

WYBÓR ANIONITÓW DO ODZYSKU CHROMU(VI) Z WÓD POPŁUCZNYCH PO CHROMOWANIU

TADEUSZ STEFANOWICZ, STEFANIA NAPIERALSKA-ZAGOZDA,
MAŁGORZATA OSIŃSKA

Politechnika Poznańska, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Zakład Elektrochemii Stosowanej,
Pracownia Neutralizacji Ścieków i Utylizacji Odpadów, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

Keywords: anion exchanger, oxidation resistance, chromium recovery.

CHOICE OF ANION EXCHANGERS FOR CHROMIUM(VI) RECOVERY FROM CHROMIUM ELECTROPLATING DRAG-OUT SOLUTIONS

Anion exchangers Lewatit MP-64, Purolite A-200, A-500, A-850, Ionac ASB-1P and AFP-329 were examined for their applicability in chromium(VI) recovery ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}) from rinsing water after chromium electroplating, taking into consideration their resistance in chromic acid medium. Due to high exchange capacity of approx. 1.5 eq/dm^3 for $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions in Cr(VI)/OH^- exchange and significant resistance for high concentration of chromium (range of $100 \text{ g Cr(VI)/dm}^3$), the anion exchangers Lewatit MP-64 and Ionac AFP-329 are deemed to be useful in such exchange. Anion exchanger Purolite A-850 was found to be unresistant to such high concentration of chromium, however it can be used with chromium(VI) concentrations of the range $1-5 \text{ g/dm}^3$. The remaining examined anion exchangers were evaluated as unsuitable for Cr(VI)/OH^- exchange.

Streszczenie

Badano przydatność anionitów Lewatit MP-64, Purolite A-200, A-500 i A-850 oraz Ionac ASB-1P i AFP-329 do odzysku chromu(VI) (anionów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}) z wód popłucznych po chromowaniu, z uwzględnieniem ich odporności na środowisko kwasu chromowego. Posiadające wysoką zdolność wymienną ok. $1,5 \text{ val/dm}^3$ w stosunku do jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ w wymianie Cr(VI)/OH^- i znaczną odporność na wysokie stężenie chromu (rzędu $100 \text{ g/dm}^3 \text{ Cr(VI)}$) aniony Lewatit MP-64 oraz Ionac AFP-329 uznano jako przydatne w tego rodzaju wymianie. Anionit Purolite A-850 okazał się nieodporny na tak wysokie stężenie chromu, może on jednak pracować przy stężeniach chromu(VI) rzędu $1-5 \text{ g/dm}^3$. Pozostałe z badanych anionitów oceniono jako nieodpowiednie w wymianie Cr(VI)/OH^- .

WPROWADZENIE

Możliwość odzysku kwasu chromowego za pomocą anionitów z wód płucznych po galwanicznym chromowaniu jest opisana w poradnikach z dziedziny galwanotechniki, w podręcznikach i publikacjach dotyczących obróbki ścieków i ochrony środowiska [1–3, 10], lecz w praktyce metoda ta nie jest rozpowszechniona w Polsce. Składa się na to kilka powodów. Po pierwsze, kwas chromowy, jako silny utleniacz, działa destrukcyjnie na większość żywic jonowymiennych, co objawia się narastającym spadkiem zdolności wymiennej w toku eksploatacji, niszczeniem struktury żywicy, wnikaniem chromu w głąb materiału żywicy, sklejeniem się ziarenek jonitu, utrudnioną desorpcją chromianu z obsadzonej nim żywicy, wiązaniem się chromianu z żywicą nie tylko przez wymianę, lecz także przez adsorpcję (w wyniku czego, po zakończonej wymianie trwa przedłużające się wypłukiwanie zaadsorbowanego chromu samą wodą destylowaną), tworzeniem się zawiesin koloidowych, redukcją chromu(VI). Może temu towarzyszyć zmiana barwy żywicy oraz odór.

Po drugie, odzysk chromu(VI) przez jego zateżenie na anionicie w postaci dwuchromianu lub chromianu, z następnym przepuszczeniem roztworu przez kationit w formie wodorowej dla otrzymania kwasu chromowego wymaga, by początkowy roztwór odzyskowy nie zawierał innych anionów niż Cr_2O_7^- lub CrO_4^{2-} , gdyż w przeciwnym przypadku, po wymianie jonów sodowych na wodorowe, uzyska się nie czysty roztwór kwasu chromowego, lecz mieszaninę różnych kwasów (przy odzysku kwasu chromowego z płuczek po chromowaniu do zaakceptowania byłaby obecność kwasu siarkowego w stosunku 1:100 – zgodnie ze składem kąpieli chromowej).

