ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.46 Nr kol. 1536

Cezary A. KOZŁOWSKI[1], Władysław WALKOWIAK[2]
Jacek J. KOZIOŁ[1], Bernadeta GAJDA[3]

KINETYKA I DYFUZJA JONÓW CHROMU(VI) PODCZAS TRANSPORTU PRZEZ POLIMEROWĄ MEMBRANĘ INKLUZYJNĄ ZAWIERAJĄCĄ TRIOKTYLOAMINĘ

Streszczenie. W pracy wyznaczono wartości współczynników dyfuzji jonów Cr(VI) w zależności od stężenia TOA, a także od grubości PIM. Wykazano, że proces transportu kompleksu chromu(VI) z tri-n-oktyloaminą jest kontrolowany przez dyfuzję kompleksu metalu z nieznacznym udziałem reakcji chemicznej zachodzącej w ciekłej fazie membrany.

KINETICS AND DIFFUSION OF Cr(VI) TRANSPORT ACCROS POLYMER INCLUSION MEMBRANES IMMOBILIZED BY TOA

Summary. The mechanism of amine-mediated Cr(VI) transport across polymer inclusion membranes (PIM) containing trioctylamine in o-nitrophenyl penthyl ether has been investigated. The studied parameters are thickness of membranes and free carrier concentration in membrane. Mechanism of chromium(VI) transport with tri-n-octylamine reveals that, negligible depending on the PIM system, the rate-limiting step is either the uptake or release of metal chemical reaction at membrane / aqueous solution interface.

[1] Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie, Instytut Chemii i Ochrony Środowiska, ul. Armii Krajowej 13, 42-200 Częstochowa, e-mail: c.kozlowski@wsp.czest.pl
[2] Politechnika Wrocławska, Instytut Chemii Nieorg. i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, ul. Smoluchowskiego 27, 50-370 Wrocław
[3] Politechnika Częstochowska, Katedra Chemii, Al. A. Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

1. Wprowadzenie

Reakcją zachodzącą na granicy fazy zasilającej i membrany opisano stałą równowagi reakcji ekstrakcji (K_{ex}) [1, 2]:

$$M^+ + A^- + C = MCA\,, \tag{1}$$

$$K_{ex} = \frac{[MCA]}{[M^+][A^-][C]} \tag{2}$$

Natomiast strumienie transportu jonów metalu w dyfuzyjnej warstwie fazy zasilającej i w membranie opisują równania:

$$J_{a,s} = \Delta_{a,s}^{-1}([M^+]_0 - [M^+]_{0,s})\,, \tag{3}$$

gdzie: $J_{a,s}$ – strumień dyfuzyjny w warstwie dyfuzyjnej fazy zasilającej, $\Delta_{a,s}$ – opór dyfuzyjny w warstwie dyfuzyjnej fazy zasilającej, $[M]_0$ – całkowite stężenie metalu w fazie zasilającej, $[M]_{0,s}$ – całkowite stężenie metalu w warstwie dyfuzyjnej fazy zasilającej. Natomiast strumień transportu jonów metalu w membranie opisują równania:

$$J_o = \Delta_o^{-1}([MCA]_{m/s} - [MCA]_{m/r})\,, \tag{4}$$

lub gdy $[MCA]_{m/r}$ dąży do zera

$$J_o = \Delta_o^{-1}([MCA]_{m/s}) \tag{5}$$

Przyjmując równość wszystkich strumieni $J_{a,s} = J_o = J$ można zdefiniować strumień transportu oraz współczynnik przepuszczalności limitujące szybkość transportu przez SLM:

$$J = \frac{[C]_{org} K_{ex} [A^-]}{\Delta_o + \Delta_a [C]_{org} K_{ex} [A^-]} [M^+]_s\,, \tag{6}$$

$$P = \frac{[C]_{org} K_{ex} [A^-]}{\Delta_o + \Delta_a [C]_{org} K_{ex} [A^-]_s}\,, \tag{7}$$

gdzie: $[C]_{org}$ – stężenie przenośnika w membranie, $[M^+]_s$ – początkowe stężenie metalu w fazie zasilającej, $[A^-]_s$ – stężenie anionu w fazie zasilającej, $[M^+]$, $[A^-]$ – stężenie równowagowe M^+ i A^- w fazie zasilającej. Stężenie przenośnika w fazie organicznej zależy od jego stężenia początkowego i wyrażone jest równaniem:

