

Beata KONOPCZYŃSKA, Katarzyna STASZAK, Krystyna PROCHASKA

e-mail: beata.konopczynska@doctorate.put.pan.pl

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Usuwanie jonów chromu(III) z roztworów wodnych techniką ultrafiltracji micelarnej (MEUF)

Wstęp

Związki chromu są powszechnie stosowane w przemyśle garbarskim oraz galwanotechnicznym [1]. Ścieki zawierające związki chromu na (III) i (VI) stopniu utlenienia, a także inne metale ciężkie, powstają głównie w garbarniach, w galwanizerniach, w procesach chromowania, chromianowania i trawienia różnych metali oraz w zakładach wytwarzających związki chromu [2, 3]. Według przybliżonych danych w Polsce średnia roczna ilość ścieków chromowych wymagających oczyszczenia wynosi ok. 5 mln m³. Głównym mankamentem klasycznego sposobu oczyszczania ścieków chromowych jest otrzymywanie objętościowego osadu wodorotlenku chromowego, który musi być dalej przerabiany. W przypadku rozcieńczonych ścieków chromowych efektywną metodą przerobu jest wymiana jonowa lub ekstrakcja rozpuszczalnikowa z udziałem selektywnego, hydrofobowego ekstrahenta.

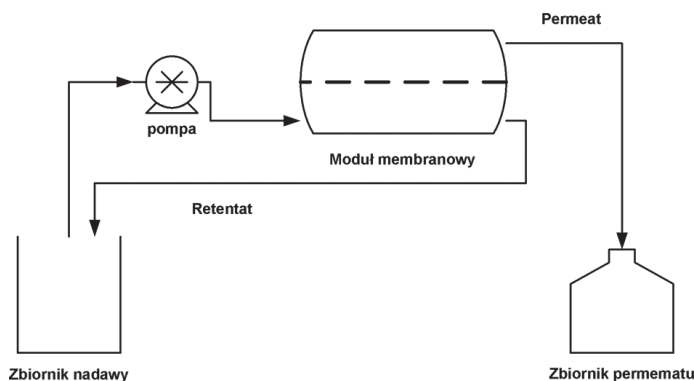
Jak pokazują liczne doniesienia literaturowe nową obiecującą metodą usuwania jonów metali z odpadowych roztworów wodnych jest ultrafiltracja micelarna MEUF (*Micellar Enhanced UltraFiltration*) [4, 5]. Jest to proces hybrydowy łączący klasyczną ultrafiltrację ze zdolnością związków powierzchniowo czynnych do solubilizacji wybranych składników z roztworów wodnych. W procesie tym wykorzystuje się zjawisko solubilizacji tj. zdolność przeprowadzania substancji hydrofobowych trudno rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych w wodzie, do roztworu surfaktanta o stężeniu przekraczającym krytyczne stężenie micelarne CMC (*Critical Micellar Concentration*), bądź też fakt oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy naładowaną micelą i separowanym jonem. Średnica micel jest zwykle większa od średnicy porów membrany ultrafiltracyjnej i w wyniku membranowej separacji micelnego roztworu micelle z solubilizatem pozostają w retentacie, natomiast permeat zawiera niezsolubilizowane cząsteczki separowanych związków bądź jonów oraz niewielkie ilości monomerycznych cząsteczek surfaktanta, zazwyczaj nie przekraczające stężeń CMC użytego związku powierzchniowo czynnego [6, 7].

O atrakcyjności metody MEUF stanowi przede wszystkim wyeliminowanie rozpuszczalnika organicznego z separowanego układu. Zastąpienie rozpuszczalnika węglowodorowego przez surfaktant jest korzystne ze względów ekologicznych pod warunkiem, że użyty związek powierzchniowo czynny wykazuje mniejszą toksyczność od rozpuszczalnika, przenika w niewielkim stopniu do oczyszczonego roztworu (permeatu), a przedostawszy się tam ulega neutralizacji, np. poprzez wytrącenie lub względnie szybką i pełną biodegradację, bez tworzenia toksycznych metabolitów.

