

Paweł MACIEJEWSKI*
Waldemar ROBAK
Małgorzata ULEWICZ
Katarzyna SOBIANOWSKA

ZASTOSOWANIE ZWIĄZKÓW MAKROCYKLICZNYCH DO USUWANIA TOKSYCZNYCH KATIONÓW METALI Z ROZTWORÓW WODNYCH W PROCESIE FLOTACJI JONOWEJ

Wstęp

W regionach silnie uprzemysłowionych oraz w dużych aglomeracjach miejskich powstają ścieki, zawierające znaczne ilości substancji pochodzenia przemysłowego i komunalnego, które charakteryzują się różnorodnością zawartych zanieczyszczeń. Oczyszczanie tych ścieków wymaga zastosowania szeregu wzajemnie uzupełniających się technologii, które pozwalają na uzyskanie takiego stopnia usunięcia zanieczyszczeń, aby oczyszczona woda mogła zostać ponownie wykorzystana do celów komunalnych lub przemysłowych, przy równoczesnym odzyskaniu wartościowych substancji zawartych w ściekach. Ponadto, stosowanie technik izotopowych, rozwój energetyki jądrowej oraz przeróbka paliwa jądrowego powodują powstawanie radioaktywnych ścieków. Odpady promieniotwórcze są ważnym i społecznie drażliwym problemem, szczególnie w obliczu konieczności wygaszania starych, wyeksploatowanych reaktorów jądrowych.

Z wojskowego punktu widzenia umiejętność efektywnego i szybkiego usuwania toksycznych (radioaktywnych) zanieczyszczeń ma olbrzymie znaczenie przede wszystkim w celu uzyskania „czystej” wody do celów spożywczo-bytowych z otwartych ujęć wodnych zanieczyszczonych np. izotopami promieniotwórczymi po ataku bronią jądrową. Obecnie używane w wojsku stacje uzdatniania wody (KSW-12, FSW-8000M, FPW-2000, FPW-300D, FPW-350, FPW-50) i małogabarytowe filtry indywidualne (MFI) efektywnie oczyszczają wodę z zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych. Ich

* mjr dr inż. Paweł MACIEJEWSKI, mjr mgr inż. Waldemar ROBAK – Wyższa Szkoła Oficerska Wojsk Lądowych
dr inż. Małgorzata ULEWICZ – Politechnika Częstochowska
Katarzyna SOBIANOWSKA – Politechnika Wrocławska

skuteczność wobec zanieczyszczeń radioaktywnych jest ograniczona szczególnie, gdy radioizotopy występują w roztworze wodnym w formie jonowej o niskim stężeniu.

Autorzy wytypowali kilka długożyciowych radioizotopów, które mogą być przedmiotem zainteresowania grup terrorystycznych. Radioizotopy Cs-137, Sr-90, Ba-133 i Co-60 nie występują w środowisku naturalnym, są natomiast produktami rozpadu promieniotwórczego uranu oraz plutonu i mogą być wprowadzone do środowiska celowo (broń jądrowa - opad promieniotwórczy, broń radiologiczna - dyspersja radioaktywnych substancji podczas ataku terrorystycznego) lub w wyniku awarii obiektów jądrowych (np. awaria elektrowni jądrowej w Czarnobylu w 1986 r.). Jedynie naturalny izotop Pb-210 powszechnie występuje w środowisku i stanowi zasadnicze źródło napromienienia człowieka od tzw. tła naturalnego.

Celem artykułu jest przegląd literaturowy prac dotyczących metod kolektywnego i/lub selektywnego wydzielania lub zateżniania radioizotopów Cs-137, Sr-90, Ba-133, Co-60 i Pb-210 z rozcieńczonych roztworów wodnych w fizykochemicznych procesach, ze szczególnym uwzględnieniem flotacji jonowej.

Wydzielanie metali toksycznych z roztworów wodnych

W oczyszczaniu roztworów wodnych stosuje się wiele fizykochemicznych metod wzbogacania i rozdzielania jonów m.in. ekstrakcję rozpuszczalnikową, wymianę jonową, sorpcję, metody flotacyjne oraz transport przez membrany, tj. odwróconą osmozę, nanofiltrację, ultrafiltrację, dializę i elektrodializę. Procesy te umożliwiają selektywne wydzielenie określonych składników i stanowią pośredni etap chemicznego przerobu ubogich surowców bądź zanieczyszczonych wód. Mogą być efektywnie zastosowane dopiero powyżej określonego stężenia wydzielanych substancji. Ponadto ich praktyczna realizacja często wymaga drogiej i skomplikowanej aparatury, a produktem procesu są tylko nieznacznie wzbogacone roztwory wydzielanych substancji.

Flotacja jonów, w przeciwieństwie do pozostałych metod separacyjnych, jest tania i może być wykorzystana do kolektywnego i/lub selektywnego wydzielania kationów radioizotopów Cs-137, Sr-90, Ba-133, Co-60 i Pb-210 z rozcieńczonych roztworów wodnych. We flotacji nie występuje ograniczenie co do minimalnego stężenia wydzielanych jonów i objętości oczyszczanego roztworu, a praktyczna realizacja procesu przebiega z wykorzystaniem prostej kolumny flotacyjnej. W przypadku flotacyjnego wydzielania izotopów promieniotwórczych powstaje jedynie koncentrat, który zawiera wzbogacony radioaktywny składnik i kolektor. W związku z powyższym uznano za celowe skoncentrowanie się na metodzie flotacji jonowej, jako metodzie umożliwiającej selektywne wydzielenie radioizotopów Cs-137, Sr-90, Ba-133, Co-60 i Pb-210, szczególnie z użyciem najnowszej grupy kolektorów, jakimi są związki makrocykliczne.

