

Paulina ŁOBODZIN\*, Jakub RAJEWSKI\*\*

## **TRANSPORT JONÓW Cr(III) W UKŁADZIE Z DWUPRZENOŚNIKOWĄ MEMBRANĄ CIEKŁĄ**

Przeprowadzono badania transportu jonów Cr(III) w układzie z dwuprzenośnikową immobilizowaną membraną ciekłą (SLM). Opracowano metodykę przygotowywania membrany ciekłej z dwoma przenośnikami. Do transportu jonów Cr(III) zastosowano mieszaninę przenośników Cyanex272 i D2EHPA. Stwierdzono, że efektywność procesu zależy od stosunku stężeń przenośników w fazie membranowej. Dodatek różnych ilości Cyanex272 do stałej ilości D2EHPA w membranie korzystnie wpływał na szybkość procesu. Lecz wydajność procesu dla tej mieszaniny nieznacznie obniżyła się. Znaczny wzrost szybkości wydzielania jonów Cr(III) zaobserwowano dla mieszaniny ze stałą ilością Cyanex272, a różnymi ilościami D2EHPA. Dodanie do membrany zawierającej 5% Cyanex272, 30% D2EHPA, pozwoliło na skrócenie czasu z 5 godzin (dla samego D2EHPA) do 1,5 godziny i umożliwiło usunięcie z roztworu ok. 98% jonów Cr(III).

### **1. WPROWADZENIE**

Jednym z głównych zanieczyszczeń chemicznych wód są metale ciężkie i ich związki. Mają one zdolność kumulowania się w osadach dennych i są toksyczne dla organizmów żywych. Jednym z metali ciężkich jest chrom. Może on przyjmować stopnie utleniania od -2 do +6, jednak w środowisku naturalnym najczęściej występuje na +3 i +6 stopniu utlenienia. Pomimo stosowania wielu metod usuwania jonów chromu ze ścieków wciąż poszukuje się metod skuteczniejszych. Metodą, na którą zwrócono uwagę stosunkowo niedawno, jest przenoszenie jonów przez membranę ciekłą, głównie immobilizowaną – SLM (ang.: supported liquid membrane). Membrany ciekłe, dzięki realizacji transportu przenośnikowego, należą do grupy najskutecz-

---

\* Instytut Technologii Eksploatacji Państwowy Instytut Badawczy w Radomiu, ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom

\*\* Politechnika Warszawska, ul. Waryńskiego 1, Warszawa

niejszych technik selektywnego wydzielania metali z roztworów wodnych. Do najbardziej popularnych typów przenośników jonów metali należą: etery koronowe, związki fosforoorganiczne, aminy pierwszo-, drugo-, trzeciorzędowe oraz czwartorzędowe sole amoniowe.

Pierwowzorem dla układów membran była ekstrakcja. Procesy ekstrakcji przebiegają szybko, jednak wymagają dużych objętości ekstrahenta. Wady tej nie mają membrany ciekłe. Badania transportu Cr(III) przez immobilizowaną membranę ciekłą (SLM) przeprowadził Molinari i wsp. [1]. Stwierdzono, że odpowiedni stosunek o-ksylenu i nafty umożliwi stabilną pracę membrany, a dodatek przenośnika jonów (w tym przypadku DNNSA) zapewni dobre warunki pertracji.

Ochromowicz K., Apostoluk W. [2] stwierdzili, że istnieje pewna wartość stężenia przenośnika w membranie, które warunkuje najwyższą wydajność transportu. Ponadto na jakość procesu ma wpływ również forma jonu metalu w roztworze. Rozwiązaniem problemu może być tworzenie układów wykorzystujących mieszaninę przenośników charakteryzujących się powinowactwem do różnych form tego samego metalu.

Do tej pory niewiele jest doniesień literaturowych [3, 4] odnośnie zastosowania mieszaniny przenośników w membranach ciekłych. Wyniki te wskazują jednoznacznie, że membrana zawierająca odpowiednio dobrane składniki - przenośniki - wykazuje znacznie lepsze właściwości transportujące niż membrana z jednym przenośnikiem. Można postawić więc tezę, że zastosowanie mieszaniny przenośników umożliwi zwiększenie szybkości, wydajności oraz selektywności transportu jonów chromu przez membranę ciekłą. Użycie membrany ciekłej z dwoma przenośnikami do separacji Cr(III) z roztworów wodnych może zwiększyć efektywność i selektywność procesu.