W prezentowanej pracy przedstawiono fragment badań dotyczących możliwości zastosowania techniki micelarnej ultrafiltracji do usuwania jonów Cr(III) z roztworów wodnych. Analizowano wpływ stężenia chromu(III) w roztworze wyjściowym oraz wpływ typu i ilości surfaktantu dodanego do separowanego układu na efektywność i wydajność procesu MEUF.

Część doświadczalna

Proces ultrafiltracji micelarnej prowadzono w module OSMONCS (Rys. 1), w którym membrana znajduje się pomiędzy dwoma płytami celi korpusu, wykonanymi z tworzywa sztucznego. Zakres dopuszczalnego ciśnienia transmembranowego (ΔP) stosowanego układu mieści się w przedziale 0,05÷0,7 MPa. W badaniach stosowano ΔP równe



Rys. 1. Schemat aparatury zastosowanej do badań separacji Cr(III) techniką MEUF

0,2 MPa. Roztwór zasilający (nadawa) pompowano za pomocą pompy dozującej typu wyporowego YD T/T D5 firmy FAPO Pompy Dozujące.

W badaniach stosowano membranę polimerową o powierzchni efektywnej równej 0,0155 m², wykonaną z octanu celulozy (CA).

Graniczna rozdzielczość molekularna stosowanej membrany (*cut-off*) była równa 15÷30 kDa. Wyjściowe stężenie separowanych roztworów Cr(NO₃)₃·9H₂O wynosiło: 0,01, 0,05 i 0,1 g/dm³. W badaniach MEUF stosowano anionowy związek powierzchniowo czynny SDS (dodecylsulfian sodu) o stężeniu 2,5 lub 5 CMC oraz mieszaninę dwóch surfaktantów (o różnych stosunkach molowych): anionowy SDS i niejonowy Rofam 10 (oksyetylenowany ester metylowy kwasów oleju rzepakowego o ogólnym wzorze RCO(OCH₂CH₂)₁₀OCH₃ gdzie R = C₁₂-C₂₄ a średni stopień oksyetylenowania n = 10). Zawartość Cr(III) w permeacie oznaczano spektrofotometrycznie [8] stosując aparat UV VIS SPECORD 40. Oznaczano barwne kompleksy jonów chromu(III) z EDTA, przy pH ok. 4 i długości fali 540.

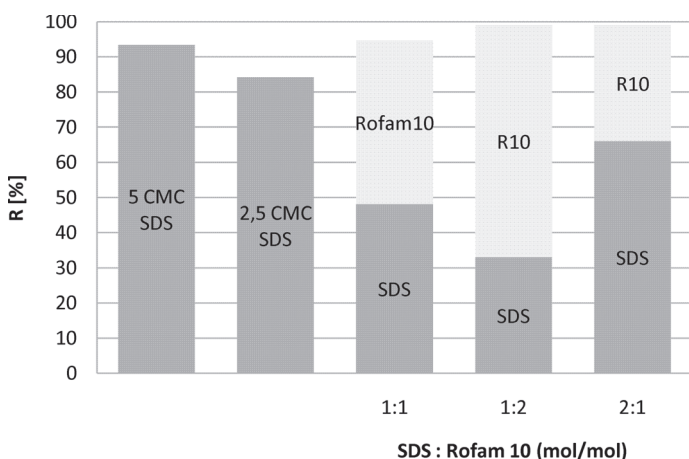
Równowagowe napięcie powierzchniowe w układzie woda – powietrze dla obu surfaktantów oraz ich równomolowej mieszaniny zmierzono metodą odcierania pierścienia *du Noüy*'a przy użyciu tensometru K12 firmy Krüss. W pomiarach kąta zwilżania stosowano metodę kształtu kropli. Badania wykonano na aparacie TRACKER firmy I.C. Concept.