Po trzecie, ekonomika tego procesu zależy od sposobu jego prowadzenia. W celu uzyskania wysokiego stężenia odzyskanego kwasu chromowego niezbędne jest precyzyjne sterowanie wszystkimi etapami odzysku, co do niedawna ze względów technicznych było utrudnione. Wskazane jest sterowanie automatyczne oparte na dokładnym monitorowaniu stężenia poszczególnych składników w wycieku ze złoża.

Ze względu na te ograniczenia w większości przypadków wody płuczne po procesie chromowania są w Polsce kierowane do neutralizacji, stwarzając w konsekwencji problemy ze składowaniem toksycznych osadów chromowych. Technologicznie prostsza i mimo to stosunkowo rzadko stosowana w polskich galwanizerniach metoda jonitowa polega na podczyszczaniu na kationicie wód płucznych po procesie chromowania z jej zateżeniem przez odparowanie wody (metoda LANCY, metoda IMPCHROM [6]) lub też tylko na odzyskaniu wody po procesach płukania, z „tradycyjną” neutralizacją chromu zdesorbowanego z jonitu [1]. Ten ostatni sposób obróbki ścieków chromowych jest oferowany przez firmę AFIG-FOESSEL, która dostarcza do tego celu moduły jonitowe, regenerowane następnie w sposób zbiorczy na stacji centralnej [5, 11].

Tymczasem o możliwości stosowania jonitów do praktycznego odzysku kwasu chromowego bez odparowywania mogą świadczyć oferty sprzedaży go-

towych instalacji odzysku chromu w USA czy Kanadzie, pozwalających zażyć kwas chromowy z wód płucznych z kilkuset mg/dm^3 do 40–80 g/dm^3 na instalacji jonitowej RecoFlo™ [1].

Przedstawione w niniejszej pracy badania miały na celu wytypowanie anionitów stosunkowo trwałych w warunkach utleniającego środowiska kwasu chromowego, co pozwoliłoby na prowadzenie odzysku jonów chromianowych z wody płucznej po chromowaniu przez zażycie Cr(VI) w złożu tego anionitu, z perspektywą dalszego odzysku kwasu chromowego przez wymianę na kationie jonów sodowych na wodorowe. Celem autorów było wykazanie, że dobór odpowiednich warunków prowadzenia zażycia na anionicie pozwala spodziewać się praktycznego rozszerzenia stosowania tej metody odzysku, co mogłoby przyczynić się do zwiększenia recyklingu chromu z pominięciem procesu odparowania wody. W poszukiwaniu odpowiedniego do tego celu anionitu przeprowadzono próby z anionitami Lewatit MP-64 (produkcji firmy Bayer AG), Purolite A-200, A-500, A-850 oraz Ionac ASB-1P i Ionac AFP-329 (produkcji firmy Sybron Chemicals INC) oraz bardziej szczegółowo przedstawiono wyniki otrzymane z tym ostatnim anionitem.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Niskie stężenia chromu(VI) oraz chromu(III) (po utlenieniu tego ostatniego do Cr(VI) nadtlaniem wodoru) oznaczano za pomocą difenylkarbazydu, z którym tworzy barwny kompleks, dający maksimum absorpcji przy długości fali λ 546 nm [7, 8].

Średnie i wysokie stężenia chromu w wycieku z kolumn jonitowych po odpowiednim rozcieńczeniu oznaczano z pomiaru absorpcji na spektrofotometrze VSU 2P, stosując wzór:

$$\text{stężenie Cr(VI) [mg/dm}^3] = \text{absorbancja} \times 11,26$$

obliczony na podstawie krzywej wzorcowej przedstawiającej zależność absorpcji (przy długości fali $\lambda = 373$ nm [7]) od stężenia chromu [mg/dm^3] (w środowisku zasadowym z kufką o grubości 1 cm).

Korzystając z tego wzoru, przy uwzględnieniu zastosowanego rozcieńczenia, obliczano ilość chromu zdesorbowanego ze złoża i wyznaczano całkowitą zdolność wymienną jonitu w val/dm^3 w wymianie Cr(VI)/OH^- .