Wytypowane radioizotopy Cs-137, Sr-90, Pb-210, Ba-133 i Co-60 w roztworach wodnych występują w formie kationów i różnią się tak wielkością promieni jonowych, jak i ładunków (tab. 1). Średnice kationów wzrastają od Co^{2+} przez Sr^{2+} , Pb^{2+} i Ba^{2+} do Cs^+ , natomiast wartości ich potencjału jonowego wzrastają w kierunku przeciwnym.

Tabela 1. Podstawowe własności fizykochemiczne badanych jonów metali

Lp.	Własności badanych jonów	Co ²⁺	Sr ²⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Cs ⁺
1.	Promień jonowy [nm] *	0,082	0,126	0,130	0,142	0,174
2.	Potencjał jonowy [nm ⁻¹]	24,4	15,9	15,4	14,1	5,8

*promień krystalograficzny wg [1]:

Źródło: Opracowanie własne

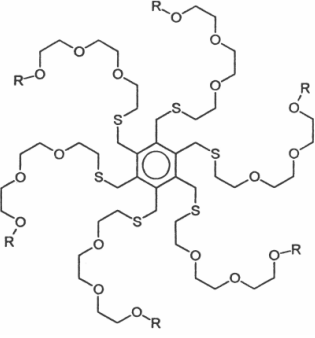
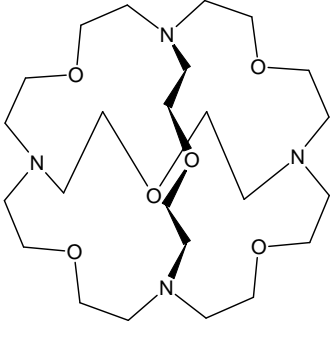
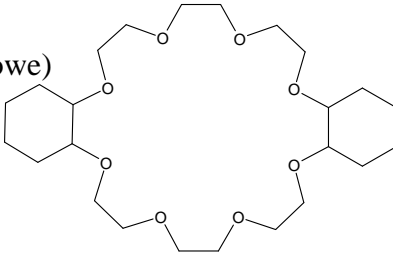
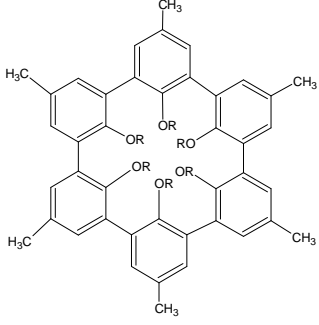
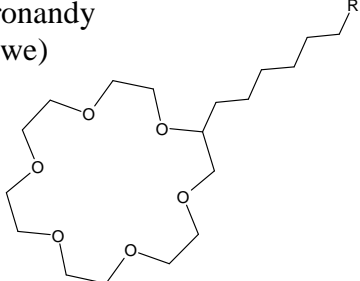
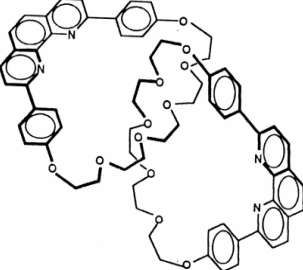
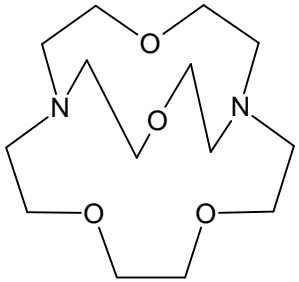
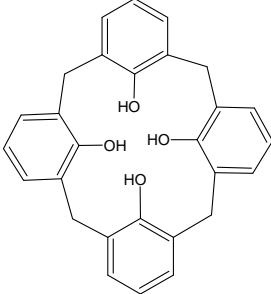
Związki makrocykliczne – tworzenie kompleksów z metalami

Związki makrocykliczne oraz ich zdolności tworzenia kompleksów z jonami metali i solami amoniowymi odkrył w 1967 roku Pedersen [2]. Ponieważ modele molekularne tych cząsteczek przypominają kształtem koronę - nazwano je eterami koronowymi. Ze względu na budowę związki makrocykliczne można podzielić na kilka grup, co pokazano w tabeli 2. Do związków makrocyklicznych, obok zamieszczonych w tabeli, zalicza się również cyklodekstryny oraz karcerandy [3]. Przykładowe struktury i modele cząsteczek eterów koronowych przedstawiono w tabeli 3.