Celem niniejszej pracy było zbadanie właściwości transportowych immobilizowanej membrany ciekłej z dwoma przenośnikami w odniesieniu do jonów Cr(III). W pracy zbadano wpływ składu mieszaniny przenośników kwasu di(2-etyloheksylo) fosforowego (D2EHPA) i kwasu bis(2,4,4-trimetylopentylo) fosfinowego (Cyanex272) na efektywność transportu jonów Cr(III) w układzie z immobilizowaną membraną ciekłą (SLM).

## 2. METODYKA BADAWCZA

Na podstawie analizy danych literaturowych [1-3] do badań wytypowano przenośniki zdolne do transportu chromu przez SLM. We wcześniejszych badaniach [5] wyznaczono stężenia przenośników, przy których transport chromu zachodził z największą wydajnością. Kolejnym etapem było opracowanie metodyki wytwarzania dwuprzenośnikowej membrany ciekłej przy zachowaniu stałej ilości w membranie jednego z przenośników.

Badania przeprowadzone były za pomocą zestawu przedstawionego w pracach [5, 6]. Stanowisko badawcze składało się z dwukomorowego cylindrycznego naczynia. Objętość obu komór wynosiła  $130 \text{ cm}^3$ . Roztwory, zasilający o stężeniu  $0,1 \text{ g/dm}^3$  Cr(III) (wodny roztwór chlorku chromu  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) i odbierający ( $6 \text{ mol/dm}^3$  HCl) rozdzielala SLM o powierzchni  $15,2 \text{ cm}^2$ . Początkowe pH fazy zasilającej wynosiło 5. Podczas prowadzenia badań układ był termostatowany ( $T=25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ). Do mieszania roztworów wodnych wykorzystano mieszadła mechaniczne ( $1200 \text{ obr./min}$ ).

Membranę stanowiła polimerowa, mikroporowata folia PTFE (Sartorius) nasycona roztworem mieszaniny przenośników z o-ksylenem (Fluka) i naftą oświetleniową (Dragon). Stosunek nafty do o-ksyleny wynosił 1:2. Krążek z folii PTFE immobilizowano w fazie organicznej przez 24 h. Nadmiar fazy organicznej usuwano i gotową membranę umieszczano pomiędzy komorami naczynia.

W badaniach jako przenośników użyto D2EHPA (Aldrich) oraz Cyanex272 (Cytec), które wykazują dobre właściwości ekstrahujące względem jonów Cr(III) [7-9].

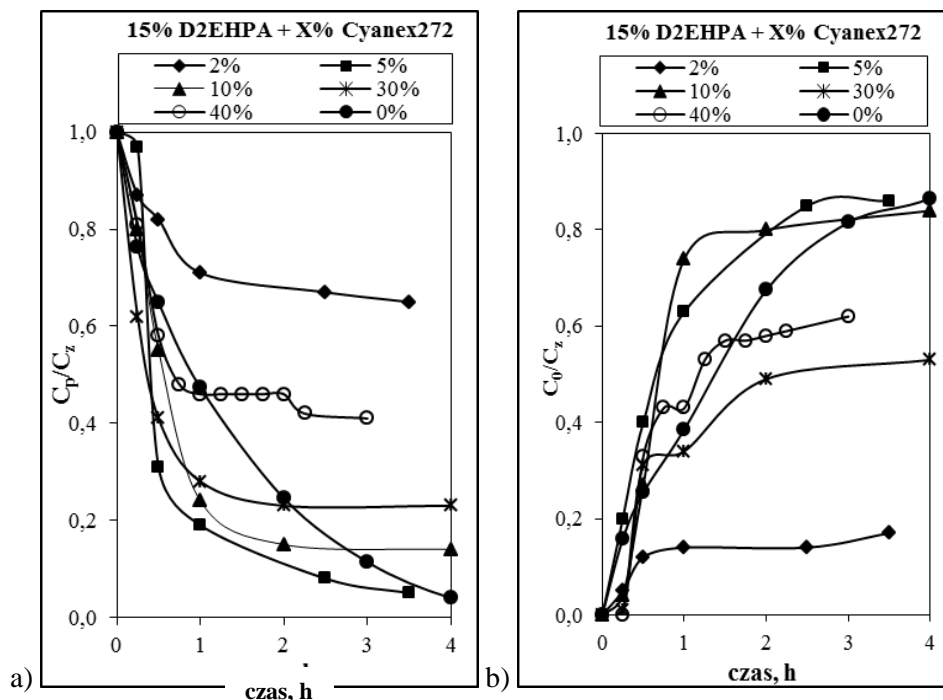
Z fazy zasilającej i odbierającej, w określonych odstępach czasowych, pobierano próbki do analizy o objętości  $2 \text{ cm}^3$ . Zawartość chromu oznaczono metodą spektrofotometryczną z 1,5-difenylokarbazydem przy długości fali  $\lambda=540 \text{ nm}$ , po wcześniejszej mineralizacji próbek, w sposób opisany w normie PN-77/C-04604.02. Wartości strumienia jonów Cr(III) ( $J_0$ ) oraz współczynnika wnikania ( $k$ ) wyznaczono w sposób opisany w pracy [10].