Stężenie jonów chlorkowych przy wymianie OH^-/Cl^- oznaczano metodą Mohra (miareczkowanie mianowanym roztworem AgNO_3 w obecności jonów chromianowych) [9].

Zdolność wymienna anionitu w przypadku sorpcji jonów chromu(VI) jest zależna od odczynu środowiska. Jak wiadomo, w środowisku alkalicznym jony chromu(VI) występują w postaci chromianów CrO_4^{2-} , natomiast w środowisku kwaśnym – w postaci dwuchromianów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. W związku z tym, że w anionie dwuchromianu jest dwa razy więcej chromu niż w jonie chromianu, zdolność wymienna obliczana na podstawie ilości zdesorbowanego chromu będzie

dwukrotnie wyższa, jeżeli chrom desorbuje się w postaci jonu CrO_4^{2-} , i dwukrotnie niższa, jeżeli w postaci $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Przyjęto, że w związku z tym, iż sorpcję chromu(VI) prowadzi się z roztworu kwaśnego, chrom jest zatrzymywany w złożu w postaci jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Mimo iż podczas regeneracji złoża roztworem NaOH, na skutek alkalizacji wycieku chrom(VI) przechodzi w jon CrO_4^{2-} , zdolność wymienną jonitu obliczano w odniesieniu do faktycznie podставionych w złożu jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, a nie do jonów CrO_4^{2-} powstałych w wyniku alkalizacji wycieku.

Badaniu odporności anionitów na środowisko utleniające (Cr(VI)) poddano anionity, które nie są przez producentów określone jako przeznaczone do pracy w tych warunkach, za wyjątkiem anionitu Ionac AFP-329, w odniesieniu do którego wytwórca zaznacza, że jonit jest odporny na środowisko utleniające, a także anionitu Lewatit MP-64.

Podstawowe charakterystyki anionitów poddanych badaniu określone przez producentów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe charakterystyki anionitów poddanych badaniu odporności na środowisko utleniające (całkowite zdolności wymienne według producenta [val/dm^3])

The main characteristics of anion exchangers subjected to oxidation-resistance trials (the total exchange capacities – according to manufacturer [eq/dm^3])

Nazwa Name	Rodzaj Type	Zastosowanie Application	Całkowita zdolność wymierna [val/dm^3] The total exchange capacity [eq/dm^3]
Purolite A-200	silnie zasadowy strongly basic	demineralizacja demineralization	1,3
Purolite A-500	silnie zasadowy strongly basic	wymiana anionów anions exchange	1,15
Purolite A-850	silnie zasadowy strongly basic exchange resin	usuwanie anionów słabych kwasów weak acid anions removal	1,25
Ionac ASB-1P	silnie zasadowa czwartorzędowa sól amonowa strongly basic quaternary ammonium salt	usuwanie anionów mocnych i słabych kwasów weak and strong acid anions removal	1,3
Ionac AFP-329	słabo zasadowa III-rzędowa amina weakly basic tertiary amine	usuwanie anionów mocnych kwasów strong acid anions removal	1,5
Lewatit MP-64	słabo zasadowa III-rzędowa amina weakly basic tertiary amine	usuwanie anionów mocnych kwasów strong acid anions removal	1,5

W pierwszym etapie złoza tych jonitów o pojemności 10 cm^3 umieszczono w kolumnach szklanych i przepuszczano przez nie roztwór CrO_3 o stężeniu Cr(VI) $3,8 \text{ g/dm}^3$ do czasu, aż stężenie Cr(VI) osiągnęło w wypływie taką samą wartość. Następnie złoza płukano wodą destylowaną do czasu, aż w wycieku stwierdzono brak obecności chromu przy pomiarze absorbancji w zakalizowanej próbce przy długości fali $\lambda = 373 \text{ nm}$. Następnie przez złoze przepuszczano 5% roztwór NaOH w ilości $270\text{--}410 \text{ cm}^3$, a następnie wodę destylowaną. Wyciek zbierano i po rozcieńczeniu do 500 cm^3 , 1 cm^3 tego roztworu wprowadzano do kolbki miarowej na 100 cm^3 , do której dodawano 10 cm^3 5% roztworu NaOH i dopełniano wodą destylowaną do kreski. Następnie mierzono absorbancję tego roztworu i z podanego wyżej wzoru obliczano stężenie chromu, które po uwzględnieniu rozcieńczenia przeliczano na ilość mg Cr(VI) zdesorbowanego z 10 cm^3 złoza, a następnie obliczano całkowite zdolności wymienne anionitów w wymianie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{OH}^-$ w val/dm^3 .