Przy podawaniu nazwy związku makrocyklicznego za podstawę przyjmuje się pierścień zawierający atomy donorowe (szkielet układu makrocyklicznego), uwzględniając przy tym przyłączone do pierścienia grupy. Obok zaproponowanych przez IUPAC nazw ligandów, powszechnie stosuje się nazwy równoważne: koronand - eter koronowy, podando-koronand - eter lariatowy lub lassowy. Pojęcia koronand i eter koronowy nie są jednak równoważne, gdyż etery koronowe w pierścieniu eterowym posiadają jedynie heteroatomy tlenu, natomiast koronandy mogą zawierać w pierścieniu również inne heteroatomy, np. siarki, azotu czy fosforu. Etery makrocykliczne mające w pierścieniu elektronodonorowe atomy azotu nazwane zostały eterami azakoronowymi, natomiast cykliczne polisulfidoetery (z atomami siarki w pierścieniu) - eterami tio-koronowymi. Znane są również cykliczne związki trzech heteroatomów, tj. tlenu, azotu i siarki, które połączone mostkami alkilowymi (-CH₂CH₂-) noszą nazwę eterów azatio-koronowych. Nazewnictwo uproszczone dla eterów koronowych przedstawia się następująco: *liczba* przed słowem korona oznacza sumę atomów węgla i heteroatomów tworzących pierścień makrocykliczny, a *cyfra* po słowie korona oznacza liczbę heteroatomów w pierścieniu (np. 12-korona-4). zamiennie stosuje się skróty, np. 12-C-4 lub 12C4, gdzie słowo korona zastępuje się literą C (ang. crown).

W 1987 roku Pedersen, Cram i Lehn otrzymali nagrodę Nobla za wyjaśnienie mechanizmu „rozpoznawania” przez związki makrocykliczne jonów i molekuł oraz selektywnego tworzenia kompleksów typu gość-gospodarz (ang. host-guest complexes), kanapkowego (ang. sandwich complexes), klatkowego (ang. cage complexes) oraz klatratowego (ang. cryptate-cavitate clathrate complexes).

Tabela 2. Podział związków makrocyklicznych

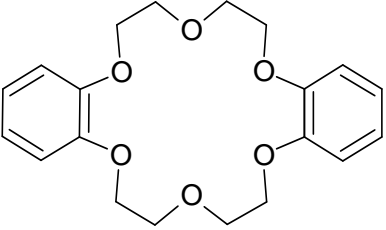
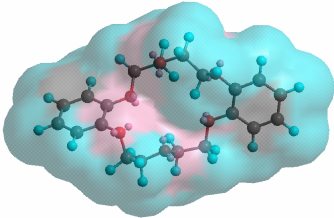
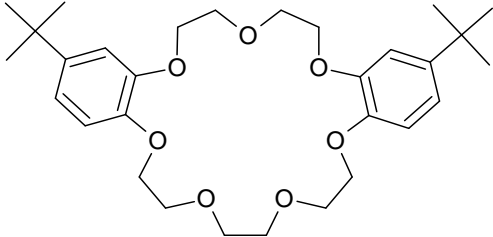
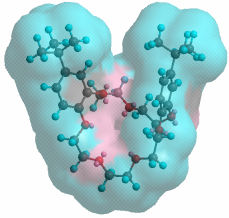
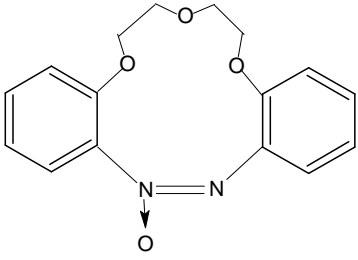
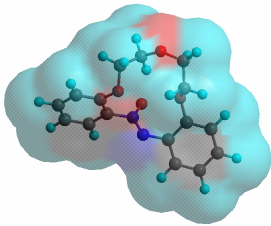
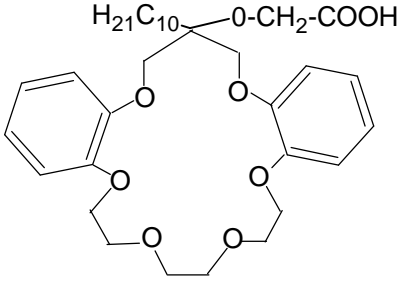
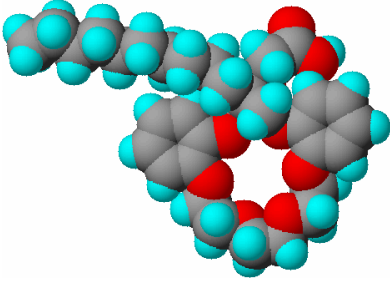

Nazwa ligandu	Przykład	Nazwa ligandu	Przykład
Podandy		Sferandy	
Koronandy (etry koronowe)		Kawitandy	
Podando-koronandy (etry lariatowe)		Katerandy	
Kryptandy		Kaliksareny	

Źródło: Opracowanie własne

Definicja oddziaływań „gospodarz - gość” jest bardzo rozległa, można ograniczyć ją jednak do pewnych elementów, wspólnych wszystkim jej procesom. Interakcje gospodarz-gość wymagają istnienia wielokrotnych, niekwalencyjnych wiązań

(np. wodorowych czy też van der Waalsa) pomiędzy dużą, organiczną, „wkłesłą” cząsteczką gospodarza, a prostszą, mniejszą, organiczną lub nieorganiczną cząsteczką lub jonem – cząsteczką gościa [4].

