI) od Cr(III).

Najczęściej stosowanymi, tradycyjnymi sposobami separacji metali ciężkich są metody strącaniowe, wymiana jonowa i ekstrakcja [1, 2]. Wciąż jednak poszukuje się nowych, skuteczniejszych metod rozdziału.

W poszukiwaniu bezpośredniej metody separacji jonów Cr(III) od Cr(VI) zwrócono uwagę na możliwość zastosowania w tym celu membran ciekłych, głównie immobilizowanej membrany ciekłej – SLM. Membrany ciekłe, dzięki realizacji transportu przenośnikowego, należą obecnie do grupy najskuteczniejszych technik selektywnego wydzielenia metali z roztworów wodnych.

Celem pracy było zbadanie możliwości wydzielenia jonów Cr(III) z mieszaniny jonów Cr(VI) i Cr(III) w układzie z immobilizowaną membraną ciekłą. Jako przenośników jonów Cr(III) użyto D2EHPA oraz DNNSA.

### Część doświadczalna

W badaniach wykorzystano układ składający się z dwukomorowego reaktora cylindrycznego przedzielonego immobilizowaną membraną ciekłą. Roztworami zasilającymi (Z) były mieszaniny wodnego roztworu azotanu chromu ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , POCH) o stężeniu  $0,1 \text{ g/dm}^3$  Cr(III) i dichromianu potasu ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , PS PARK) o różnych stężeniach początkowych. Początkowe pH fazy zasilającej wynosiło 4. Fazą odbierającą (O) był wodny roztwór kwasu siarkowego (96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Lach-Ner) o stężeniu  $4 \text{ mol/dm}^3$ . Objętość obu roztworów wynosiła  $130 \text{ cm}^3$ .

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  $15,2 \text{ cm}^2$ . Proces prowadzono równolegle w dwóch układach. W pierwszym jako przenośnika użyto kwasu dinonyloaftalenosulfonowego (DNNSA, Aldrich) natomiast w drugim, kwasu di(2-etyloheksylo) fosforowego (D2EHPA, Merck).

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. Prędkość mieszania była stała i wynosiła 300 obr/min. Próbkę pobierano z fazy zasilającej i odbierającej w określonych odstępach czasowych.

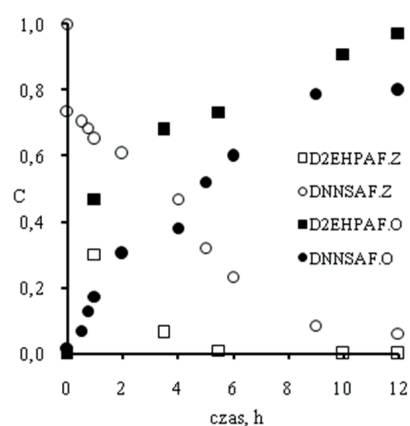
Oznaczenia stężenia Cr(III) i Cr(VI) dokonano metodą spektrofotometryczną z 1,5-difenylolokarbazydem, przy długości fali  $\lambda = 540 \text{ nm}$ , wg normy PN-77/C-04604

### Omówienie wyników

W oparciu o doświadczenia własne [3] dotyczące transportu Cr(III) przez immobilizowane membrany ciekłe ustalono, że dla danego stężenia początkowego chromu istnieje optymalne stężenie przenośnika w membranie ciekłej. Dla stężenia  $0,1 \text{ g/dm}^3$  Cr(III) optymalne stężenia przenośników D2EHPA i DNNSA wynoszą odpowiednio  $0,45 \text{ mol/dm}^3$  i  $0,21 \text{ mol/dm}^3$ .

Pierwszym etapem przeprowadzonych badań było porównanie kinetyki transportu jonów Cr(III) o początkowym stężeniu  $0,1 \text{ g/dm}^3$  przez membranę zawierającą optymalne stężenia przenośników. Otrzymane wyniki przedstawione na rys. 1 potwierdzają, że zarówno DNNSA, jak i D2EHPA wykazują wysoką zdolność do transportu jonów Cr(III), jednak to D2EHPA zapewnia szybszy transport.