### 3. WYNIKI BADAŃ

W membranach ciekłych dla określonego stężenia substancji transportowanej istnieje najkorzystniejsze stężenie przenośnika w membranie, przy którym transport jonów jest najbardziej wydajny [2, 8, 11]. Dla początkowego stężenia jonów chromu równego  $0,1 \text{ g/dm}^3$  (takie stężenie chromu odnotowano w chromowym odcieku po garbowaniu skór) stężenie D2EHPA w membranie, dla którego stwierdzono największą wartość strumienia jonów Cr(III) ( $J_0=4,598 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2\text{s}^{-1}$ ) wynosi 15%. W pierwszym etapie badań określono wpływ dodatku różnych ilości Cyanex272 na transport jonów Cr(III) przy zachowaniu stałej ilości D2EHPA. Wyniki przedstawiono na rys. 2, a wyznaczone na ich podstawie wielkości współczynników wnikania i strumieni jonów Cr(III) zestawiono w tabeli 1.

Wprowadzenie do membrany zawierającej 15% D2EHPA także Cyanex272 znacznie zwiększa szybkość wnikania i uwalniania jonów chromu w porównaniu do membrany z samym D2EHPA [5]. Nie poprawia to jednak efektywności przenoszenia chromu przez membranę. Dodatkowo, zwiększanie ilości Cyanex272 w membranie (powyżej 5%) powodowało spowolnienie procesu, o czym świadczy mniejsza wartość

strumienia ( $J_0$ ) (tabela 1). Spowolnienie procesu mogło być spowodowane kumulowaniem się chromu w membranie [9].

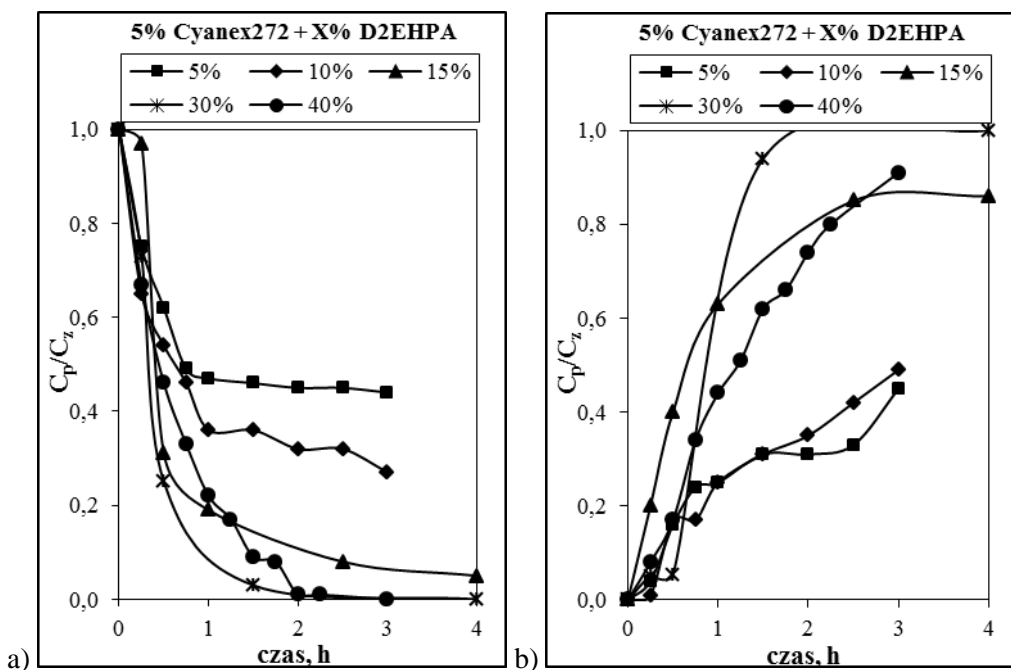


Rys. 1. Zmiana stężenia Cr(III) w czasie w fazie zasilającej (a) i odbierającej - 6M HCl (b) dla mieszaniny przenośników: 15% D2EHPA + X% Cyanex272. Początkowe stężenie  $C_{Cr(III)}=0,1 \text{ g/dm}^3$ ; początkowe pH fazy zasilającej 5