Tabela 3. Przykładowe, przestrzenne wzory strukturalne eterów koronowych

	
	
	
	
<p>  </p>	

Źródło: Opracowanie własne

Kompleksy powstałe w wyniku takich oddziaływań nazywa się kompleksami inkluzyjnymi z uwagi na to, że cząsteczka wiążąca, poprzez wytworzenie wiązań z substratem, niejako „więzi” go w swojej luce cząsteczkowej. Należy podkreślić, że podstawowym warunkiem powstania kompleksu inkluzyjnego jest dopasowanie wielkości, kształtu oraz ładunku cząsteczki gościa do wielkości oraz kształtu luk cząsteczkowych gospodarza. Etery koronowe tworzą najczęściej kompleksy typu gość-gospodarz, a na podstawie badań z kationami metali alkalicznych stwierdzono, że zdolność tworzenia kompleksu jon metalu - eter zależy od średnicy wnęki koronowej oraz potencjału jonowego gościa [5].

Rola związków makrocyklicznych w procesach wydzielania i rozdzielania jonów metali

Do końca lat 60. ubiegłego wieku związki makrocykliczne były nieznanne, dlatego też w procesie selektywnej separacji jonów metali z mieszanin stosowano wyłącznie klasyczne kolektory jonowe. Schnepf i wsp. jako pierwsi z powodzeniem podjęli próbę zastosowania flotacji jonowej do usuwania Sr^{2+} (o stężeniu $1 \cdot 10^{-5}$ M) zasolonych ($1 \div 5$ M $NaNO_3$) roztworów wodnych za pomocą kolektorów anionowych [6]. Huang i Talbot badając flotację Pb^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} dodecylosulfonianem sodu (DBSNa), stwierdzili, że procent wydzielania metali z ich mieszaniny z użyciem kolektora anionowego jest odwrotnie proporcjonalny do wartości ich promieni jonowych, tzn. rośnie w szeregu $Cu^{2+} < Cd^{2+} < Pb^{2+}$, co jest zgodne z teorią podwójnej warstwy elektrycznej Gouya – Chapmana [7].

Inną metodą wydzielania i/lub rozdzielania jonów metali jest flotacja osadów. Najczęściej stosowano współstrącenie kationów metali toksycznych (radioizotopów) z użyciem koloidalnych osadów $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, i $Cu_2[Fe(CN)_6]$, a następnie flotację osadu przy optymalnym pH z użyciem odpowiedniego kolektora kationowego [8-17]. Wydzielanie jonów Co^{2+} z rozcieńczonych roztworów wodnych, zawierających ponadto jony innych metali, za pomocą różnych kolektorów anionowych było przedmiotem zainteresowania Walkowiaka [18]. Uzyskano następujący szereg selektywności flotacji: $Mn^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+}$. Z kolei Koutlemani ze wsp. wydzielali flotacyjnie jony Co^{2+} ze słabo kwaśnych roztworów wodnych, wykazując, iż najlepsze wydzielenie jonów tego metalu ma miejsce, gdy w roli kolektora zastosuje się dodecylosulfonian sodu [19].

Zastosowanie związków makrocyklicznych do wydzielania i rozdzielania Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} i Pb^{2+} z roztworów wodnych w procesach flotacyjnych

Klasyczne związki chemiczne stosowane jako ekstrahenty, przenośniki lub kolektory jonów, bez wątplenia umożliwiają efektywne wydzielanie badanych jonów, jednak selektywność tych procesów jest niewielka. Dlatego też podjęto badania z nową grupą substancji, tj. związkami makrocyklicznymi, które posiadają zdolność „rozpoznawania” jonów i selektywnego tworzenia z nimi kompleksów. Związki makrocykliczne tworzą z kationami wielu metali kompleksy o zaskakującej wręcz stabilności, która uwarunkowana jest głównie wielkością ligandu, potencjałem jonowym wiązanego kationu, przestrzennym rozmieszczeniem miejsc wiążących ligandu, obecnością dodatkowych ugrupowań chemicznych, obecnością i charakterem występujących w ligandzie heteroatomów, obecnością i rodzajem anionu, a także naturą zastosowanego rozpuszczalnika [20]. Od odkrycia przez Pedersena pierwszego eteru koronowego, tj. DB18C6,

z powodzeniem stosowano kolejne grupy związków makrocyklicznych, tj. etery koronowe, kaliksyreny, kryptandy oraz ich pochodne w fizykochemicznych procesach separacji m.in. ekstrakcji, technikach membranowych oraz układach jonowymiennych [21 – 26]. Systematyczne badania nad jonizowalnymi związkami makrocyklicznymi wykazały, że związki te kompleksują wyłącznie kation, natomiast nie oddziałują z przeciwjonem. Dzięki temu nie dochodzi do współtransportu anionu, co ma miejsce w przypadku użycia niejonizowalnych makrocykli [27 - 29].