W drugim etapie przez te same złoza jonitów o pojemności 10 cm^3 przepuszczono po 30 cm^3 roztworu CrO_3 o stężeniu Cr(VI) 104 g/dm^3 i po wypłukaniu wodą destylowaną zdesorbowano chrom 5% roztworem NaOH , po czym, podobnie jak poprzednio, oznaczono jego stężenie w wycieku, obliczając zdolności wymienne każdego z nich.

W trzecim etapie próbki anionitów zalano roztworem CrO_3 o stężeniu $104 \text{ g Cr(VI)/dm}^3$ i przechowywano pod powierzchnią tego roztworu przez 20 dni. Następnie jonity ponownie umieszczono w kolumnach, spuszczone roztwór CrO_3 , wypłukano wodą destylowaną i zregenerowano złoze 5% roztworem NaOH , ponownie wyznaczając całkowite zdolności wymienne w wymianie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{OH}^-$.

Całkowite zdolności wymienne anionitów w wymianie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{OH}^-$ w kolejnych trzech etapach przedstawiono w tabeli 2.

Z przedstawionych w tabeli danych wynika, że najmniej odpornymi na wysokie stężenie chromu(VI) okazały się aniony Purolite A-850 oraz A-200. Zdolność wymienna anionitu Purolite A-500 w warunkach wysokiego stężenia chromu obniżyła się o 25%, a anionitu Ionac ASB-1P aż o 42%. Z kolei aniony Ionac AFP-329 i Lewatit MP-64 okazały się w tych próbach najbardziej odporne.

Mimo wykazanej w tabeli 2 wysokiej odporności anionitu Lewatit MP-64 na utleniające środowisko chromu, zaobserwowano jednak nieznaczne utlenianie tego anionitu: przy desorpcji chromu w kolejnych porcjach wycieku z kolumny, zwłaszcza bardziej alkalicznych ($\text{pH } 7,8\text{--}13,7$), obserwowano po 2 dniach przechowywania tworzenie się nieznacznej ilości zielonej opadającej zawiesiny, zidentyfikowanej jako wodorotlenek chromu(III). Poza tym anionit w toku prób wymiany, zwłaszcza w czasie obsadzenia jonami OH^- , wydzielał nieprzyjemny gnilny odór, a kuleczki jonitu wykazywały tendencję do sklejaną się.

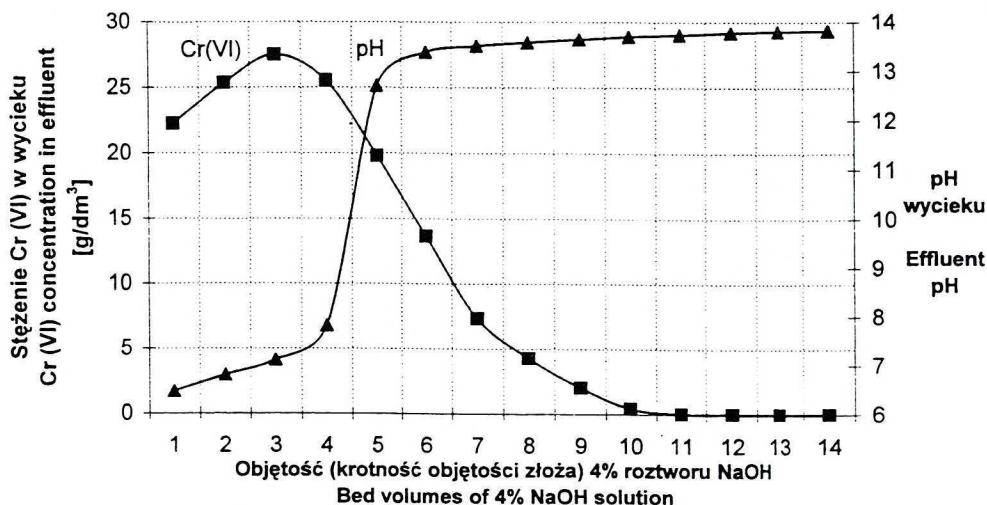
Tabela 2. Oznaczenie całkowitych zdolności wymiennych anionitów w wymianie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{OH}^-$ w przypadku anionitów świeżych przy sorpcji chromu z roztworu CrO_3 : [A] – o stężeniu Cr(VI) 3,8 g/dm³; [B] – o stężeniu Cr(VI) 104 g/dm³; [C] – po 20 dniach przetrzymywania w roztworze CrO_3 o stężeniu 104 g $\text{Cr(VI)}/\text{dm}^3$