$$[C]_{org} = [C]_0 - [MCA]_{org} \tag{8}$$

Należy jeszcze uwzględnić wpływ oporów dyfuzyjnych warstwy wodnej i stężenia przenośnika na opór dyfuzyjny membrany. Kiedy stężenie przenośnika jest duże w stosunku do stężenia metalu, a stężenie wolnego przenośnika jest równe w przybliżeniu początkowemu stężeniu $[C]_0$, to współczynnik przepuszczalności jest niezależny od stężenia metalu. Jeżeli $\Delta_a >> \Delta_o$, to równanie (7) redukuje się do postaci:

$$P = \frac{1}{\Delta_a} \approx \text{const.} \tag{9}$$

Kiedy stężenie początkowe przenośnika jest małe i $\Delta_a << \Delta_o$, to równanie opisujące zależność P od stężenia $[C]_0$ ma postać:

$$P = \frac{[C]_0 K_{ex}[A^-]}{\Delta_o} \tag{10}$$

i dyfuzja metalu jest kontrolowana przez fazę organiczną membrany. Zakładając, że przenośnik w fazie organicznej jest w znacznym stopniu związany z jonami metalu, to stężenie przenośnika w membranie opisuje równanie:

$$[C]_{org} = \frac{[C]_0}{[M^+]K_{ex}[A^-]}, \tag{11}$$

a strumień wyrażony jest równaniem:

$$J = \frac{[C]_0/[M^+]}{\Delta_o + \Delta_a[C]_0/[M^+]}[M^+]. \tag{12}$$

Dyfuzja jest wówczas kontrolowana poprzez fazę organiczną, a wyrażenie na strumień ma postać:

$$J = \frac{[C]_0}{\Delta_0} = \frac{d[M^+]}{dt} \cdot \frac{V}{A}. \tag{13}$$

Całkując równanie (13) względem stężenia metalu w czasie od t=0 do t można otrzymać równanie:

$$[M^+]_0 - [M^+]_t = (A[C]_0 / V\Delta_o)t. \tag{14}$$

Z liniowej zależności $[M^+]_0 - [M^+]_t$ od czasu procesu t wartość tangensa nachylenia prostej jest równa $(A[C]_0 / V\Delta_0)$. Współczynnik dyfuzji kompleksu w membranie (D_o) obliczyć można znając jej grubość (d_o) i wyznaczoną wartość oporu dyfuzyjnego membrany (Δ_o):

$$D_o = \frac{d_o}{\Delta_o} \tag{15}$$

Niewiele jest informacji na temat współczynników dyfuzji jonów chromu(VI) w ciekłych membranach opartych. Obliczał je Alonzo i Pantelides [3] transportując chrom(VI) przez moduł rurkowy zawierający Aliquat 336 jako przenośnik jonów. W przypadku kompleksu chromu(VI) z Aliquat 336 w fazie organicznej (rozpuszczalnik organiczny - nafta) wartość współczynnika dyfuzji wynosiła $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s.

2. Część eksperymentalna

2.1. Odczynniki i wskaźniki promieniotwórcze

Do przygotowania roztworów wodnych używanych do transportu przez PIM zastosowano następujące związki nieorganiczne: $K_2Cr_2O_7$ (cz.d.a., PS Park Scientific Ltd.), HCl, NaOH (cz.d.a., POCh, Gliwice). Roztwory wodne sporządzano używając wody redestylowanej, której średnie przewodnictwo właściwe wynosiło 0,5 μS. Do pomiarów współczynników dyfuzji wykorzystano metodę wskaźników radioizotopowych stosując gamma promieniotwórczy izotop Cr-51, którego producentem był Ośrodek Produkcji i Dystrybucji Izotopów w Świerku k. Otwocka. Do syntezy membran użyto następujących związków organicznych: chlorku metylenu (cz.d.a., POCh, Gliwice), eteru o-nitrofenylopentylowego – ONPPE (cz.d.a., Fluka; d=0,93 g/cm^3), trójoctanu celulozy – CTA (cz., Fluka), tri-n-oktyloaminy (TOA) (cz., Serva International).