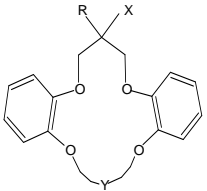
W ostatnich latach pojawiło się kilka prac dotyczących zastosowania związków makrocyklicznych do flotacyjnego wydzielenia i/lub rozdzielania jonów metali z rozcieńczonych roztworów wodnych. Schultz i Warr użyli związków makrocyklicznych do rozdzielania kationów litowców, stosując w roli kolektora bis (2,2')-etyloheksanosulfobursztynian (AOT) oraz dodatkowo eter koronowy 18C6 lub kryptand [2.2.2] (C222) (**19**) (tab. 5). Stwierdzono, że jony metali z ich równomolowej mieszaniny z użyciem AOT wykazywały flotowalność rosnącą w szeregu: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Szereg ten nie zmienił się, gdy obok AOT zastosowano eter koronowy 18C6. Natomiast użycie AOT łącznie z **19** spowodowało zmianę szeregu flotowalności: $\text{Li}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+$ [30]. Również Koide i wsp. flotowali kationy litowców z użyciem związków makrocyklicznych [31]. Flotację K^+ , Rb^+ i Cs^+ (o stężeniach $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) z 0,1 M roztworu Na^+ prowadzono z powodzeniem z użyciem grupy kaliks[4]arenów **17** (tab. 5). Koide i wsp. użyli estry fosforowe C-undecyl-kalis[4]rezorcynarenu (**18**), wydzielając flotacyjnie z wody morskiej $68 \div 94 \%$ jonów uranu(VI) [32].

Charewicz i współpracownicy jako pierwsi zastosowali jonizowalne etery lariatowe **2**, **5**, **6** (tab. 3) do flotacji Co^{2+} , Sr^{2+} i Cs^+ z rozcieńczonych roztworów wodnych ($c_M = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) [33]. Wykazano, że selektywność flotacji jonów Cs^+ i Sr^{2+} z równomolowej mieszaniny obu metali z użyciem **5** jest niewielka, gdyż oba metale były wydzielane kolektywnie, niemal w 100 %. Z kolei **2** umożliwiał skuteczne wydzielenie Sr^{2+} podczas, gdy Cs^+ pozostał w roztworze wodnym. Ponadto wykazano, że możliwe jest wydzielenie Sr^{2+} z roztworów zawierających kationy Li^+ , NH_4^+ i K^+ o stężeniu do $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Wyższe stężenie tych kationów obniżało wydzielenie Sr^{2+} , a negatywny wpływ na proces poszczególnych kationów wzrastał w szeregu: $\text{Li}^+ \leq \text{NH}_4^+ < \text{K}^+$. Również Ulewicz i wsp. zastosowali kilka jonizowalnych eterów lariatowych do rozdzielania cynku(II) i kadmu(II) [34]. W przypadku eterów lariatowych o słabych właściwościach pianotwórczych konieczne było użycie speniacza niejonowego. Stwierdzono, że głównym czynnikiem warunkującym efektywność flotacji jest pH roztworu. Flotacje Cd(II) i Zn(II) z użyciem pochodnych fosfonowej **6** i sulfonowych eterów **3** ÷ **5** dały najlepsze wyniki przy pH roztworu równym 4,0, natomiast zastosowanie pochodnych karboksylowych eterów, tj. **1**, **2**, **7** ÷ **9** okazało się skuteczne dopiero w roztworach alkalicznych. Wykazano, że separacja jonów Cd(II) od Zn(II) zależy od wielkości korony eteru koronowego. Eter o najmniejszej koronie DB13C4 (**1**) - selektywnie wiązał jony cynku, z kolei etery o największej koronie DB19C6 preferowały jony kadmu, natomiast etery o koronie DB16C5 jednakowo flotowały jony obu metali. Stwierdzono również, że procent wydzielenia metali wzrasta dla eterów lariatowych z coraz większymi podstawnikami alkilowymi. Ulewicz i współpracownicy flotowali również Zn(II) i Cd(II) z roztworów wodnych z użyciem pochodnych eterów difosfazakorowych o koronie PNP-16-C-6 (**10** ÷ **16**) w obecności speniacza niejonowego - Rokafenolu N-8 [35]. Etery difosfazakorowe są pochodnymi eterów koronowych i również mają zdolność

selektywnego wiązania jonów metali. Stwierdzono, że wartość $\log S_{\text{Cd/Zn}}$ wzrasta z wartością pH roztworu i objętością molową eteru, natomiast maleje ze wzrostem wartości HLB. Najwyższe wartości współczynnika selektywności Cd(II)/Zn(II) otrzymano dla eteru difosfazakoronowego z pirydynylowymi, zasadowymi podstawnikami. Wydzielenie badanych metali zmniejszało się wraz ze wzrostem stężenia kationów litowców, a przy stężeniu 0,10 M flotacja obu jonów zanikała [36].