Determination of total capacities of anion exchangers during $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{OH}^-$ exchange, when non-treated exchangers were used for chromium sorption from CrO_3 solution: [A] – when Cr(VI) concentration was 3.8 g/dm³; [B] – when Cr(VI) concentration was 104 g/dm³; [C] – after 20 days storage of exchangers in CrO_3 solution of Cr(VI) concentration 104 g/dm³

Rodzaj anionitu oraz barwa Exchanger and its color	Całkowita zdolność wymienna [val/dm ³] Total exchange capacity [eq/dm ³]			Barwa po 20 dniach przebywania w roztworze CrO_3 Color after 20 days storage in CrO_3 solution
	[A]	[B]	[C]	
Purolite A-200 brunatna brown	1,31	0,30	0,38	czarna black
Purolite A-500 jasnokremowa weakly cream	0,82	0,82	0,61	żółto-szara yellow-grey
Purolite A-850 bezbarna-szklista non-colored glassy	1,28	0,70	rozpuścił się dissolved	czarna black
Ionac ASB-1P słomkowa straw-colored	1,16	0,83	0,67	brunatno-zielona brown-green
Ionac AFP-329 kremowa creamy	1,57	1,28	1,03	seledynowa aquamarine
Lewatit MP-64 piaskowa straw-colored	1,49	1,37	1,23	żółta yellow

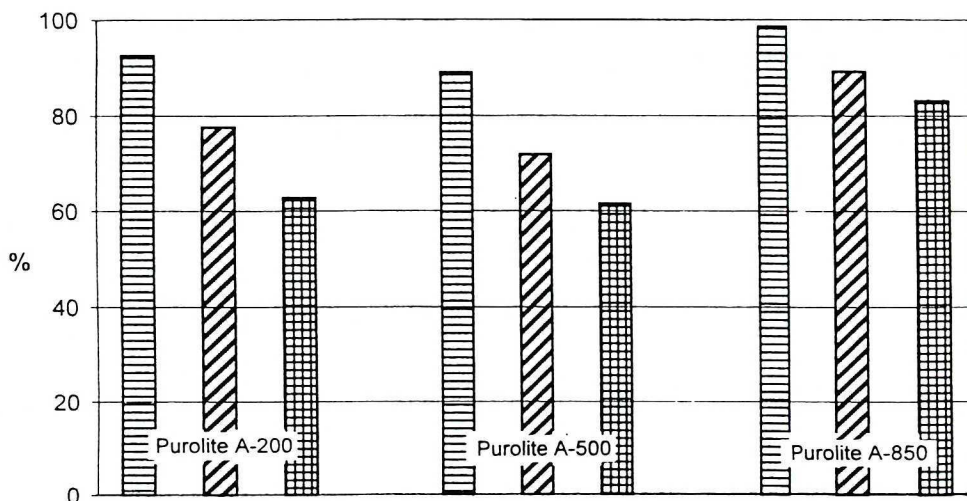
Na rysunku 1 przedstawiono krzywą desorpcji chromu(VI) (stężenia Cr oraz pH w kolejnych porcjach wycieku) [4].

W przypadku anionitów Purolite A-200, A-500 i A-850 przeprowadzono również badanie ich odporności na niższe stężenia Cr(VI) : anionity przetrzymywano przez 50 dni w roztworach o stężeniu 1, 2,5 oraz 5 g $\text{Cr(VI)}/\text{dm}^3$. W zakresie stężeń chromu 1,0–5,0 g $\text{Cr(VI)}/\text{dm}^3$ najbardziej odporny okazał się Purolite A-850 (Rys. 2). Stosunkowo wysoka zdolność wymienna tego anionitu wskazuje, że może on być brany pod uwagę przy zateżaniu chromu metodą wymiany jonowej z roztworów rozcieńczonych, gdyż w praktyce wysokie stężenie chromu powstaje dopiero w toku desorpcji chromu w dolnych warstwach złoża i w pojedynczym cyklu trwa najwyżej kilkanaście minut.