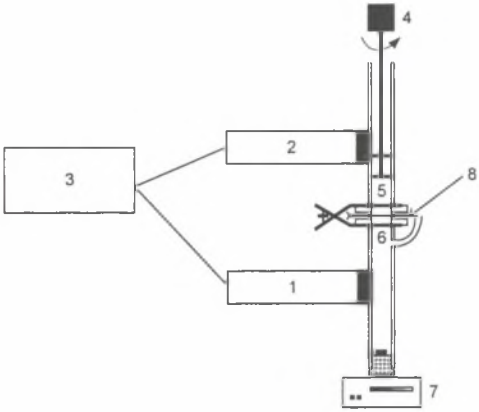
2.2. Preparatyka polimerowych membran inkluzyjnych

Do syntezy polimerycznych membran inkluzyjnych (PIM) użyto następujących roztworów: roztworu 1,25 g trójoctanu celulozy (CTA) w 100 cm^3 chlorku metylenu, 10% obj. roztworu plastyfikatora, którym był ONPPE w chlorku metylenu oraz 0,10 M TOA w chlorku metylenu. Stężenie molowe przenośnika jonów w membranie było przeliczane na sumaryczną objętość plastyfikatora i przenośnika. Mieszano roztwory CTA z roztworem plastyfikatora i roztworem przenośnika jonów. Tak sporządzony roztwór wylewano na przyklejony szklany pierścień o średnicy wewnętrznej 6 cm do płaskiej szklanej płytki. Membrana powstawała poprzez odparowanie rozpuszczalnika w czasie 12 godzin, a następnie była moczona w wodzie destylowanej w czasie 12 godzin. Grubość otrzymanych PIM mierzono za pomocą ultrametru typ A 2002M produkcji Inco-Veritas, Warszawa.

2.3. Metodyka pomiaru współczynników dyfuzji

W pomiarach dyfuzji stężenia jonów metali określano mierząc aktywność promieniotwórczą fazy zasilającej i odbierającej za pomocą sondy spektrometrycznej promieniowania gamma połączonej z dwukanałowym spektrometrem promieniowania typu ZSG-1. Roztwory metali znaczono poprzez dodanie do roztworu jednego ze wskaźników radioizotopowych. Doświadczenia wykonano za pomocą zestawu pomiarowego przedstawionego na rys. 1, gdzie 1 i 2 - sondy scyntylacyjne promieniowania gamma, 3 - dwukanałowy spektrometr promieniowania gamma, 4 - mieszadło mechaniczne, 5 - faza zasilająca, 6 - faza odbierająca, 7 - mieszadło magnetyczne, 8 - membrana. Pomiary te wykonano w Pracowni Izotopowej

Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej.



Rys. 1. Zestaw pomiarowy do wyznaczania współczynników dyfuzji
Fig. 1. Diagram of the diffusion cell for performing transport experiments

Pomiary dyfuzji kompleksów metali z TOA wykonano zmieniając stężenie przenośnika oraz grubość polimerowej membrany inkluzyjnej. Współczynnik dyfuzji wyznaczono ze wzoru:

$$D_o = \frac{P \cdot d_o}{K_{ex}[TOA]}, \tag{16}$$

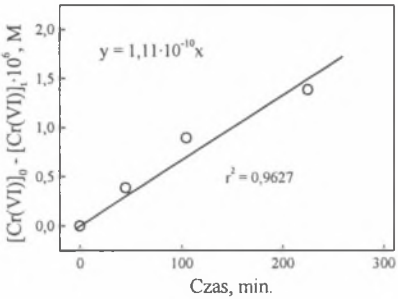
gdzie: d_o - grubość membrany, K_{ex} - stała ekstrakcji, [TOA] - stężenie TOA w membranie. Wyznaczono także wartości oporów dyfuzyjnych membrany (Δ_o) z zależności (14) i znając grubość membrany (d_o) obliczono wartości D_o z zależności (15).

3. Wyniki badań i ich dyskusja

Dyfuzję jonów metali w membranie można opisać za pomocą jednocześnie zachodzących kilku etapów transportu, tj. reakcji chemicznej kompleksowania i dekompleksowania jonów metali z przenośnikiem oraz dyfuzji kompleksu lub przenośnika w membranie. Współczynniki dyfuzji jonów chromu(VI) wyznaczono w zależności od stężenia przenośnika jonów (TOA) i grubości membrany.

