



Joanna Kończyk

*Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail: j.konczyk@ajd.czest.pl*

ZASTOSOWANIE CIEKŁYCH MEMBRAN DO SELEKTYWNEGO USUWANIA JONÓW METALI CIĘŻKICH ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Streszczenie. W pracy omówiono procesy ekstrakcyjne oparte na ciekłych membranach, przyciągające dużą uwagę jako ekoprzyjazne techniki separacyjne, które mogłyby zastąpić obecnie stosowane technologie oczyszczania ścieków przemysłowych. Scharakteryzowano ciekłe membrany pod kątem ich budowy oraz możliwości zastosowań do selektywnego wydzielenia jonów metali ciężkich, takich jak ołów, kadm, chrom, miedź, nikiel czy cynk, z wodnych roztworów poprodukcyjnych, poświęcając szczególną uwagę polimerowym membranom inkluzyjnym jako pseudo-ciekłym membranom wykazującym najwyższą stabilność działania.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, ciekłe membrany, polimerowe membrany inkluzyjne, oczyszczanie ścieków.

APPLICATION OF LIQUID MEMBRANES FOR SELECTIVE HEAVY METALS REMOVAL FROM INDUSTRIAL WASTEWATERS

Abstract. In the present paper, liquid membrane processes as an eco-friendly separation techniques for industrial wastewaters treatment are characterized. Types and construction of liquid membranes, mechanism of liquid membranes transport and also possibilities of their application for selective recovery of heavy metal ions such lead, cadmium, chromium, copper, nickel and zinc from aqueous industrial solutions are described. Special attention to transport across polymer inclusion membranes as a pseudo-liquid membranes with the highest operation stability is paid.

Keywords: heavy metals, liquid membrane, polymer inclusion membrane, wastewater treatment.

Wprowadzenie

Wiele zakładów przemysłowych wraz ze ściekami odprowadza znaczne ilości niebezpiecznych substancji chemicznych, zagrażających zarówno środowisku naturalnemu, jak i zdrowiu człowieka. Aby zapobiec pogarszaniu się stanu wód, Unia Europejska uchwaliła w 2000 roku Ramową Dyrektywę Wodną [1], której celem jest ochrona i poprawa stanu śródlądowych wód europejskich (powierzchniowych i podziemnych) oraz ekosystemów lądowych zależnych od tych wód. Zamysłem twórców tego dokumentu jest osiągnięcia dobrego stanu ekologicznego wód m.in. poprzez eliminację lub ograniczenie emisji najbardziej niebezpiecznych substancji produkowanych przez przemysł, szczególnie tzw. „substancji priorytetowych” oraz substancji zanieczyszczających, do których zaliczane są m.in. metale ciężkie, takie jak ołów, kadm, chrom, miedź, nikiel czy cynk. Spożywanie, rozpuszczonych w wodzie, związków chemicznych tych metali powoduje ich kumulację w organizmie człowieka, co w następstwie prowadzi do wielu poważnych chorób, a nawet śmierci [2].

Oczyszczalnie ścieków znajdujące się w ciągach technologicznych zakładów przemysłowych opierają się na chemicznych i fizykochemicznych procesach usuwania metali ciężkich. Do najczęściej stosowanych metod należą: strącanie chemiczne, koagulacja-flokulacja, flotacja, wymiana jonowa, adsorpcja i biosorpcja, ekstrakcja rozpuszczalnikowa (ciecz-ciecz) oraz techniki membranowe takie, jak ultra- i nanofiltracja oraz odwrócona osmoza czy elektrodializa, jednak każda z tych metod obarczona jest pewnymi wadami z punktu widzenia technologii, ekonomii i ekologii [3, 4]. Pomimo wielu lat badań nad doborem optymalnych warunków efektywnego oczyszczania roztworów technologicznych z metali ciężkich, większość stosowanych metod nie pozwala na redukcję zawartości toksycznych metali do poziomu dopuszczalnego dla ścieków przemysłowych [5]. Przykładowe średnie dobowe stężenia metali ciężkich wprowadzane do kanalizacji wraz ze ściekami pogalwanicznymi zamieszczono w tabeli 1.

