



Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

**Zastosowanie polimerów funkcjonalnych
do usuwania/odzysku metali z surowców wtórnych**
Analiza próbek środowiskowych i przemysłowych - laboratorium

Prowadzący: dr inż. Magdalena Piłśniak-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 cm³).
2. Odmierzyć do każdego pojemnika po 20,00 cm³ 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.

- Umieścić przygotowane próbki w wytrząsarce. Wytrząsać próbki przez ok. 1 h w temperaturze pokojowej przy szybkości wytrząsania 100÷120 cykli/min.
- Oddzielić roztwory od ziaren polimeru.
- 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.
- 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

- 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/dm³],

C_x – stężenie jonu metalu po sorpcji, [mg/dm³],

V – objętość roztworu rzeczywistego, [dm³],

m_s – masa suchego polimeru, [g],

M_A – masa molowa metalu.

- 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/dm³],
 ρ_R - gęstość rozpuszczalnika, [g/dm³].

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/dm³],
 C_x - stężenie jonu metalu po sorpcji, [mg/dm³].

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. Roztworzenie 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.