Wolniejszy transport jonów Cr(III) w obecności przenośnika DNNSA, jak donosi M. G Buonomenna i wsp. [4], jest spowodowany two-



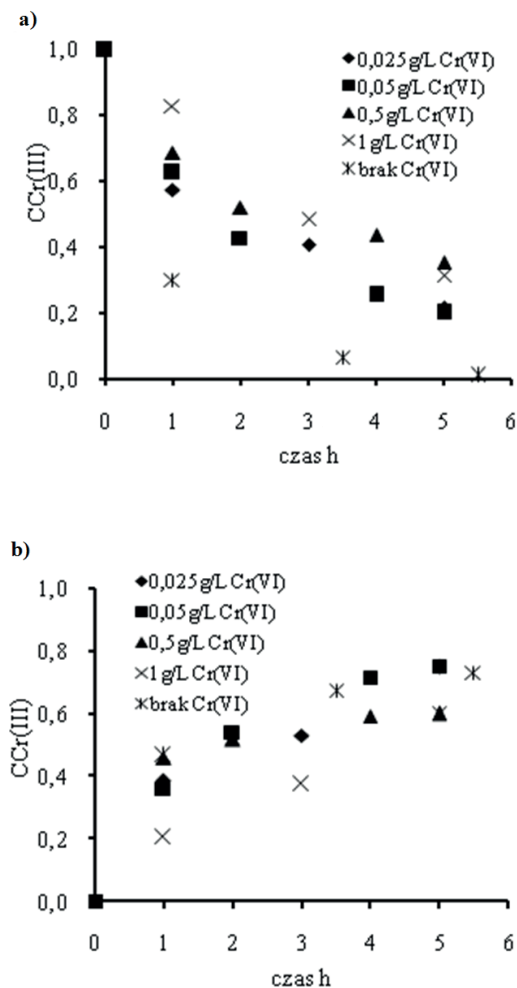
Rys. 1. Zmiany stężenia jonów Cr(III) w czasie w fazie zasilającej i odbierającej dla przenośników D2EHPA i DNNSA przy początkowym stężeniu  $C_{\text{Cr(III)}} = 0,1 \text{ g/L}$

zeniem się dużych kompleksów Cr(III) – przenośnik w fazie membranowej. Wpływa na to między innymi duży rozmiar i pierścieniowa budowa cząsteczki DNNSA.

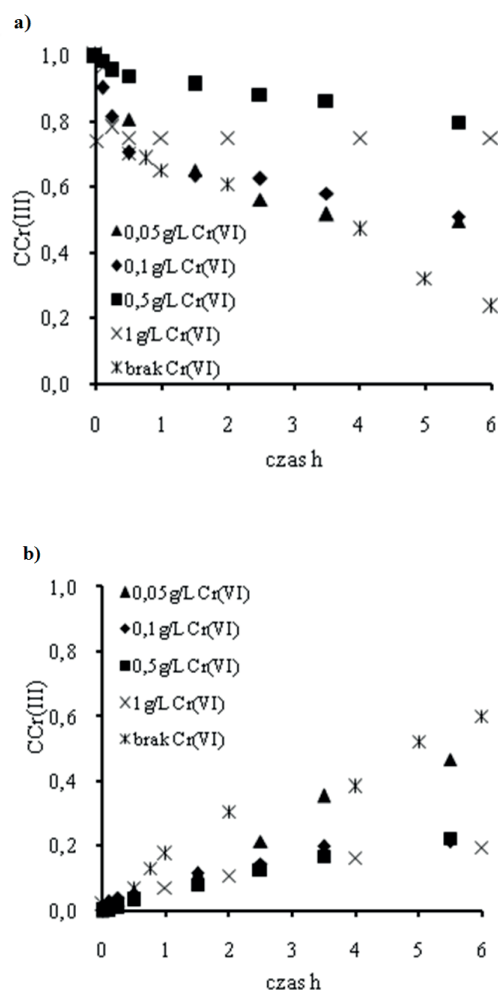
W następnej kolejności zbadano wpływ wybranych przenośników na transport konkurencyjny jonów Cr(III) i Cr(VI) w celu sprawdzenia możliwości ich separacji. Badania prowadzono przy stałym stężeniu początkowym Cr(III) i różnych stężeniach początkowych Cr(VI). Dla warunków procesu ( $\text{pH} \leq 4$ ) dominującą formą Cr(III) będzie  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  [5], natomiast Cr(VI) będzie występował jako  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  [6]. Według danych literaturowych [2] D2EHPA i DNNSA, jako przenośniki kationowe, nie wykazują właściwości kompleksujących w stosunku do jonów ujemnych. Uzyskane wyniki potwierdzają powyższe założenia – w żadnym z prowadzonych eksperymentów nie stwierdzono obecności Cr(VI) w fazie odbierającej. Zatem membrana zawierająca którykolwiek z użytych przenośników stanowi selektywną barierę dla jonów Cr(VI).