Tab. 1. Najwyższe dopuszczalne stężenia w oczyszczonych ściekach przemysłowych w Polsce (NDS) [5] oraz średnie dobowe stężenia wybranych metali ciężkich w ściekach pogalwanicznych (SDS) [6]

Metal	NDS [mg/dm ³]	SDS [mg/dm ³]
Ołów	1,0	1–5
Cynk	5,0	1–100
Kadm	0,4	1–20
Chrom(VI)	0,2	1–20
Chrom ogólny	1,0	1–100
Miedź	1,0	1–100
Nikiel	1,0	1–100

Membrany ciekłe

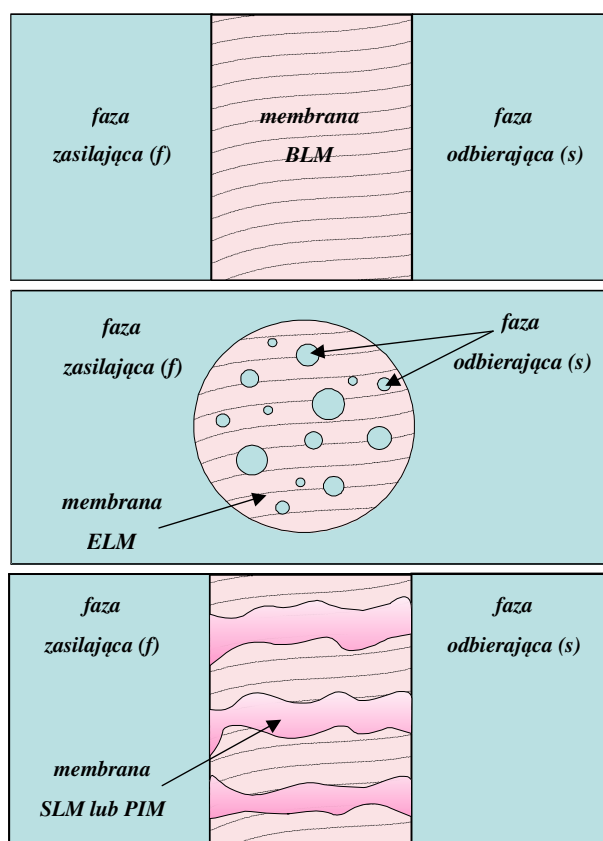
W ostatnich latach podjęto próby praktycznego wykorzystania transportu jonów przez ciekłe membrany (LM, z ang. *liquid membranes*) opartego na procesie pertrakcji, będącym połączeniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej z re-ekstrakcją w jednym etapie.

Ciekła membrana stanowi niemieszającą się z wodą fazę organiczną, rozdzielającą dwie inne fazy ciekłe – fazę zasilającą (donorową) i fazę odbierającą (akceptorową), które zwykle są roztworami wodnymi.

Ze względu na budowę, ciekłe membrany podzielono na:

- ciekłe membrany grubowarstwowe - BLM (ang. *Bulk Liquid Membrane*),
- ciekłe membrany emulsyjne - ELM (ang. *Emulsion Liquid Membrane*),
- ciekłe membrany podparte - SLM (ang. *Supported Liquid Membrane*),
- polimerowe membrany inkluzyjne - PIM (ang. *Polymer Inclusion Membrane*).

Układy z ciekłymi membranami zostały schematycznie przedstawione na rys. 1.



Rys. 1. Schematy układów z ciekłymi membranami typu BLM, ELM, SLM i PIM [7]

Znaczenie praktyczne mają jedynie układy membranowe ELM, SLM i PIM. Mała powierzchnia kontaktu membrany z sąsiadującymi fazami oraz grubość membrany wywołująca dużą retencję transportowanej substancji, a co za tym idzie mała szybkość transportu – uniemożliwiają zastosowanie BLM na skalę przemysłową. Jednak badania transportu substancji przez te membrany w skali laboratoryjnej, podobnie jak ekstrakcja rozpuszczalnikowa, mogą być pomocne w projektowaniu i doborze optymalnych warunków transportu przez ciekłe membrany innego typu.

1. Ciekłe membrany emulsyjne (ELM)

Wady membran grubowarstwowych zostały wyeliminowane w membranach emulsyjnych. Podstawą takiego układu membranowego jest podwójna emulsja typu woda/olej/woda, która powstaje poprzez emulgowanie fazy odbierającej w ciekłej fazie membranowej, a następnie dyspersję otrzymanej emulsji w fazie zasilającej. Dzięki dużej powierzchni i małej grubości ELM, osiągnięte strumienie transportowanych substancji na jednostkę objętości membrany są wyższe w porównaniu z BLM. Głównym problemem ELM jest brak ciągłości prowadzonego procesu, związany z koniecznością przerywania procesu po nasyceniu fazy odbierającej i rozbicia emulsji na dwie niemieszające się fazy poprzez jej ogrzanie, odwirowanie lub przyłożenie pola elektrycznego.

Ciekłe membrany emulsyjne zostały zastosowane po raz pierwszy na skalę przemysłową w 1986 roku w Lenzing AG w Austrii do usuwania jonów cynku ze ścieków przemysłu tekstylnego. Uruchomiona wówczas instalacja pracowała z wydajnością 75 m³/h, redukując selektywnie, przy użyciu kwasu pentynowego, stężenie cynku w ściekach z 500 do 3 ppm. Instalacje wykorzystujące ciekłe membrany typu ELM do usuwania cynku ze ścieków przemysłowych, ale o dużo większej wydajności (od 200 do 700 m³/h), uruchomiono również w Glanzstoff AG w Austrii, CFK Schwarza w Niemczech oraz AKZO Ede w Holandii [7].