Tabela 1. Parametry kinetyczne transportu Cr(III) w układzie zawierającym membranę z mieszaniną dwóch przenośników: 15% D2EHPA + X% Cyanex272 oraz 5% Cyanex + X% D2EHPA. C – stężenie przenośnika w membranie [%]; k - współczynnik wnikania [1/h];  $J_0$  – strumień jonów Cr(III) [ $\times 10^{-5} \text{ mol/m}^2\text{s}$ ]

15% D2EHPA + X% Cyanex272					
C	2	5	10	30	40
k	1,515	0,846	0,409	0,350	0,359
$J_0$	0,848	5,761	2,787	2,384	2,446
5% Cyanex272 + X% D2EHPA					
C	5	10	15	30	40
k	0,296	0,445	0,846	2,409	1,587
$J_0$	2,014	3,028	5,761	16,402	10,804

Na podstawie wyników badań (rys. 1 i tabela 1) do dalszych analiz wybrano stężenie Cyanex272 równe 5%. Przy stałej zawartości Cyanex272 wprowadzano różne ilości D2EHPA. Analizując otrzymane wyniki (rys. 3) stwierdzono, że obecność dwóch przenośników w membranie: Cyanex272 stanowiący 5% objętości fazy membranowej i 30% D2EHPA, skraca czas procesu do ok. 1,5. godziny oraz zwiększa wydajność procesu do ok. 98-99%.



Rys. 2. Zmiana stężenia Cr(III) w czasie w fazie zasilającej (a) i odbierającej - 6M HCl (b) dla mieszaniny przenośników: 5% Cyanex272 + X% D2EHPA. Początkowe stężenie  $C_{Cr(III)} = 0,1 \text{ g/dm}^3$ ; początkowe pH fazy zasilającej 5

Na podstawie zmian stężenia chromu w czasie wyznaczono współczynniki wnikańia Cr(III) do membrany. Wartość strumienia jonów Cr(III) dla tej mieszaniny przenośników wzrosła trzykrotnie w porównaniu do samego D2EHPA (tabela 1). W tym przypadku obecność w membranie dwóch przenośników korzystnie wpływała na szybkość i wydajność transportu jonów chromu(III) w układzie z immobilizowaną membraną ciekłą SLM. Można to wyjaśnić tym, że wewnątrz membrany SLM cząsteczki D2EHPA będą ustawiać się w membranie warstwowo [12]. Odległości pomiędzy cząsteczkami przenośnika umożliwiają wykonywanie ruchów, dzięki którym D2EHPA przenosi transportowane jony. Drugi przenośnik, Cyanex272, będzie aktywny przy granicy membrany z fazą zasilającą. Z danych literaturowych [13] wynika, że

polarne części Cyanex272 skierowane są w kierunku fazy wodnej. Łańcuchy węglowodorowe zakotwiczone są w fazie organicznej. W związku z tym, cząsteczki Cyanex272 są aktywne na granicy faza wodna - faza organiczna i podczas ekstrakcji i tworzenia kompleksu z jonem metalu ta aktywność staje się mniejsza, obniża się napięcie powierzchniowe na granicy faz i kompleks dzięki temu przechodzi do fazy organicznej. Oznacza to, że w przypadku transportu dwuprzenośnikowego to Cyanex272 będzie wychwytywał i w większości wprowadzał jony chromu do membrany, gdzie w wyniku wytworzenia się przestrzennej molekuly z D2EHPA, będzie przekazywał jony metalu drugiemu przenośnikowi. D2EHPA, natomiast, odpowiedzialny będzie za transport wewnątrz membrany oraz w wyniku reekstrakcji będzie uwalniał cząsteczki transportowane do fazy odbierającej.

#### 4. WNIOSKI

Wprowadzenie do fazy membranowej drugiego przenośnika poprawia parametry transportowe procesu. Jednak istotny wpływ na usuwanie Cr(III) mają rodzaj i stężenia przenośników w fazie membranowej. Gdy przy stałym stężeniu D2EHPA wprowadzano różne ilości Cyanex272 zaobserwowano wzrost szybkości transportu jonów metalu. Jednak całkowite usunięcie chromu z roztworu nie było możliwe.

