Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

Zastosowanie polimerów funkcjonalnych do usuwania/odzysku metali z surowców wtórnych

Analiza próbek środowiskowych i przemysłowych - laboratorium

Prowadzący: dr inż. Magdalena Pilśniak-Rabiega
Kontakt: pok. 1.25, bud. A3
magdalena.pilsniak@pwr.edu.pl

Miejsce zajęć: lab. 1.18, bud. A3

Wprowadzenie

Intensywny rozwój nowych technologii i materiałów wiąże się ze zwiększonym zapotrzebowaniem na różne surowce naturalne, np.: ropę naftową, gaz ziemny, węgiel, metale, co powoduje ich większą eksploatację i wyczerpywanie się złóż pierwotnych. Zwiększające się potrzeby ludzkości wymagają poszukiwania nowych źródeł zaopatrzenia w surowce mineralne i opracowania nowych metod recyklingu materiałów.

Recykling metali przynosi wiele wymiernych korzyści, zarówno ekologicznych (zmniejszenie nakładów energii, redukcja zanieczyszczeń, ochrona zasobów naturalnych, odciążenie składowisk odpadów), jak i ekonomicznych (stabilizacja cen metali na rynku).

Do odzysku metali z ubogich rud i źródeł wtórnych, takich jak: ścieki pogalwaniczne, odpady elektroniczne i elektrotechniczne stosuje się metody hydrometalurgiczne, które gwarantują ich wydobycie [1]. Skuteczność tych metod uwarunkowana jest możliwością roztwarzania odzyskiwanego metalu w roztworze ługującym oraz możliwościami jego koncentrowania i wydzielania.

Od kilku dekad intensywnie rozwijane są polimery funkcjonalne (sorbenty polimerowe), będące usieciowanymi kopolimerami o rozwiniętej powierzchni z wbudowanymi grupami funkcyjnymi (ligandami) [2]. Do tej grupy sorbentów polimerowych należą wymieniacze jonowe i żywice chelatujące.

Jonity (wymieniacze jonowe) to polimery posiadające grupy funkcyjne mogące całkowicie dysocjować w wodzie, mające charakter silnych lub słabych kwasów i zasad, zdolnych do wiązania ruchliwych przeciwjonów - kationów lub anionów. Ze względu na rodzaj wymienianych jonów dzieli się je na kationowe i anionowe. Polimery posiadające zdolność wiązania (na zasadzie wymiany jonów) obecnych w wodzie kationów nazywane są kationitami i najczęściej posiadają silnie kwasowe grupy sulfonowe lub słabo kwasowe grupy karboksylowe, tiolowe czy fenolowe. Anionitami są z kolei usieciowane polimery posiadające grupy o charakterze zasadowym (aminy, czwartorzędowe wodorotlenki amoniowe), mogące

wymieniać aniony z roztworem. Podstawowym parametrem charakteryzującym jonit jest jego zdolność wymienna, oznaczająca ilość jednowartościowych jonów mogących zostać wymienionych z roztworem, podawana na gram suchej lub spęcznionej żywicy [2]. Wymiana jonów jest odwracalna i stechiometryczna, ale procesowi temu towarzyszą reakcje uboczne, przeważnie niestechiometryczne i dlatego cały proces nazywamy sorpcją.

Żywice kompleksujące są sorbentami jonów lub cząsteczek, tworząc z nimi wiązania koordynacyjne. W hydrometalurgii najczęściej wykorzystywane są żywice tworzące kompleksy z metalami, głównie przejściowymi, w wyniku oddziaływania wolnych elektronów ligandu z orbitalami kationu metalu [3]. Jonity kompleksujące tworzące kompleksy z wykorzystaniem dwóch lub więcej atomów koordynujących w ligandzie nazywane są jonitami chelatującymi lub żywicami chelatującymi (ang. chelating resins) i są najczęściej spotykanym typem tych żywic.

Zastosowanie sorbentów polimerowych, o budowie umożliwiającej sorpcję lub/i wymianę określonych jonów metali, w hydrometalurgicznych metodach pozyskiwania metali stwarza duże możliwości, ponieważ materiały polimerowe wykazują zdolności sorpcyjne z bardzo rozcieńczonych roztworów. Mają one przewagę nad powszechnie stosowanymi węglami aktywnymi dzięki lepszej zdolności sorpcyjnej, większej wytrzymałości mechanicznej i możliwości wielokrotnego użycia, bez kosztownej regeneracji.

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie zależności pomiędzy rodzajem zastosowanych sorbentów polimerowych, a ich zdolnością sorpcyjną wobec wybranych jonów metali (Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Fe(III)) z roztworów wodnych otrzymanych w wyniku ługowania surowców wtórnych roztworami kwasów.