2. Ciekłe membrany podparte (SLM)

Innym rodzajem ciekłych membran posiadających możliwości zastosowań komercyjnych są ciekłe membrany oparte, tzw. SLM, przedstawiane w literaturze także jako ciekłe membrany immobilizowane (ILM). Tego rodzaju membrany oparte są na stałej, porowatej (polimerowej lub ceramicznej) matrycy mającej za zadanie unieruchomienie w swoich porach fazy organicznej oraz rozdzielenie roztworów wodnych, czyli fazy zasilającej i odbierającej. Materiałem stanowiącym matrycę membran opartych są tworzywa sztuczne, takie jak polipropylen, teflon, poliamidy czy modyfikowana celuloza o grubość od 10 do 150 μm i wielkości porów od 0,01 do 1 μm.

W praktyce wykonuje się membrany oparte w postaci płaskich (FSSLM z ang. *Flat Sheet Supported Liquid Membranes*) lub zwijanych arkuszy (SWSLM, ang. *Spiral Wound Supported Liquid Membranes*) oraz włókien kapilarnych (HFSLM, ang. *Hollow Fiber Supported Liquid Membranes*). Zasadniczą zaletą SLM jest ich mała objętość przy jednocześnie dużej powierzchni, a co za tym idzie, bardzo mały (zwykle poniżej 0,001) stosunek objętości fazy organicznej do wodnej [8, 9].

Pierwsza technologia wykorzystująca membrany SLM została uruchomiona i opatentowana w 1997 roku przez firmę Commodore Separation Technologies Inc. do odzyskiwania chromu(VI) z wód zatoki Chesapeake [10]. Od tego czasu trwają intensywne badania nad zastosowaniem tego rodzaju membran do selektywnego wydzielania jonów metali ze ścieków przemysłowych. Jednak z punktu widzenia zastosowań komercyjnych, również membrany SLM obarczone są pewnymi wadami. Podstawowym problemem jest ich niska stabilność spowodowana głównie ubytkiem fazy organicznej wypełniającej pory membrany oraz stosunkowo długa droga dyfuzji tworzącego się kompleksu przenośnik-jon metalu przez membranę. Najlepszą, jak dotąd, stabilność uzyskano dla membrany typu HFSLM nasączonej roztworem LIX 54 w kerozynie zamontowanej w instalacji pilotowej do usuwania jonów miedzi. Tak przygotowana membrana o powierzchni 130 m² była stabilna ponad trzy miesiące i pozwoliła na redukcję stężenia miedzi zawartej w 200 litrach ścieków amoniakalnych ze 150 g/l do 50 mg/l w ciągu 55 godzin [11]. Rezultat ten wskazuje na możliwość zastosowania membran typu SLM do wydzielania jonów metali z wodnych roztworów poprodukcyjnych w skali przemysłowej w niedalekiej przyszłości.

3. Polimerowe membrany inkluzyjne (PIM)

W wyniku podjętych wysiłków nad udoskonaleniem SLM opracowano nowy typ ciekłych membran, nazywanych obecnie polimerowymi membranami inkluzyjnymi (PIM).

Po raz pierwszy polimerowe membrany inkluzyjne, jako tzw. SMP (ang. *Solvent Polymeric Membrane*), otrzymał w 1963 roku Bloch [12], wylewając roztwór polimeru i przenośnika na nośniku papierowym. Zastosowanie wzmocnienia papierowego zwiększało wprawdzie własności mechaniczne membrany, ale jednocześnie utrudniało dyfuzję substancji. Technikę Blocha udoskonalił 20 lat później Sugiura [13], wprowadzając do membrany dodatkowy składnik – plastyfikator zwiększający wytrzymałość mechaniczną folii polimerowej na tyle, aby nie było konieczności stosowania nośnika papierowego. Uzyskane w ten sposób membrany charakteryzują się znikomym ubytkiem przenośnika podczas procesu pertracji, użyciem niewielkich ilości często niebezpiecznych chemikaliów oraz elastycznością w doborze składu i grubości membrany. Po-

nadto dużo lepsza trwałość, stabilność i selektywność PIM w porównaniu z SLM spowodowały, że stały się one obiektem wielu badań. Wraz z rozwojem przemysłu, m.in. jądrowego i hydrometalurgicznego, nastąpił gwałtowny wzrost badań nad polimerowymi membranami inkluzyjnymi w aspekcie ich zastosowań do wydzielania, rozdzielania i zateżania jonów metali z poprodukcyjnych strumieni odpadowych. Membrany te efektywnie wykorzystywane są do odzyskiwania jonów metali zarówno *s*-, *p*-, *d*-, jak i *f*-elektronowych, jednak największym zainteresowaniem cieszą się układy membranowe typu PIM przeznaczone do wydzielania metali ciężkich [14, 15].