Zależność $[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]_t$ w funkcji czasu procesu ma przebieg prostoliniowy, a jej tangens nachylenia (równanie 14) pozwala obliczyć wartości oporów dyfuzyjnych membrany (Δ_o). Przykładową zależność $[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]_t$ w funkcji czasu transportu chromu(VI)

przez membranę zawierającą 0,90 M TOA pokazano na rys. 2. Znając wartości oporu dyfuzyjnego membrany i jej grubość (d_o = 28 μm) wyliczono współczynniki dyfuzji kompleksów chromu(VI) dla różnych stężeń TOA w membranie (tabela 1).



Rys. 2. Zależność $[Me]_0$ - $[Me]_t$ od czasu procesu transportu jonów Cr(VI) przez PIM. Faza zasilająca roztwór 0,10 M HCl i 0,0020 M Cr(VI), faza odbierająca 0,10 M NaOH, membrana 0,90 M TOA i 0,80 cm^3 ONPPE/ 1,0 g CTA

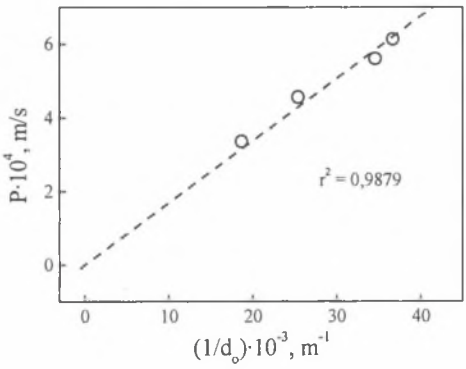
Fig. 2. $[Cr(VI)]_0$ - $[Cr(VI)]_t$ plotted vs. time for carrier 0.9 M TOA based on ONPPE

Tabela 1

Wartości współczynników dyfuzji kompleksów chromu(VI) dla transportu przez PIM zawierającą różne stężenia TOA

Stężenie TOA w membranie, M	Współczynnik dyfuzji $\cdot 10^9$, $cm^2\ s^{-1}$
0,34	3,10
0,69	2,00
0,90	2,47
1,28	1,77

Zbadano również transport jonów Cr(VI) przez PIM o różnej grubości, ale o tym samym stężeniu TOA w membranie równym 1,28 M. Membrany miały grubości odpowiednio równe 27 μm, 29 μm, 39 μm i 54 μm. Proces wydzielania jonów metalu z wodnej fazy zasilającej zawierającej 0,0020 M chromu(VI) i 0,10 M HCl do wodnej fazy odbierającej zawierającej 0,10 M NaOH prowadzono przez okres 10 godzin mierząc stężenie chromu(VI) w fazie zasilającej. Wyznaczone wartości współczynników przepuszczalności (P) oraz zmierzone grubości membran dla poszczególnych pomiarów posłużyły do wyliczenia wartości współczynnika dyfuzji (D_o) kompleksu chromu. Z prostoliniowej zależności P od $1/d_o$ opisanej równaniem (16) i przedstawionej na rysunku 3 obliczono tangens kąta nachylenia ($D_o [TOA] K_{ex}$), który wynosił $1{,}7 \cdot 10^{-8}$. Znając stężenie przenośnika ([TOA] = 1,28 M) w membranie i wartość stałej ekstrakcji ($K_{ex} = 10^{6,03}$) obliczono wartość współczynnika dyfuzji, która wynosiła $1{,}22 \cdot 10^{-10}$ $cm^2 s^{-1}$.



Rys. 3. Zależność współczynnika przepuszczalności P od grubości membran inkluzyjnych d_o podczas transportu chromu(VI) przez PIM. Faza zasilająca: roztwór 0,0020 M Cr(VI) w 0,10 M HCl, faza odbierająca: roztwór 0,10 M NaOH
Fig. 3. Relationship between permeability coefficient and membrane thickness

Współczynnik dyfuzji kompleksu Cr(VI) z TOA w niewielkim stopniu zależy od stężenia przenośnika w membranie, a wyznaczona jego średnia wartość w zakresie badanych stężeń TOA wynosi $2{,}34 \cdot 10^{-9}$ cm^2s^{-1} (tabela 1). Wartość ta koresponduje z wyznaczonymi wartościami współczynników dyfuzji anionowych kompleksów ołowiu(II) z dicykloheksano-korona-6 przez polimeryczną membranę inkluzyjną, mieszczących się w zakresie $10^{-8} \div 10^{-9}$ cm^2s^{-1} [4, 5].