Wykonanie ćwiczenia

1. Odważyć około 0,2 g (z dokładnością do 0,0001 g) sorbentów polimerowych, tj. anionitu, kationitu i żywicy chelatującej, do polietylenowych pojemników (poj. 50 cm^3).
2. Odmierzyć do każdego pojemnika po 20,00 cm^3 roztworu rzeczywistego, otrzymanego w wyniku ługowania surowców wtórnych (odpadów przemysłowych, samochodowych lub zużytych chemicznych źródeł energii) kwasem solnym, kwasem

azotowym(V), kwasem siarkowym(VI) lub wodą królewską. Charakterystyka roztworu rzeczywistego będzie podana podczas zajęć laboratoryjnych.

3. Umieścić przygotowane próbki w wytrząsarce. Wytrząsać próbki przez ok. 1 h w temperaturze pokojowej przy szybkości wytrząsania 100÷120 cykli/min.
4. Oddzielić roztwory od ziaren polimeru.
5. Przygotować roztwory wzorcowe do krzywej wzorcowej dla wybranych metali (Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Mn(II), Fe(III)), na podstawie zakresu pomiarowego krzywej wzorcowej przedstawionego w Tabeli 1.
6. Zmierzyć stężenia wybranych metali w każdym z roztworów, wykorzystując technikę absorpcyjnej spektrometrii atomowej, z atomizacją próbki w płomieniu (F-AAS), w atmosferze acetylen–sprężone powietrze [4].

Tabela 1. Parametry instrumentalne dla AAS oraz zakres liniowości krzywych wzorcowych oznaczanych pierwiastków

Pierwiastek	**Cu**	**Co**	**Ni**	**Mn**	**Fe**
Szerokość szczeliny, *w* [nm]	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2
Długość fali, λ [nm]	324,7	240,7	232,0	279,5	248,3
Natężenie prądu w lampie, *I* [mA]	4	7	4	5	5
Zakres liniowości krzywej wzorcowej, *C* [mg/dm^3]	0,03-10	0,05-15	0,1-20	0,02-5	0,06-15

Obliczenia

1. Sorpcja jonu metalu na polimerze

$$S_A = \frac{(C_0 - C_x) \cdot V}{m_s}[mg/g_{\text{suchego polimeru}}] = \frac{(C_0 - C_x) \cdot V}{M_A \cdot m_s}[mmol/g_{\text{suchego polimeru}}]$$

S_A – wartość sorpcji jonu metalu, [mg/g] lub [mmol/g],
C_0 – stężenie początkowe jonu metalu, [mg/dm^3],
C_x – stężenie jonu metalu po sorpcji, [mg/dm^3],
V – objętość roztworu rzeczywistego, [dm^3],
m_s – masa suchego polimeru, [g],
M_A – masa molowa metalu.

2. Współczynnik podziału (K_d)

$$K_d = \frac{S_A \cdot \rho_R}{C_x}$$

K_d - współczynnik podziału jonu metalu, bezwymiarowy,
S_A – wartość sorpcji jonu metalu, [mg/g],
C_x – stężenie jonu metalu po sorpcji, [mg/dm^3],
ρ_R – gęstość rozpuszczalnika, [g/dm^3].

3. Wydajność sorpcji jonu metalu na polimerze

$$S_A = \frac{C_0 - C_x}{C_0} * 100\%$$

S_A – wartość sorpcji jonu metalu, [mg/g],
C_0 – stężenie początkowe jonu metalu, [mg/dm^3],
C_x – stężenie jonu metalu po sorpcji, [mg/dm^3].

Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Krótki wstęp teoretyczny.
2. Cel ćwiczenia.
3. Opis wykonywanych czynności i przeprowadzonych badań.
4. Wyniki pomiarów i obliczenia (masa suchego polimeru, sorpcja dla wybranych jonów metali (wyrażona w [mg/g] i [mmol/g]), współczynniki podziału, wydajność sorpcji)).
5. Podsumowanie i wnioski (wyjaśnienie obserwowanych zależności).

Zakres materiału na kartkówkę

1. Polimery funkcjonalne – podział, budowa, zastosowanie.
2. Sorbenty polimerowe w procesie sorpcji.
3. Roztwarzanie metali w kwasach.
4. Znajomość pojęć: hydrometalurgia, ługowanie.
5. Płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa (F-AAS) – zasada techniki analitycznej.

Literatura

1. F. Łętowski, *„Podstawy hydrometalurgii”*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1975.
2. Z. Floriańczyk, S. Penczek, „*Chemia polimerów”*, t. III red. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.

3. Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy, pod red. M.Streat'a i D.Nadena, John Wiley & Sons, 1987.
4. A. Cygański, „*Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*", Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002.