3.1. Budowa PIM

Membrany typu PIM formowane są na drodze fizycznej immobilizacji przenośnika w matrycy polimerowej poprzez odparowanie rozpuszczalnika z roztworu będącego mieszaniną polimeru, plastyfikatora i przenośnika.

Polimer odgrywa kluczową rolę w zapewnieniu mechanicznej wytrzymałości membrany typu PIM, a jego właściwości w znacznym stopniu wpływają na przepuszczalność i trwałość membran. Badania transportu jonów K^+ przez membrany inkluzyjne zbudowane na różnych polimerowych pochodnych celulozy wykazały, że wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego podstawionego do jednostek glikozydowych celulozy rośnie trwałość membrany (octan < propionian < maślan), a przepuszczalność badanych jonów przez membranę maleje [16]. W większości badań nad PIM stosowane są matryce polimerowe z polichlorku winylu (PCW) lub trójoctanu celulozy (CTA). CTA jest polimerem polarnym z grupami hydroksylowymi i acetylowymi zdolnymi do tworzenia wiązań wodorowych, podczas gdy polarne grupy funkcyjne C-Cl w PCW powodują oddziaływania niespecyficznych sił dyspersyjnych przeważających nad oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. W konsekwencji PCW jest polimerem amorficznym o małym stopniu krystaliczności, natomiast CTA jest wysoce krystaliczny.

Zadaniem plastyfikatora jest zwiększenie elastyczności i wytrzymałości mechanicznej matrycy polimerowej poprzez wnikanie między cząsteczki polimeru i redukowanie mocy sił międzycząsteczkowych, a w konsekwencji powiększanie odległości między cząsteczkami polimeru. Chociaż dostępnych jest na rynku wiele plastyfikatorów, jedynie kilka z nich było testowanych pod kątem zastosowań w PIM. Do najczęściej stosowanych należą eter *o*-nitrofenylooktylowy, eter *o*-nitrofenylopentylowy, adypinian dioktylu, ftalanu dioktylu oraz chlorek metylotrialkiloamoniowy (Aliquat 336) mogący pełnić rolę zarówno plastyfikatora, jak i przenośnika anionów [14, 15].

Duża gęstość ciekłej membrany oraz występujące w niej silne oddziaływania hydrofobowe uniemożliwiają transport substancji hydrofilowych (np. jonów metalu) przez membranę niezawierającą czynnika kompleksującego. Wprowa-

dzenie do fazy membranowej odpowiedniego związku chemicznego odgrywającego rolę przenośnika wywołuje transport jonów metali przez ciekłą membranę na podstawie mechanizmu transportu ułatwionego, nazywanego także przenośnikowym (ang. *facilitated transport*). Często takiemu transportowi towarzyszy transport innych jonów obecnych w fazach wodnych. W zależności od charakteru chemicznego zastosowanego przenośnika, podczas transportu kationów metalu z fazy zasilającej do odbierającej zachodzi *współtransport* anionów obecnych w fazie zasilającej lub *przeciwtransport* kationów obecnych w fazie odbierającej do fazy zasilającej, zgodnie z mechanizmami opisanymi w pracy [17].

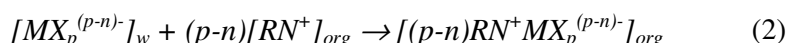
Przenośnikami jonów metali w transporcie przez polimerowe membrany inkluzyjne mogą być związki chemiczne charakteryzujące się dobrą rozpuszczalnością w ciekłej membranie, brakiem rozpuszczalności w roztworach wodnych oraz selektywnym i odwracalnym oddziaływaniem z przenoszonym składnikiem [18]. Zasadniczo przenośnikami są te same ligandy organiczne, które stosowane są w roli ekstrahentów w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Oprócz komercyjnie dostępnych ekstrahentów/przenośników jonów metali (tabela 2) coraz częściej do preparatyki ciekłych membran stosowane są nowo syntezowane związki chemiczne, w tym związki makrocykliczne (tabela 3), charakteryzujące się dużo wyższą selektywnością wobec wielu jonów metali, w porównaniu z klasycznymi przenośnikami.