Rys. 1. Przebieg desorpcji chromu z 50 cm³ złoża anionitu Lewatit MP-64 za pomocą 4% roztworu NaOH. Krzywe przedstawiają stężenie Cr(VI) [g/dm³] i pH w kolejnych 25 cm³ porcjach wycieku [4]

Chromium desorption course from the bed of anion exchanger Lewatit MP-64 with 4% NaOH solution. The curves represent the Cr(VI) concentration [g/dm³] and pH in subsequent 25 portions of the effluent [4]



Rys. 2. Zdolności wymienne anionitów Purolite A-200, A-500 i A-850 (w odniesieniu do zdolności pierwotnej w %) w wymianie OH⁻/Cl⁻, po ich przetrzymywaniu przez 50 dni w roztworach CrO₃ o stężeniach chromu(VI): 1 g/dm³ ▨; 2,5 g/dm³ ▩ i 5,0 g/dm³ ▪

The exchange capacities of anion exchangers Purolite A-200, A-500 and A-850 (in % with reference to primary capacities) in OH⁻/Cl⁻ exchange, after storage during 50 days in CrO₃ solutions of chromium(VI) concentrations: 1 g/dm³ ▨; 2,5 g/dm³ ▩ and 5,0 g/dm³ ▪

W badaniach anionitu Ionac AFP-329 zastosowano trzy kolumny o wysokości 600 mm i średnicy wewnętrznej 25 mm z dnem ze szkła porowatego, na którym umieszczono złoża o objętości 10 cm³. Przed rozpoczęciem prób anionit we wszystkich trzech kolumnach poddano regeneracji przy użyciu 4% roztworu NaOH. Następnie złoża w kolumnach przemyto wodą destylowaną do czasu, aż wyciek z kolumny wykazał odczyn ok. pH 8.

Przyjęto rotacyjny program pracy w systemie 3 kolumn: dwie kolumny w pracy – jedna w regeneracji. Przez pierwszą kolumnę zaczęto przepuszczać roztwór roboczy o stężeniu 200 mg Cr(VI)/dm³. Wyciek z kolumny I do momentu przebicia, tj. stanu, gdy stężenie chromu w wycieku wzrosło do wartości 0,2 mg/dm³ (wartość, powyżej której odprowadzanie roztworu do ścieków miejskich nie jest już dopuszczalne), kwalifikowano jako roztwór oczyszczony z chromu, nadający się do odprowadzenia do ścieków. Z kolei następne porcje wycieku z kolumny I z narastającym stężeniem chromu kierowano na kolumnę II, odprowadzając wyciek z tej kolumny (nie zawierający chromu) bezpośrednio do ścieków do momentu „przebicia”, po czym kierowano go na kolumnę III.

Gdy wyciek z kolumny I osiągnął stężenie 200 mg/dm³, tj. stężenie roztworu roboczego, oznaczało to, że nastąpiło całkowite wyczerpanie zdolności wymiennej złoża w kolumnie I. Po osiągnięciu takiego stanu złoża w kolumnie I przystępowano do jego regeneracji, a na złożo kolumny II bezpośrednio kierowano roztwór roboczy. Podobnie, po „przebicciu” złoża w kolumnie II wyciek z tej kolumny kierowano na kolumnę III i dalej powtarzano proces w układzie kolumn II – III, jak poprzednio w przypadku kolumn I – II.

Regeneracja złoża polegała na przepuszczeniu przez nie roztworu NaOH, w wyniku czego zaadsorbowane jony Cr₂O₇²⁻ były wypierane ze złoża przez jony OH⁻ w postaci CrO₄²⁻. Roztwór chromu o wysokim stężeniu w początkowych partiach wycieku był zbierany w oddzielnym odbieralniku. Gdy stężenie chromu w wycieku obniżało się do 200 mg/dm³, roztwór NaOH zastępowano wodą destylowaną, a wyciek kierowano do zasobnika roztworu zasilającego.

Przy przepuszczaniu przez złożo 6% roztworu NaOH wyciek zbierano porcjami po 50 cm³, badając stężenie chromu w poszczególnych porcjach wycieku. Proces desorpcji chromu roztworem wodorotlenku sodu prowadzono do momentu, gdy w wycieku stężenie chromu obniżyło się do 0,2 mg/dm³.