W przypadku membrany z 5% Cyanex272 i różnymi ilościami D2EHPA również zauważono wzrost szybkości procesu. Wraz ze wzrostem stężenia drugiego przenośnika wzrastał efekt synergistyczny przenośników w membranie. Zauważono wzrost efektywności przenoszenia jonów Cr(III), jednak do pewnego progowego stężenia drugiego przenośnika (30% D2EHPA), po przekroczeniu którego wydajność spadała. Wartość strumienia jonów Cr(III) uzyskana dla mieszaniny zawierającej 5% Cyanex272 i 30% D2EHPA była ok. trzykrotnie większa od strumienia uzyskanego dla samego D2EHPA, a usunięcie jonów Cr(III) z roztworu zasilającego wynosiło ok. 98%.

#### LITERATURA

- [1] MOLINARI R., DRIOLI E., PANTANO G., *Stability and effect of diluents in supported liquid membrane for Cr(III), Cr(VI) and Cd(II) recovery*, Separation Science and Technology, 1989, 24, 1015-1032.
- [2] OCHROMOWICZ K., APOSTOLUK W., *Modelling of carrier mediated transport of chromium(III) in the supported liquid membrane system with D2EHPA*, 2010, 72, 112-117.
- [3] SUJOY BISWAS, PATHAK P.N., ROY S.B., *Carrier facilitated transport of uranium across supported liquid membrane using dinonyl-phenyl phosphoric acid and its mixture with neutral donors*, Desalination, 2012, 290, 74-82.

- [4] WOJCIECHOWSKI K., KUCHARZEK M., BUFFLE M., *Mechanism of Cu(II) transport through permeation liquid membranes using azacrown ether and fatty acid as carrier*, Journal of Membrane Science, 2008, 314, 152-162.
- [5] ŁOBODZIN P., RELIGA P., RAJEWSKI J., *Transport of Cr(III) through a supported liquid membrane*, Problemy Eksploatacji, 2013, 2, 177-186.
- [6] RELIGA P., RAJEWSKI J., ŚWIETLIK R., ŁOBODZIN P., *Rozdzielanie chromu (III/VI) w układzie z immobilizowaną membraną cieklą*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 2011, 50, 5, 96-97.
- [7] KOTAŚ J., STASICKA Z., *Chromium occurrence in the environmental and methods of its speciation*, Environmental Pollution, 2000, 107, 263-283.
- [8] MUHAMMAD IDIRIS SALEH, FAZLUL BARI MD, BAHRUDDIN SAAD, *Solvent extraction of lanthanum(III) from acidic nitrate-acetate medium by Cyanex272 in toluene*, Hydrometallurgy, 2002, 63, 75-84.
- [9] BUONOMENNA M.G., ORANGES T., MOLINARI R., DRIOLI E., *Chromium(III) removal by supported liquid membranes a comparison among D2EHPA, DNNSA and novel extractant as carriers*, Water Environment Research, 2006, 78, 69-75.
- [10] GAWROŃSKI R., RELIGA P., *Transport mechanism of chromium(III) through the unmixed bulk liquid membrane containing dinonylnaphthalenesulfonic acid as a carrier*, Journal of Membrane Science, 2007, 89, 187-190.
- [11] SARANGI K., REDDY B.R., DAS R.P., *Extraction studies of Cobalt(II) and Nickel(II) from chloride solutions using Na-Cyanex272.: Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex272 and their mixtures*, Hydrometallurgy, 1999, 52, 252-265.
- [12] CUSSLER E.L., ARIS R., BHOWN A., *On the limits of facilitated diffusion*, Journal of Membrane Science, 1989, 43, 149-164.
- [13] BISWAS R.K., SINGHA H.P., *Purified Cyanex272: Its interfacial adsorption and extraction characteristics towards iron(III)*, Hydrometallurgy, 2006, 82, 63-74.

#### TRANSPORT OF CR(III) IONS THROUGH MIXCARRIER LIQUID MEMBRANE

Transport of Cr(III) ions by mixcarrier supported liquid membrane (SLM) was studied. A method for preparing liquid membrane with two carriers was developed. A mixture of D2EHPA and Cyanex272 was used as a carrier. It was observed that the effectiveness of the process depends on the concentration ratio of carriers in liquid phase. The addition of various amounts of Cyanex272 to a constant quantity of D2EHPA increases the speed of the process. However, the efficiency of the process for this mixture decreased slightly. A significant increase was observed for the mixture with fixed number of Cyanex272 and different amounts of D2EHPA. The addition of 30% of D2EHPA to 5% Cyanex272 allowed to shorten the time from 5 to 1.5 hours and to remove ~98% of Cr(III) ions.