Ze względu na właściwości chemiczne i charakter oddziaływań z jonami metali, można wyróżnić ekstrahenty/przenośniki:

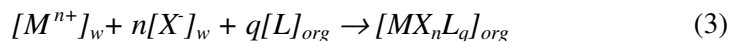
- **kwasowe** (HL) – posiadające zdolność wymiany protonu na jon metalu M^{n+} według reakcji:



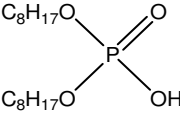
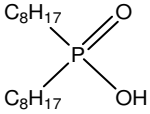
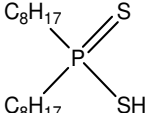
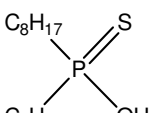
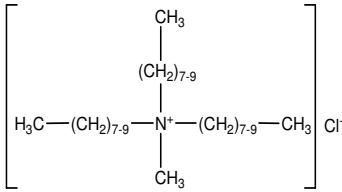
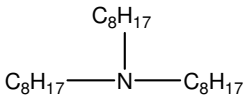
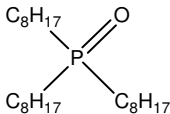
- **zasadowe** (RN^+) – ekstrahujące jony metalu według reakcji:



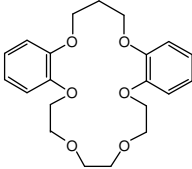
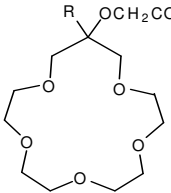
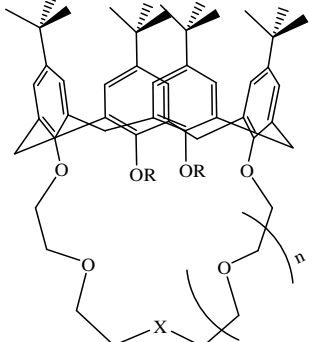
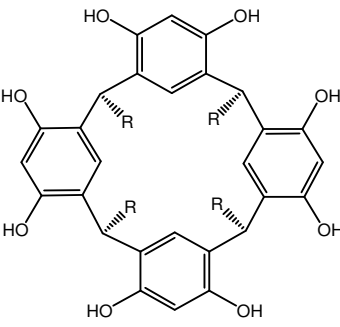
- **obojętne** (L) – posiadające zdolność tworzenia z jonami metalu obojętnego kompleksu w fazie organicznej poprzez zastąpienie cząsteczek wody w akwakompleksie metalu własnymi, bardziej liofilowymi cząsteczkami zgodnie z reakcją:



Tab. 2. Przykładowe przenośniki jonów metali ciężkich stosowane w transporcie przez PIM [19–26]

Nazwa	Struktura	Jon metalu
Kwasowe		
Kwas di(2-etylo-heksylo)-fosforowy (D2EHPA)		Pb(II), Zn(II) Cd(II), Cr(III) Cu(II), Ni(II)
Kwas di(2,4,4-trimetylo-pentylo)fosfinowy (CYANEX 272)		Pb(II), Zn(II) Cd(II), Cu(II) Ni(II), Cr(VI)
Kwas di(2,4,4-trimetylo-pentylo)diofosfinowy (CYANEX 301)		
Kwas di(2,4,4-trimetylo-pentylo)tiofosfinowy (CYANEX 302)		
Zasadowe		
Chlorek trialkilometyloamoniowy (ALIQAT 336)		Cr(III), Cd(II)
Tri-n-oktyloamina (TOA)		Zn(II), Cd(II)
Obojętne		
Tlenek trioktylofosfiny (TOPO)		Pb(II)

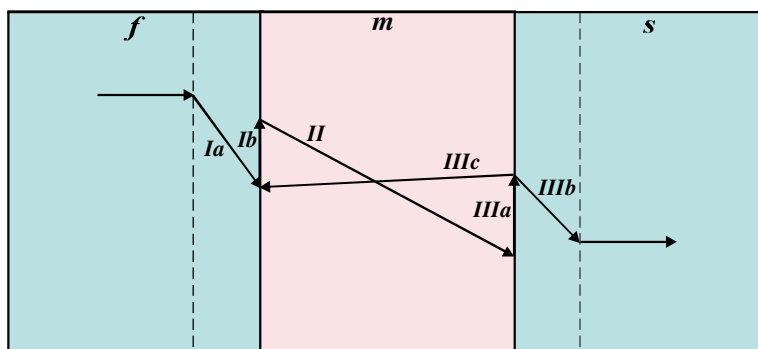
Tab. 3. Przykładowe makrocycliczne przenośniki jonów metali ciężkich stosowane w transporcie przez PIM [27–29]

Struktura	Jon metalu	
Etery koronowe i lariatowe		
	Pb(II), Zn(II), Cd(II)	
		R = H; C ₁₀ H ₂₁ ; Ph
Kaliskoronony		
	n = 2; X = O R = H; CH ₃ ; CH ₂ C(O)OH; CH ₂ C(O)OEt	Pb(II), Zn(II), Cd(II)
Rezorcynareny		
	R = C ₄ H ₉ , C ₅ H ₁₁ ; C ₈ H ₁₇	Pb(II), Zn(II), Cd(II)

3.2. Matematyczny opis transportu jonów metali przez PIM

Transport jonów z fazy zasilającej do fazy odbierającej przez ciekłą membranę opartą typu SLM jest procesem „reakcyjno-dyfuzyjnym”, przebiegającym w trzech głównych etapach w sposób następujący:

- I. jon metalu, po dyfuzji przez graniczną warstwę wodną (*Ia*), reaguje z przenośnikiem na granicy faza zasilająca/membrana, tworząc kompleks (*Ib*);
 - II. kompleks metal-przenośnik dyfunduje przez membranę w kierunku fazy odbierającej;
 - III. kompleks metal-przenośnik dysocjuje na granicy membrana/faza odbierająca (*IIIa*), po czym jon metalu jest uwalniany do fazy odbierającej (*IIIb*), a przenośnik dyfunduje przez membranę w kierunku fazy zasilającej (*IIIc*).
- Profil stężeniowy takiego transportu przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Profil stężeniowy jonów metali podczas transportu przez SLM i PIM [30]

Mechanizm transportu przez membrany typu PIM zasadniczo jest podobny do transportu przez SLM, jednak, ze względu na różnice w składzie i morfologii tych membran, mechanizmy dyfuzyjne wewnątrz fazy membranowej mogą być znacząco różne. W konsekwencji mechanizmy transportu przez SLM i PIM nie są identyczne, jednak matematyczne modele transportu przez SLM są bardzo użyteczne w poznaniu procesów zachodzących podczas transportu przez PIM.

Większość z opisanych dotychczas modeli transportu jonów metali przez PIM opartych jest na następujących założeniach [15]:

1. reakcje na granicy faz są bardzo szybkie i prowadzą do natychmiastowego ustalenia się równowagi chemicznej układu,
2. stężenie metalu w fazie membranowej jest pomijalne w porównaniu do stężenia przenośnika w tej fazie,
3. stężenie kompleksu metal-przenośnik na granicy membrana/faza odbierająca jest pomijalne w stosunku do jego stężenia na granicy faza zasilająca/membrana,

4. transport masy wewnątrz membrany jest wynikiem wyłącznie procesów dyfuzyjnych opisanych pierwszym prawem Ficka (dla warunków stacjonarnych $J = -D_m \frac{dc}{dx}$) przy liniowym gradiencie stężeń kompleksu metal-przenośnik,
 5. dyfuzja w warstwie wodnej na granicy faza zasilająca/membrana jest dużo szybsza niż dyfuzja kompleksu przez membranę, lub jest opisana liniowym gradientem stężeń,
 6. obydwie fazy wodne – zasilająca i odbierająca, są idealnie mieszane.
- Założenia te pozwalają na określenie zmian stężenia transportowanych jonów w fazie zasilającej w czasie transportu przez PIM za pomocą równania wprowadzonego przez Danesiego dla SLM [31]:

$$J = -\frac{V_f}{A} \frac{dc_t}{dt} \quad (4)$$

gdzie:

J – strumień jonów, mol/m²s,

V_f – objętość fazy zasilającej, m³,

A – efektywna powierzchnia membrany, m²,

c_t – stężenie transportowanego jonu w fazie zasilającej po czasie t , mol/m³,

t – czas transportu, s.

Jeżeli w czasie $t = 0$, c_t jest równe początkowemu stężeniu jonu w fazie zasilającej c_0 , strumień jonów (J) jest równy początkowemu strumieniowi jonów do membrany (J_0), który można interpretować jako liczba moli jonów sorbowanych przez 1 m² membrany w pierwszej sekundzie procesu.

Znając wartość strumieni początkowych jonów, z równania (5) można obliczyć współczynnik przepuszczalności jonów (P) umożliwiający określenie wydajności transportu przez ciekłe membrany oparte oraz porównanie szybkości usuwania jonów różnych metali z wieloskładnikowych roztworów wodnych:

$$P = \frac{J_0}{c_t} \quad (5)$$

Transport przez ciekłe membrany opisywany jest zwykle równaniem reakcji pierwszego rzędu, zatem matematyczny zapis jego kinetyki można przedstawić w postaci równania:

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -\frac{A}{V_f} \cdot P \cdot t \quad (6)$$

Zgodnie z pierwszym prawem Ficka, przy założeniu, że reekstrakcja jonów metalu do fazy odbierającej przebiega ilościowo, procesy dyfuzyjne zachodzące podczas transportu przez membrany PIM mogą być opisane równaniem:

$$J_m = \frac{c_{k,m/f} - c_{k,m/s}}{\Delta_m} \quad (7)$$

gdzie:

J_m – dyfuzyjny strumień jonów przez membranę, mol/m²s,

$c_{k,m/f}$, $c_{k,m/s}$ – stężenie kompleksu odpowiednio na granicy faza zasilająca/membrana i membrana/faza odbierająca, mol/m³,

Δ_m – opór dyfuzyjny membrany, s/m.