W tabeli 3 przedstawiono stężenia chromu w poszczególnych porcjach wycieku, a także stężenia po połączeniu poszczególnych porcji wycieku z danej kolumny oraz ilość mg odzyskanego chromu. Jak wynika z tabeli, w systemie 3 kolumn wykorzystuje się całkowitą zdolność wymienną jonitu, wynoszącą 1,55 val/dm³.

W celu określenia najkorzystniejszych warunków poboru wycieku, pozwalających uzyskać najwyższe stężenie roztworu chromu, w kolejnych cyklach desorpcji wyciek zbierano po 10 cm³, tj. porcjami równymi objętości złoża. W tabeli 4 zestawiono stężenia chromu w pierwszych 5 porcjach wycieku

Tabela 3. Stężenia chromu(VI) w kolejnych 50 cm³ porcjach wycieku z poszczególnych kolumn przy regeneracji jonitu AFP-329Chromium(VI) concentrations in subsequent 50 cm³ portions of effluent from particular columns during regeneration of exchanger AFP-329

Kolejność porcji wycieku o objętości 50 cm ³ Subsequent 50 cm ³ portion of effluent	Stężenie chromu w danej porcji wycieku [mg/dm ³] z kolumn I, II i III Chromium concentration in subsequent portion of effluent from columns I, II and III			
	I	II	III	średnie average
1	12457,3	12124,8	12277,4	12286,5
2	2929,2	3095,4	2788,1	2937,6
3	520,0	511,7	475,3	502,3
4	124,4	139,3	121,5	128,4
5	87,2	76,2	85,4	82,9
6	59,0	63,5	61,3	61,2
7	46,2	41,1	47,2	44,8
8	35,0	34,3	31,2	33,5
Stężenie po uśrednieniu Average concentration [mg/dm ³]	2032,3	2010,8	1985,9	2009,6
mg	812,92	804,32	794,36	803,87
Zdolność wym. Exchange capacity [eq/dm ³]	1,56	1,55	1,53	1,55

Tabela 4. Stężenia chromu w pierwszych porcjach wycieku podczas regeneracji złoża 6% roztworem NaOH

Chromium concentration in the first portions of effluent during regeneration of the bed with 6% solution of NaOH

Kolejna 10 cm ³ porcja wycieku Subsequent 10 cm ³ portion of effluent	Stężenie Cr(VI) w wycieku z kolumny [g/dm ³] Cr(VI) concentration in effluent from the column [g/dm ³]					
	I cykl – I cycle		II cykl – II cycle		III cykl – III cycle	
	w porcji in the portion	średnia mean	w porcji in the portion	średnia mean	w porcji in the portion	średnia mean
1	0,7407	*	0,8215	*	0,8081	*
2	10,8921		9,5312		9,4101	
3	19,4189	14,98	18,7723	14,44	18,9805	14,48
4	16,7894		17,1024		16,8712	
5	12,8389		12,3352		12,6615	

* Przy obliczaniu uśrednionego stężenia, pierwszej porcji wycieku nie uwzględniono.
The first effluent portion was not considered when calculating the mean value.

w trzech kolejnych cyklach regeneracji. Ponieważ stężenie w pierwszej porcji wycieku we wszystkich przypadkach było niskie (strefa przedwymienna), warto tę porcję wyłączyć i skierować do ponownego zateżania. Połączenie następnych czterech porcji pozwoliło otrzymać 40 cm^3 słabo alkalicznego roztworu chromianu o stężeniu ponad 14 g Cr/dm^3 (jest to roztwór do ewentualnego wykorzystania). Następne porcje bardziej alkalicznego wycieku o stężeniu chromu niższym niż w roztworze roboczym należałoby traktować jako roztwór odpadowy, np. do wykorzystania przy neutralizacji roztworu po trawieniu stali (redukcja Cr(VI) do Cr(III) w wyniku reakcji z jonami Fe^{2+}).

Z powyższego wynika, że układ pracujący w systemie 3 kolumn w cyklu rotacyjnym z zastosowaniem anionitu Ionac AFP-329 i przy regeneracji roztworem NaOH może funkcjonować prawidłowo, a jak wykazano poprzednio, anionit jest stosunkowo odporny na destrukcję w środowisku chromu(VI).