Dyskusja wyników

Przeprowadzono badania skuteczności techniki ultrafiltracji micelarnej (MEUF) w usuwaniu jonów Cr(III) z wodnych roztworów azotanowych. Porównano efektywność separacji jonów metalu w procesie MEUF w zależności od stężenia i typu surfaktantu dodanego do separowanego roztworu. Analizowano układy zawierające anionowo czynny surfaktant SDS o stężeniu równym 2,5 i 5 CMC oraz układy z mieszaniną SDS + Rofam 10 w stosunku molowym 1:1, 1:2 i 2:1, o całkowitym stężeniu równym 5 CMC.

Stwierdzono, że retencja jonów Cr(III) dla wszystkich rozpatrywanych układów MEUF była nie mniejsza niż 90% (Rys. 2). Ponadto wykazano, że w układach, w których zastosowano mieszaninę surfaktantów SDS + Rofam 10 stopień zatrzymania jonów chromu(III) ulegał dalszemu powiększeniu w porównaniu do układów MEUF zawierających jedynie jonowy surfaktant SDS. Największą retencję, wynoszącą prawie 100%, obserwowano w przypadku roztworów zawierających

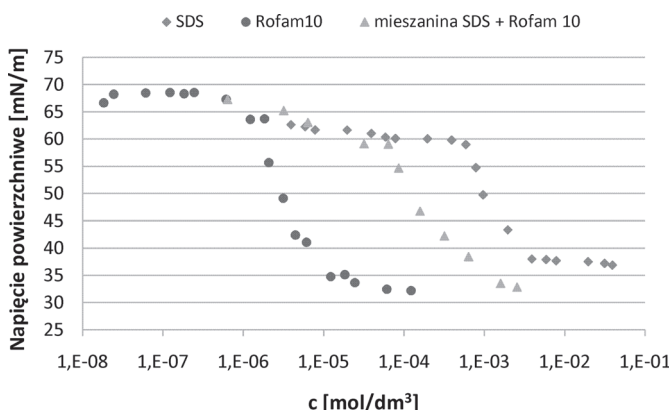
mieszanie SDS + *Rofam 10* o stosunku molowym równym 1:2 oraz 2:1.



Rys. 2. Retencja jonów Cr(III) w procesie MEUF z roztworu $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu wyjściowym $0,05 \text{ g/dm}^3$ z dodatkiem SDS lub mieszaniny surfaktantów SDS + *Rofam 10* o stosunku molowym 1:1, 2:1 oraz 1:2

Należy podkreślić, że zastosowanie w procesie MEUF mieszaniny surfaktantów anionowego SDS i niejonowego *Rofam 10* nie tylko poprawia stopień zatrzymania jonów Cr(III) ale również pozwala zmniejszyć sumaryczną zawartość związku powierzchniowo czynnego w separowanym układzie.

Na rys. 3 pokazano izotermę napięcia powierzchniowego dla SDS, *Rofam 10* oraz równomolowej mieszaniny SDS + *Rofam 10*, na podstawie których wyznaczono wartości CMC dla badanych surfaktantów i ich mieszaniny. Uzyskane dane zestawiono w tab. 1. Wartość CMC dla układu mieszanego jest ponad trzykrotnie mniejsza w porównaniu z CMC dla anionowego surfaktanta SDS. Oznacza to, że w układzie separowanym techniką MEUF z mieszaniną SDS + *Rofam 10* można zastosować nawet trzykrotnie mniejszą sumaryczną ilość związku powierzchniowo czynnego, nie pogarszając stopnia zatrzymania separowanych jonów Cr(III). Ponadto należy zaznaczyć, że zastosowanie mieszaniny SDS + *Rofam 10*, a więc zastąpienie anionowego związku powierzchniowo czynnego oksyetylenowaną pochodną naturalnego pochodzenia o większej biodegradowalności jest korzystne również z ekologicznego punktu widzenia.