Przy założeniu, że $c_{k,m/f} \gg c_{k,m/s}$; $c_{k,m/f}$ jest w przybliżeniu równe stężeniu kompleksu w membranie, równanie 7 przyjmuje postać:

$$J_m = \frac{c_k}{\Delta_m} \quad (8)$$

w którym c_k oznacza stężenie początkowe kompleksu w membranie, mol/m³.

Zakładając, że $J_o = J_m$

$$\frac{c_k}{\Delta_m} = \frac{V_f}{A} \cdot \frac{c_0 - c_t}{t} \quad (9)$$

Znając opór dyfuzyjny membrany, możliwe jest obliczenie współczynników dyfuzji kompleksów jonów metali z przenośnikiem (D_m):

$$D_m = \frac{d_m}{\Delta_m} \quad (10)$$

gdzie:

D_m – współczynnik dyfuzji kompleksu w membranie, m²/s,

d_m – grubość membrany PIM, m.

Parametrem dostarczającym informacji czy proces transportu jest kontrolowany dyfuzją na granicy faza wodna/faza membrany czy też reakcją chemiczną jest energia aktywacji (E_a), którą można oszacować na podstawie temperaturowej zależności strumienia jonów, opisaną przez Eyringa równaniem:

$$\ln J_0 = \frac{-E_a}{RT} + B \quad (11)$$

gdzie:

R – stała gazowa równa 8,314 J/mol·K

T – temperatura układu, K

B – stała

Przyjęto, że wartość energii aktywacji niższa niż 20 kJ/mol wskazuje na transport dyfuzyjny, natomiast E_a wyższa od 42 kJ/mol informuje o transporcie kontrolowanym reakcją chemiczną. W przypadku gdy wartość energii aktywacji mieści się w przedziale 20 – 42 kJ/mol, szybkość transportu zależy zarówno od procesu dyfuzji, jak i reakcji chemicznej [32].

Ilościowo wydajność procesu transportu danego jonu metalu przez ciekłą membranę wyrażana jest procentem pertrakcji membranowej ($\%PR_m$) obliczanym z równania 12, w którym $\%E_m$ i $\%RE_m$ to odpowiednio wydajność ekstrakcji transportowanych jonów metalu do fazy membranowej (równanie 13) i wydajność reekstrakcji tych jonów do fazy odbierającej (równanie 14):

$$\%PR_m = \frac{\%E_m \cdot \%RE_m}{100\%} \quad (12)$$

$$\%E_m = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100\% \quad (13)$$

$$\%RE_m = \frac{V_s \cdot c_s}{V_f \cdot c_0} \cdot 100\% \quad (14)$$

gdzie:

V_s – objętość fazy odbierającej, m^3

c_s – stężenie transportowanego jonu metalu w fazie odbierającej, mol/m^3 .

Z kolei selektywność procesu transportu membranowego określana jest na podstawie wartości współczynnika separacji jonów (S_m) wyrażonego stosunkiem strumieni początkowych dwóch transportowanych jonów różnych metali M_1 i M_2 :

$$S_m = \frac{J_{a, M_1}}{J_{a, M_2}} \quad (15)$$

Podsumowanie

Proces ekstrakcji membranowej z użyciem ciekłych membran jest przyjazną środowisku metodą selektywnego wydzielania jonów metali ciężkich z rozcieńczonych roztworów wodnych. W porównaniu z ekstrakcją rozpuszczalnikową i membranami stałymi, ciekłe membrany, szczególnie polimerowe membrany inkluzyjne, są korzystniejsze ze względu na możliwość ich zaprojektowania w taki sposób, aby były wysoce selektywne wobec konkretnej substancji przy stosunkowo niskim zużyciu ekstrahenta/przenośnika. Ponadto dobór odpowiednich warunków transportu eliminuje konieczność stosowania wielu etapów procesu, jak to ma miejsce w przypadku ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Wyniki badań laboratoryj-

nych prowadzonych przez wielu naukowców wskazują na możliwość zastosowania ciekłych membran do obniżania zawartości jonów metali w ściekach przemysłowych do poziomu umożliwiającego wprowadzenie tych ścieków do kanalizacji. Ponadto wydzielone i rozdzielone w ten sposób jony metali mogą być zawrócone do ponownego użycia w procesie technologicznym, co nie generuje odpadów, jak w przypadku metody strącania chemicznego, i jest korzystne zarówno z ekologicznego, jak i ekonomicznego punktu widzenia.