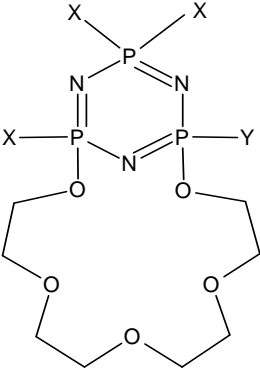
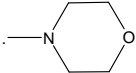
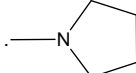
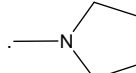
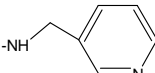
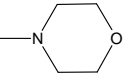
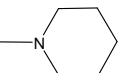
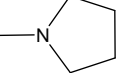
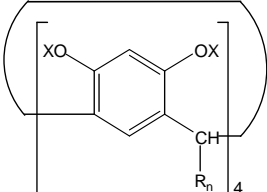
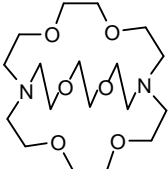
Ostatnio Maciejewski i Walkowiak [37, 38] przeprowadzili wstępne badania w zakresie flotacji mieszaniny radioizotopów Cs-137, Sr-85, Ba-133, Pb-212 i Co-60 z zasolonych (0,001 M NaNO₃) roztworów wodnych z użyciem eterów makrocyklicznych. Skład radioaktywnego roztworu stanowiła równomolowa mieszanina ww. radionuklidów ($1 \cdot 10^{-8}$ M) w 0,001 M NaNO₃. Flotacja mieszaniny radioizotopów Cs-137, Sr-85, Ba-133, Pb-212 i Co-60 zasolonej (0,001 M NaNO₃) z użyciem eterów lariatowych w kolejności: 22, 23, 24, 5 i 25 oraz frakcjonowanie koncentratu umożliwiło selektywne wydzielenie, w pierwszej kolejności Pb-212, następnie Ba-133, Co-60, Sr-85 i ostatecznie Cs-137 (rys. 1). Wszystkie omawiane flotacje przebiegały szybko, w ciągu kilku minut, a masa powstającego koncentratu nie przekraczała 1 g, co oznacza, że w czasie uzyskano 100-krotne zateżnienie radioizotopów.

Tabela 4. Etery lariatowe użyte do flotacji jonów metali

Wzór strukturalny	Y / symbol korony	X	R	Numer eteru
	(CH ₂) ₂ /DB13C4	-OCH ₂ COOH	-H	<u>1</u>
	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ /DB16C5		-C ₁₀ H ₂₁	<u>2</u>
		-O(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	-H	<u>3</u>
			-C ₃ H ₇	<u>4</u>
			-C ₁₀ H ₂₁	<u>5</u>
		-OCH ₂ PO(OH)(C ₂ H ₅)	-C ₄ H ₉	<u>6</u>
	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ /DB19C6	-OCH ₂ COOH	-CH ₃	<u>7</u>
			-C ₂ H ₅	<u>8</u>
			-C ₃ H ₇	<u>9</u>

Źródło: Opracowanie własne

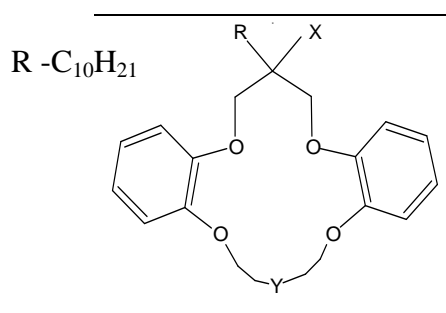
Tabela 5. Inne związki makrocykliczne użyte do flotacji jonów

Wzór strukturalny	X	Y	Numer
		-NH(CH ₂) ₃ OH	<u>10</u>
		-NH(CH ₂) ₃ OH	<u>11</u>
			<u>12</u>
	-O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃		<u>13</u>
	X = Y: 		<u>14</u>
	X = Y: 		<u>15</u>
	X = Y: 		<u>16</u>
	-H	n = 8, 12, 16	<u>17</u>
	POOH 7 ⁺ PO(OH) ₂ 4,6	n = 12	<u>18</u>
			<u>19</u>

Źródło: Opracowanie własne

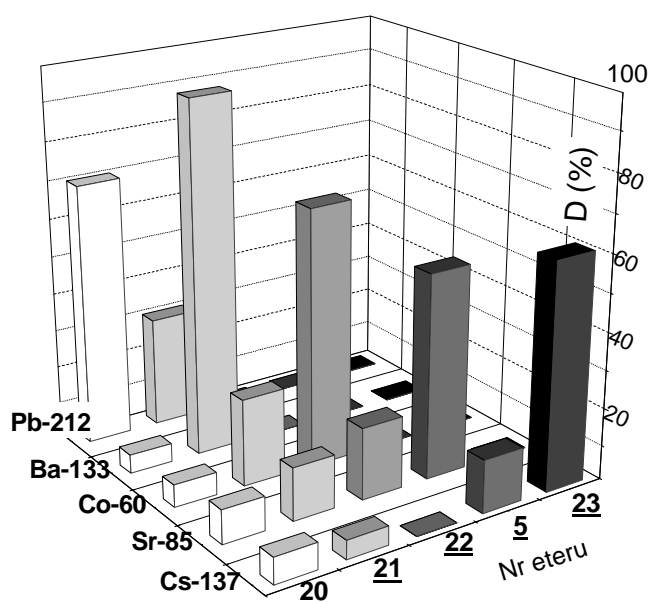
Uzyskane wyniki okazały się na tyle obiecujące, że stały się etapem wyjściowym do następnych, systematycznych badań z tą grupą związków makrocyklicznych. Przegląd osiągnięć w zakresie flotacji kationów z użyciem związków makrocyklicznych przedstawił Walkowiak [39]. Efektywność metody flotacji w usuwaniu kationów toksycznych metali z roztworów wodnych potwierdzili Girek i współpracownicy oraz KOZŁOWSKI i inni. Przeprowadzili oni wstępne badania w zakresie konkurencyjnej flotacji Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ z użyciem β-CD polimerów [40, 41].