Układ ten jest układem korzystniejszym niż układ pracujący jedynie do „punktu przebicia”, gdyż pozwala wykorzystać całkowitą zdolność wymienną jonitu, a także efektywniej zateżyć chrom desorbowany ze złoża.

Uzyskanie zateżenia chromu do 14 g/dm^3 przy zastosowaniu niewielkiej (10 cm^3) objętości złoża pozwala oczekiwać, że w warunkach przemysłowych przy kilkudziesięciocentymetrowej warstwie anionitu zateżenie będzie znacznie zwiększone.

Istotnym elementem badań było potwierdzenie przydatności anionitów Lewatit MP-64 oraz Ionac AFP-329 do odzysku chromu zarówno ze względu na wysoką zdolność wymienną, jak i na znaczną wytrzymałość tych jonitów na utleniające środowisko kwasu chromowego nawet przy wysokim stężeniu Cr(VI) – rzędu 100 g/dm^3 . Mogą one zatem być przydatne przy zateżaniu chromu do wysokich stężeń z czystych roztworów kwasu chromowego. Anionit Purolite A-850, mimo niższej jego odporności na wysokie stężenia chromu, może być brany pod uwagę jako możliwy do zastosowania przy odzysku chromu z roztworów rozcieńczonych, gdyż kontakt jonitu z wysokim stężeniem chromu zachodzi tylko w dolnych warstwach złoża podczas jego regeneracji i trwa w czasie pojedynczego cyklu wymiany od kilku do kilkunastu minut.

Badania wykazały, że wymiana między jonami $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i jonami OH^- stanowi efektywny wariant wymiany przy odzysku chromu. Dalsze próby powinny zmierzać do optymalizacji warunków wymiany w celu otrzymania w wycieku frakcji zawierającej chrom o stężeniu rzędu kilkudziesięciu gramów na dm^3 , z następnym przejściem na kwas chromowy poprzez wymianę jonów Na^+ na jony H^+ przy zastosowaniu odpornego na kwas chromowy kationitu.

WNIOSKI

Słabo zasadowe anionity Lewatit MP-64 i Ionac AFP-329 są stosunkowo odporne na wysokie stężenia CrO_3 – rzędu $100 \text{ g Cr(VI)/dm}^3$, dlatego mogą być stosowane do zateżania anionów chromu(VI). Silnie zasadowy anionit

Purolite A-850 może być brany pod uwagę w przypadku usuwania niskich stężeń chromu Cr(VI) (rzędu 1–5 g/dm³) i mógłby mieć zastosowanie przy odzysku chromu z popłuczyn po procesie chromowania.

Badania prowadzono w ramach działalności statutowej DS 31-561/99 przy wsparciu finansowym Komitetu Badań Naukowych.

LITERATURA

- [1] Brown C.J.: *Ion Exchange*, [in:] *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, McGraw-Hill Book Co, New York 1988, p. 6.66.
- [2] Buczyło E.: *Oczyszczanie ścieków z wytrawialni i galwanizerni*, Wyd. Śląsk, Katowice 1972.
- [3] Jangbarwala J.: *Metal Finishing*, **95** (11), 33–34, (1997).
- [4] Kamiński R.: Praca magisterska wykonana w Instytucie Elektrochemii Stosowanej Politechniki Poznańskiej, Poznań 1995.
- [5] Kieszkowski M.: *Oczyszczanie ścieków z galwanizerni w systemie AFIG-FOESSEL*, Powłoki Ochronne, **5–6** (93–94), s. 76, (1988).
- [6] Kieszkowski M., R. Wasiak, P. Ciećko, D. Cichowski: *Eksploatacja systemu bezpośredniego odzysku kąpeli do chromowania z wyparkami IMPCHROM*, Powłoki Ochronne, **5–6**, (93–94), 47, (1988).
- [7] Marczenko Z.: *Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków*, WNT, Warszawa 1968, s. 230.
- [8] Minczewski J., Z. Marczenko: *Chemia analityczna*, PWN, Warszawa 1965, s. 604.
- [9] Minczewski J., Z. Marczenko: *Chemia analityczna*, t. II, PWN, Warszawa 1978, s. 310.
- [10] Praca zbiorowa, *Poradnik galwanotechnika*, WNT, Warszawa 1985.
- [11] Prospekt firmy AFIG (Szwajcaria): *Traitments de Surfaces*.

Wpłynęło: 11 października 1999, zaakceptowano do druku 16 marca 2000.