Literatura

- [1] Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r.
- [2] Kabata-Pendias, H. Pendias, *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa 1999.
- [3] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92, 2011, 407-418, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- [4] Jacukowicz-Sobala, Współczesne metody usuwania chromu ze ścieków, *Przemysł Chemiczny*, 88/1, 2009, 51-60.
- [5] Rozporządzeniu Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r (Dz. U. Nr 136, poz. 964).
- [6] Najlepsze Dostępne Techniki (BAT). Wytyczne dla powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa 2009.
- [7] S. Kislik, Carrier-facilitated coupled transport through liquid membranes: General theoretical considerations and influencing parameters, w: *Liquid Membranes – Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, 2010, 17-71.
- [8] P. Dzygiel, P. P. Wiczorek, Supported Liquid Membranes and Their Modifications: Definition, Classification, Theory, Stability, Application and Perspectives, w: *Liquid Membranes – Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, 2010, 73-140.
- [9] P. K. Parhi, Supported liquid membrane. Principle and its practices: A short Review, *Journal of Chemistry*, 2013, DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/618236>.
- [10] U. S. Patent 6171563 z 9 stycznia 2001 roku, Commodore Separation Technologies, Inc., Supported liquid membranes process for chromium removal and recovery.
- [11] Q. Yang, N.M. Kocherginsky, Copper recovery and spent ammoniacal etchant regeneration based on hollow fiber supported liquid membrane

- technology: From bench-scale to pilot-scale tests, *Journal of Membrane Science*, 2006, 286, 301-309,
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.012>
- [12] R. Bloch, O. Kedem, D. Vofsi, Ion specific polymer membrane, *Nature*, 199, 1963, 802-803, DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/199802a0>
- [13] M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *Journal of Membrane Science*, 42, 1989, 47-55,
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82364-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82364-9)
- [14] L. D. Nghiem, P. Mornane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, 281, 2006, 7-41,
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.03.035>
- [15] M. Inês, G. S. Almeida, R. W. Cattrall, S.D. Kolev, Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, 415-416, 2012, 9-23,
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.006>
- [16] J. S. Gardner, J. O. Walker, J. D. Lamb, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, 229, 2004, 87-93,
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.017>
- [17] C. Kozłowski, J. Kończyk, Zastosowanie ciekłych membran zawierających kaliksareny do separacji jonów litowców i berylowców, w: *Membrany. Teoria i praktyka. Wykłady monograficzne i specjalistyczne. Zeszyt IV*, Toruń, 2014.
- [18] R. Wódzki, Reakcyjno-dyfuzyjne techniki rozdziału, w: *Membrany i membranowe techniki rozdziału*, red. A. Narębska, Wydawnictwo UMK, Toruń, 1997, 357-426.
- [19] W. Walkowiak, C. Kozłowski, Macrocyclic carriers for separation of metal ions in liquid membrane processes – a review, *Desalination*, 240, 2009, 186-197, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.12.041>
- [20] J. Kozłowska, C. A. Kozłowski, J. J. Kozioł, Transport of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as an ion carriers, *Separation and Purification Technology*, 57, 2007, 430-434,
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2006.04.011>
- [21] O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamora, Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers, *Journal of Membrane Science*, 310, 2008, 438-445,
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.11.015>

- [22] Tor, G. Arslan, H. Muslu, A. Celiktas, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA), *Journal of Membrane Science*, 329, 2009, 169-174, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.12.032>
- [23] O. Arous, F. S. Saoud, M. Amara, H. Kerdjoudj, Efficient facilitated transport of lead and cadmium across a plasticized triacetate membrane mediated by D2EHPA and TOPO, *Materials Sciences and Applications*, 2, 2011, 615-623, DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2011.26083>
- [24] J. Konczyk, C. Kozłowski, W. Walkowiak, Removal of chromium from acidic aqueous solutions by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336, *Desalination*, 263, 2010, 211-216, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.061>
- [25] N. Pont, V. Salvado, C. Fontas, Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, 318, 2008, 340-345, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.02.057>
- [26] C. A. Kozłowski, W. Walkowiak, Transport of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(pyridine) oxide and tri-n-octylamine, *Separation Science and Technology*, 39, 2004, 3127-3141, DOI: <http://dx.doi.org/10.1081/SS-200038322>
- [27] J. D. Lamb, A. Y. Nazarenko, Lead(II) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide, *Journal of Membrane Science*, 134, 1997, 255-259, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00115-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00115-4)
- [28] M. Ulewicz, Separacja jonów metali nieżelaznych w procesie transportu przez ciekłe membrany zawierające związki makrocykliczne, Seria: Monografie, 20, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2011.
- [29] N. Benosmane, S.M. Hamdi, M. Hamdi, B. Boutemour, Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes, *Separation and Purification Technology*, 65, 2009, 211-219, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.039>
- [30] D. De Agreda, I. Garcia-Diaz, F. A. López, F. J. Alguacil, Supported liquid membranes technologies in metals removal from liquid effluents, *Revista de Metalurgia*, 47, 2011, 146-168.
- [31] P.R. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Separation Science and Technology*, 19, 1984/1985, 857-894, DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/01496398408068598>
- [32] Z. Lazarova, L. Boyadzhiev, Kinetic aspects of copper(II) transport across liquid membrane containing LIX-860 as a carrier, *Journal of Membrane Science*, 78, 1993, 239, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)80003-G](http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388(93)80003-G)