Tabela 6. Jonizowane etery lariatowe

	X	Korona (Y)	Nr eteru
	-O(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻ Na	DB16C5	<u>5</u> *
-OCH ₂ CONHSO ₂ CF ₃	DB22C7	<u>20</u>	
-OCH ₂ CONHSO ₂ CF ₃		<u>21</u>	
-OCH ₂ CONHSO ₂ CF ₃	DB19C7	<u>22</u>	
-O(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻ Na	DB22C7	<u>23</u>	

* wcześniej wymienione w tab. 4

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 1. Stopień wydzielenia Cs-137, Sr-85, Ba-133, Co-60 i Pb-212 z radioaktywnych, zasolonych roztworów wodnych z użyciem eterów 20-22, 5 i 23, $[M^{2+}] = [M^+] = 1 \cdot 10^{-8} M$, $[NaNO_3] = 1 \cdot 10^{-8} M$, $[eter] = 5 \cdot 10^{-5} M$, $[Triton] = 1 \cdot 10^{-5} M$

Źródło: Opracowanie własne

Podsumowanie

W świetle przeprowadzonego przeglądu literatury celowa wydaje się kontynuacja badań wykorzystujących metodę flotacji jonowej, która z założenia nie ma ograniczeń, co do minimalnych stężeń wydzielanych jonów oraz może być użyta do oczyszczania dużych objętości roztworów wodnych. Praktyczna realizacja tego procesu odbywa się z wykorzystaniem kolumny flotacyjnej i może być prowadzona zarówno w systemie ciągłym, jak i periodycznym. Aparatura flotacyjna charakteryzuje się budową modułową, przez co może stanowić uzupełnienie innego urządzenia uzdatniania wody w procesie hybrydowym, m.in. z wojskowymi stacjami uzdatniania wody. Na podstawie badań zespołu badawczego Prof. Walkowiaka [36] wynika, że już przy jednostopniowej flotacji można uzyskać ponad stukrotne zateżenie radioaktywnego składnika.

Proces flotacji jonowej realizuje się z użyciem kolektora, który decyduje o selektywności i efektywności procesu. Dotychczas używano klasycznych kolektorów bądź niefunkcjonalizowanych związków makrocyklicznych, które umożliwiają efektywną flotację, jednak selektywność tych procesów była niska. Dlatego też bardzo obiecującym kierunkiem badań jest zastosowanie eterów lariatowych, których przewaga nad dotychczasowymi kolektorami polega na tym, że posiadają one grupy funkcyjne, poprzez które można wpływać na proces flotacji, zmieniając parametry reakcji.

LITERATURA

- [1] Lide D.R., 1994, CRC Handbook of Chemistry and Physics-75th Edition, CRC Press, USA
- [2] Pedersen C. J., 1967, Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 20, 7017–7036
- [3] Schroeder G., Łęska B., 1997, Nomenklatura wybranych związków makrocyklicznych, *Wiad. Chem.*, 227-249
- [4] Vincenti M., 1995, Host - guest chemistry in the mass spectrometer, *Journal of Mass Spectrometry*, 30, 925-939
- [5] Bartsch R.A., Yang I-W., Jeon E-G, Walkowiak W., Charewicz W.A., 1992, Selective transport of alkali metal cations in solvent extraction by proton-ionizable dibenzo-crown ethers, *J. Coord. Chem.*, 27, 75-85
- [6] Schnepf R.W., Gaden E.L., Miroczkin, G., Schonfeld E., 1959, Selective flotation of inorganic ions, *Chem. Eng. Progress*, 55, 42-47
- [7] Davis K.M., Sebba D., 1967, A study of precipitation conditions and cations flotation properties of cuprum hexacyanoferrate in nitric acid medium, *J. Appl. Chem.* 17, 40-46
- [8] Koyanaka Y., 1969, Removal radio-strontium by ion precipitates flotation, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 6, 607-611
- [9] Koutleman I M.M., Mavros P., Zouboulis A.I., Matis K.A., 1995, Recovery of Co²⁺ ions from aqueous-solution by froth flotation and co-precipitation, *Sep. Sci. Technol.*, 30, 263-284
- [10] Koyanaka Y., 1969b, Treatment of radioactive waste regenerate of ion exchange resin by preferential flotation method, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 6, 607-611
- [11] Kim Y-S., Kim K-CH., 1995, Novel bifunctional co-precipitation compounds in metal ion separations, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 16, 582-587
- [12] Jung Y-J., Choi J-M., Choi H-S., Kim Y-S., 1996, Study of co-precipitation of alkali metal cations by various carbaminates, *J. Korean Chem. Sci.*, 40, 724
- [13] Kim Y-S., Jung Y-J., Choi H-S., 1998, Metyl-izobutyl-ketone as a co-precipitation compounds in multi stage of separations metal kations, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 19, 50-54
- [14] DeCarlo E.H., Zeitlin H., 1982, Separation of copper, cobalt, nickel, and manganese from deep sea ferromanganese nodules by absorbing colloid flotation, *Anal. Chem.*, 54, 898-903
- [15] Mizuike A., Hiraide M., 1982, Separation and preconcentration of trace substances – III. Flotation as a preconcentration technique, *Pure Appl. Chem.*, 54, 1555 – 1563
- [16] Ghazy S.E., 1995, Removal of cadmium, lead, mercury, tin, antimony and arsenic from drinking and seawater by colloid precipitate flotation, *Sep. Sci. Technol.*, 30, 933-947