Wyniki zilustrowane na rys. 2 i 3 ukazują, że zarówno dla D2EHPA jak i DNNSA początkowe stężenie jonów Cr(VI) w fazie zasilającej ma istotny wpływ na transport Cr(III). Wzrost stężenia jonów Cr(VI) powoduje wyraźny spadek szybkości transportu jonów Cr(III) przez SLM.

W przypadku DNNSA i małych stężeń początkowych Cr(VI) obserwuje się spadek kinetyki ekstrakcji o około 20%. Jednak już przy stężeniach początkowych Cr(VI) powyżej  $0,5 \text{ g/dm}^3$  szybkość procesu spada nawet o 50%. Dla membrany z D2EHPA obserwowano znacznie mniejszy wpływ obecności Cr(VI) na analizowany proces. Nawet przy stosunkowo dużych stężeniach początkowych Cr(VI) szybkość eks-



Rys. 2. Wpływ stężenia jonów Cr(VI) w fazie zasilającej na stopień a) ekstrakcji, b) reekstrakcji jonów Cr(III);  $C_{Cr(III)} = 0,1 \text{ g/dm}^3$ ;  $C_{D2EHPA} = 0,45 \text{ mol/dm}^3$



Rys. 3. Wpływ stężenia jonów Cr(VI) w fazie zasilającej na stopień a) ekstrakcji, b) reekstrakcji jonów Cr(III);  $C_{Cr(III)} = 0,1 \text{ g/dm}^3$ ;  $C_{DNNSA} = 0,21 \text{ mol/dm}^3$

trakcji i reekstrakcji jonów Cr(III) tylko w niewielkim stopniu uległa zmniejszeniu.

Przyczyną obserwowanych zależności prawdopodobnie jest kumulacja jonów Cr(VI) w fazie zasilającej spowodowana nieprzepuszczalnością membrany względem tych jonów. W przypadku dużych stężeń jonów Cr(VI) powstaje pseudo-polaryzacyjna warstwa utrudniająca/blokująca dostęp jonów Cr(III) do powierzchni międzyfazowej fazy zasilającej/membrana. Silnie utleniające jony Cr(VI) mogą powodować także częściową dezaktywację przenośnika w membranie.

Ponadto obserwowany w trakcie procesu spadek  $pH$  obniża stopień zhydrolizowania jonów [5], co negatywnie wpływa na szybkość ekstrakcji w badanym układzie ponieważ DNNSA preferuje silnie zhydrolizowane jony Cr(III) [3].

### Podsumowanie i wnioski

Membrana zawierająca w roli przenośników Cr(III) zarówno DNN-SA, jak i D2EHPA, stanowi selektywną barierę dla jonów Cr(VI). W warunkach prowadzonego procesu D2EHPA umożliwia szybszy transport jonów Cr(III) niż DNNSA. W przypadku separacji jonów Cr(III) i Cr(VI) zwiększenie stężenia początkowego jonów Cr(VI) obniża szybkość transportu jonów Cr(III).

Jest prawdopodobne, że jony Cr(VI) obecne w fazie zasilającej mogą tworzyć pseudo-polaryzacyjną warstwę przy powierzchni membrany,

k która ogranicza dostęp jonów Cr(III) do powierzchni międzyfazowej fazy zasilającej/membrana jak również to, że w warunkach silnie utleniającego środowiska  $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$  następuje częściowa dezaktywacja SLM.

W przypadku DNNSA zmniejszenie stopnia hydratacji Cr(III), spowodowane spadkiem  $pH$  fazy zasilającej dodatkowo obniża stopień ekstrakcji i reekstrakcji.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że dzięki zastosowaniu badanej membrany jest możliwe selektywne wydzielanie jonów Cr(III) z rozcieńczonych roztworów Cr(VI)/Cr(III).

### LITERATURA

- [1] R. A. Bartsch, J. D. Way: American Chemical Society, Symp. Series 642, 1, (1996).
- [2] S. Samarathunga, J. Nishimoto: Hydrometallurgy **89**, 207 (2007).
- [3] P. Religa, J. Rajewski, P. Gierycz: Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska 169, (2010).
- [4] M. G. Buonomenna, T. Oranges, R. Molinari, E. Drioli: Water Environment. Res. **78**, 69 (2006).
- [5] S. Kocaoba, G. Akcin: Talanta, **57**, 23 (2002).
- [6] R. Świątlik: Polish J. Environ. Studies, **7**, 257 (1998).

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2008–2010 przez MNiS:W (Projekt Nr N N208 022034).