Ze względu na niewielką ilość doniesień literaturowych dotyczących badania dyfuzji jonów chromu(VI) przez SLM utrudnione jest porównanie obu typów membran. Duża lepkość plastyfikatora (ONPPE) wynosząca 7,58 cp [6] powoduje zmniejszenie wartości D_o, ale jednocześnie przyczynia się do poprawienia stabilności badanego układu. Jak już stwierdzono, transport kompleksu chromu(VI) jest kontrolowany dyfuzją tego kompleksu przez PIM, jednakże różnice w wartościach D_o ($10^{-9} \div 10^{-10}$ cm^2/s) mogą sugerować nieznaczną tendencję do tworzenia polioksochromianów w fazie organicznej. Nie jest to proces znacznie spowalniający transport ze względu na to, iż nie zależy od stężenia przenośnika i tylko nieznacznie od drogi dyfuzji (co przejawia się niższą o jeden rząd wartością współczynnika dyfuzji). Na podstawie wyznaczonych wartości współczynników dyfuzji z zależności od stężenia przenośnika (nieznaczny spadek ich wartości wraz ze wzrostem stężenia TOA), a także od grubości membrany można stwierdzić, że proces transportu jest kontrolowany przez mieszaną kinetykę, tj. dyfuzję kompleksu metalu oraz w nieznacznym stopniu reakcję chemiczną zachodzącą w ciekłej fazie membrany.

4. Podsumowanie

Wyznaczone w pracy wartości współczynników dyfuzji kompleksów chromu(VI) z TOA podczas transportu przez polimeryczną membranę inkluzyjną wskazują, że proces ten limitowany jest kinetyką dyfuzyjną w membranie. Z wyznaczonych wartości współczynników dyfuzji w zależności od stężenia przenośnika, a także od grubości membrany można wnioskować, że proces transport kompleksu chromu(VI) z tri-n-oktyloaminą jest kontrolowany przez dyfuzję kompleksu metalu z nieznacznym udziałem reakcji chemicznej zachodzącej w ciekłej fazie membrany. Reakcja tworzenia kompleksów polichromianów w fazie organicznej membrany nie jest jednak etapem znacznie spowalniającym transport.

Literatura

1. Elhassadi A.A., Do D.D.: Modeling of the mass transfer rates of metal ions across supported liquid membranes. I. Theory. Sep. Sci. Technol., 1999, t. 34, s. 305-329.
2. Elhassadi A.A., Do D.D.: Modeling of the mass transfer rates of metal ions across supported liquid membranes. II. Comparison betwen theory and experiment. Sep. Sci. Technol., 1999, t. 34, s. 461-486.
3. Alonso A.I., Pantelides C.C.: Modeling and simulation of integrated membrane processes for Cr(VI) with Aliquat 336. J. Membr. Sci., 1996, t. 110, s. 151-167.
4. Nazarenko A.Y., Lamb J.D.: Selective transport of lead(II) and strontium(II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkylnaphthlenesulfonic acid. J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem., 1997, t. 29, s. 247-251.
5. Lamb J.D., Nazarenko A.Y., Uenishi J., Tsukube H.: Lead(II) ion sorption and transport using polyner inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide. J. Membr. Sci., 1997, t. 134, s. 255-259.
6. Brown P.R., Hallman J.L., Whaley L.W., Dasai D.H., Pugia M.J., Bartsch R.A.: Competitive, proton-coupled, alkali metal cation transport across polymer-supported liquid membranes containing sym-(decyl)-dibenzo-16-crown-5-oxyacetic acid: Variation of the alkyl 2-nitrophenyl ether membrane solvent. J. Membr. Sci., 1991, t. 56, s. 195-206.

Abstract

The mechanism of amine-mediated Cr(VI) transport across polymer inclusion membranes (PIM) containing tri-n-octylamine in o-nitrophenyl penthyl ether has been investigated. A membrane - diffusion - limited transport model has been found. The studied parameter are thickness of membrane, metal-carrier complex diffusion coefficients in membrane and free carrier concentration for transport process. Chromium(VI) transport with tri-n-octylamine mechanism reveals that, negligible depending on the PIM system, the rate-limiting step is either the uptake or release of metal chemical reaction at membrane / aqueous solution interface. From changes of carrier concentration and thickens of membrane, the diffusion coefficients of Cr(VI) complex in the PIM was evaluated and the measured values were found to be $2{,}34 \cdot 10^{-9}$ and $1{,}22 \cdot 10^{-10}$ cm^2s^{-1}, respectively.