- [17] Walkowiak, 1991, Mechanism of selective ion flotation. 1. Selective flotation of transition metal cations. *Sep. Sci. Technol.*, 26, 559-568
- [18] Koutlemani M.M., Mavros P., Zouboulis A.I., 1994, Novel quaternary ammonium salt for highly selective separations metal ions, *Sep. Sci. Technol.*, 29, 867-874
- [19] Jong F.D., Reinhoudt D.N., 1981, Stability and reactivity of crown - ether complexes, *Academic Press.*, London
- [20] Bond A.H., Chiarizia R., Huber V.J., Dietz M.L., Herlinger A.W., Hay B.P., 1999, Synergistic solvent extraction of alkaline earth cations by mixtures of di-*n*-octylphosphoric acid and stereoisomers of dicyclohexano-18-C-6, *Anal. Chem.*, 71, 2757-2765
- [21] Bartsch R.A., Way J.D., 1996, Chemical Separation with Liquid Membranes: An Overview, ACS Symposium Series 642, [in] Chemical separation with liquid membranes, R.A. Bartsch, J.D. Way [Eds.], Washington, DC
- [22] Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J.M., Cattall, R.W., Kolev, S.D., 2006, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membrane Sci.*, 281, 7-41
- [23] Ludwig R., 2000, Calixarenes in analytical and separation chemistry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367, 103-128
- [24] Alexandratos, S.D., Stine, C.H.L., 2004, Synthesis of ion-selective polymer-supported crown ethers: a review, *Reactive & Functional Polymers*, 60, 3-16
- [25] Robak W., Apostoluk W., Maciejewski P., 2006, Analysis of liquid-liquid distribution constants of nonionizable crown ethers and their derivatives. *Anal. Chim. Acta*, 569, 119-131
- [26] Bartsch R.A., Charewicz W.A., Kang S.I., Walkowiak W., 1987, Proton-coupled transport of alkali metal cations across liquid membranes by ionizable crown ethers, ACS Symposium Series 347 [in] Liquid membranes, theory and applications, R.D. Noble, J.D. Way [Eds.], Washington, 86-97
- [27] Kim J.S., Cho M.H., Lee S.C., Pang J.H., Lee J.H., Ohki A., 1999, Lead selective lipophilic acyclic diionizable polyethers, *Talanta*, 49, 69-75
- [28] Hayashita T., Sawano H., Higuchi T., Indo M., Hiratani K., Zhang Z.Y., Bartsch R.A., 1999, Molecular design of acyclic polyether dicarboxylic acids possessing pseudo-18-crown-6 frameworks for selective lead(II) extraction, *Anal. Chem.*, 71, 791-795
- [29] Schultz J.C., Warr G.G., 1998, Selective flotation of metal ions onto AOT and dodecyl sulfate films at the air/solution interface, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2807-2809
- [30] Koide Y., Oka T., Imamura A., 1993, The selective flotation of cesium ion with resorcinol type calix[4]arenes with alkyl side chains, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 2137-2132
- [31] Koide Y., Terasaki H., Sato H., Shesonji H., Yamada K., 1996, Flotation of uranium from sea water with phosphate ethers of C-undecylcalix[4]resorcinarene, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69, 785-790
- [32] Charewicz W., Grabowska J., Bartsch R.A., 2000, Flotation of Co(II), Sr(II), and Cs(I) cations with proton-ionizable lariat ethers, *Sep. Sci. Technol.*, 37, 1479-1494
- [33] Ulewicz M., Walkowiak W., Jang Y., Kim J.S., Bartsch R.A., 2003, Ion flotation of cadmium(II) and zinc(II) in the presence of proton-ionizable lariat ethers, *Anal. Chem.*, 75, 2276-2279

- [34] Ulewicz M., Walkowiak W., Brandt K., Porwolik-Czomberlik I., 2003, Ion flotation of zinc(II) and cadmium(II) in the presence of side-armed diphosphaza-16-crown-6-ether, *Sep. Sci. Technol.*, 38, 633
- [35] Walkowiak W., Ulewicz M., Kozłowski C. A., 2002, Application of macrocycle compounds for metal ions separation and removal – a review, *Ars Separatoria Acta*, 1, 87-98
- [36] Maciejewski, P. Walkowiak, W., 2004, Selective removal of cesium(I), strontium(II) and barium(II) cations with proton-ionizable lariat ethers in the ion flotation process, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 38, 139-146
- [37] Maciejewski, P., 2005, Selective removal of cesium(I), strontium(II) barium(II) and lead(II) cations with proton-ionizable lariat ethers in the ion flotation process, Doctoral dissertation, Wrocław University of Technology, Wrocław
- [38] Walkowiak W., 2006, Use of macrocyclic compounds as new-type surfactants for selective removal of metal ions, *Przemysł Chemiczny*, 85(8-9), 1359-1364
- [39] Girek T., Kozłowski C.A., Koziół J.J., Walkowiak W., Korus I., 2005, Polymerisation of β -cyclodextrin with succinic anhydride - Synthesis, characterization, and ion flotation of transition metals, *Carbohydrate Polymers*, 59(2), 211-215
- [40] Kozłowski C.A.; Girek T.; Walkowiak W., Kozłowska J., 2006a, The effect of β -CD polymers structure on the efficiency of copper(II) ion flotation *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 55(1-2), 1388-3127