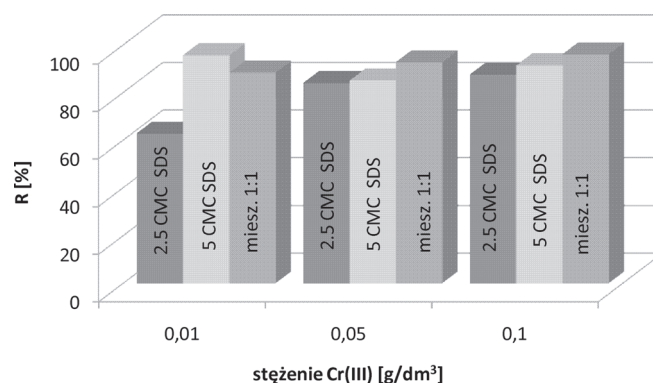


Rys. 3. Izotermy napięcia powierzchniowego w układzie powietrze – woda dla SDS, *Rofam 10* i równomolowej mieszaniny SDS+*Rofam 10*

Tab. 1. Wartość krytycznego stężenia micelowania (CMC) dla SDS, *Rofam 10* i mieszaniny SDS+*Rofam 10* oraz kąt zwilżania (θ) powierzchni membrany przez wyjściowe roztwory micelarne o stężeniu 5 CMC

SURFAKTANT	CMC·10 ⁻³ [mol/dm ³]	Kąt zwilżania θ
SDS	7,8	3,9
<i>Rofam 10</i>	0,024	-
SDS + <i>Rofam 10</i> skład 1:1	0,63	5,4
SDS + <i>Rofam 10</i> skład 1:2	-	8,5
SDS + <i>Rofam 10</i> skład 2:1	-	9,7

Analiza wyników pokazanych na rys. 4 wskazuje, że stężenie roztworu wyjściowego (w rozważanym przedziale zmian) nie ma wpływu na stopień retencji jonów Cr(III). Zarówno w przypadku roztworu o stężeniu równym $0,01 \text{ g/dm}^3$, jak i w układzie dziesięciokrotnie bardziej stężonym efektywność separacji chromu(III) w procesie MEUF jest praktycznie taka sama.



Rys. 4. Wartość retencji jonów Cr(III) w procesie MEUF jako funkcja stężenia roztworu zasilającego

Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdzają, że MEUF może być skuteczną metodą usuwania jonów chromu(III) z roztworu wodnego. Uzyskane wyniki pokazują, że stopień retencji jonów Cr(III) w procesie MEUF w obecności anionowo czynnego surfaktanta SDS o stężeniu 2,5 i 5 CMC jest równy około 90%. Natomiast zastosowanie mieszaniny surfaktantów SDS + *Rofam 10* pozwala zarówno na dalsze zwiększenie stopnia zatrzymania separowanych jonów Cr(III), jak i umożliwia kilkukrotne zmniejszenie sumarycznego stężenia surfaktantu dodawanego do separowanego układu.

Tak więc wprowadzenie do procesu MEUF pochodnej *Rofam 10* tj. niejonowego, biodegradowalnego związku powierzchniowo czynnego, naturalnego pochodzenia nie tylko zwiększa retencję separowanych jonów Cr(III), ale dodatkowo pozwala zbliżyć warunki realizacji procesu MEUF do wymagań *zielonej chemii*.

LITERATURA

- [1] K. J. Bienkiewicz: Fizykochemia wyprawy skór. WNT, Warszawa 1986.
- [2] I. Jacukowicz-Sobala: Przemysł Chem. **88**, 51 (2009).
- [3] Z. Kowalski, M. Konopka: Chem. Inż. Ekolog. **9**, 707 (2002).
- [4] J. Huang, G. Zeng, Y. Fang, Y. Qu, X. Li: J. Membr. Sci. **326**, 303 (2009).
- [5] Z. Sadaoui, S. Hemidouche, O. Allalou: Desalination **249**, 768 (2009).
- [6] M. Aoudia, N. Allal, A. Djennet, L. Toumi: J. Membr. Sci. **217**, 81 (2003).
- [7] R. Juang, S. Lin, L. Peng: Chem. Eng. J. **161**, 19 (2010).
- [8] A. Cygański: Chemiczne metody analizy ilościowej. PWN, Warszawa 1999.

Praca finansowana z DS-32/067/2011.