

Wojciech SAWIŃSKI, Joanna FEDER-KUBIS, Wojciech LUDWIG

e-mail: wojciech.sawinski@pwr.wroc.pl

Wydział Chemiczny, Zakład Inżynierii Chemicznej, Politechnika Wrocławska, Wrocław

## Ekstrakcja jonów miedzi w ceramicznym kontaktorze membranowym

### Wstęp

Jedną z metod pozwalających na usunięcie jonów metali z roztworów wodnych jest ekstrakcja. W klasycznie przeprowadzonym procesie stosuje się rozpuszczalniki organiczne, które ze względu na swoją lotność stanowią zagrożenie dla obsługi instalacji, mają niekorzystny wpływ na środowisko naturalne i konieczne jest stałe uzupełnianie wymaganego poziomu rozpuszczalnika.

Istnieje wiele cieczy jonowych, które ze względu na znikomą parowność par oraz stabilność chemiczną i termiczną, mogą z powodzeniem zostać użyte jako rozpuszczalniki w procesie ekstrakcji [Sawiński, 2000].

Hydrofobowe ciecze jonowe znalazły się w kręgu zainteresowań badaczy pracujących nad usuwaniem jonów metali, szczególnie w obszarze selektywnej separacji. Kilka cieczy jonowych przebadano w kontekście selektywnego rozdziału roztworów zawierających jony  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  [de los Rios, 2010].

Ekstrakcja jonów metali w znaczący i selektywny sposób może zostać poprawiona poprzez użycie eterów koronowych [Gherroua i in., 2002].

Rozpuszczalnik, który jest cieczą jonową z rozpuszczonym w niej eterem koronowym jawi się jako bardzo obiecujące rozwiązanie techniczne. Jednakże rozważania aplikacyjne zawsze muszą brać pod uwagę koszty. W tym przypadku mamy do czynienia z mieszaniną substancji nie należących do najtańszych, a zatem należy opracować taki proces, w którym straty zarówno cieczy jonowej jak i eteru koronowego będą minimalne. Kontaktory membranowe pozwalają na utworzenie ściśle określonej powierzchni wymiany masy, a poprzez odpowiednie modyfikacje powierzchni membrany można ograniczyć straty rozpuszczalnika poprzez porywanie lub wymywanie [de los Rios i in., 2009]. W przypadku kontaktora membranowego dobierając rozpuszczalnik do danego surowca nie trzeba rozpatrywać różnicy gęstości faz, jak to ma miejsce w przypadku układów bezprzeponowych.

Z technicznego punktu widzenia ciekawą opcją jest zastosowanie membran ceramicznych, które są odporne chemicznie i umożliwiają pracę w wysokich temperaturach [Drioli i in., 2006].

Celem pracy było określenie możliwości zastosowania ceramicznego kontaktora membranowego jako urządzenia umożliwiającego usuwanie jonów metali na drodze ekstrakcji ciecz-ciecz z roztworów wodnych.

### Materiały i metody

Badania obejmowały kilka etapów: syntezę cieczy jonowej, dobór rozpuszczalnika, przygotowanie kontaktora membranowego, budowę stanowiska doświadczalnego i wreszcie pomiary kinetyki transportu jonów  $Cu^{2+}$  przez podpartą ciekłą membranę.

#### Odczynniki

Do eksperymentów wytypowano jedną ciecz jonową: bis(trifluorometylosulfonylo)imidex 1-decylo-3-metylo imidazoliowy [ $C_{10}MIM$ ][ $NTf_2$ ]. Jest to hydrofobowa ciecz charakteryzująca się niską rozpuszczalnością w wodzie (<0,1% v/v). Związek ten zsyntezowano stosując: metyloimidazol (Merck, 99%), bromek decylu (Sigma-Aldrich, 99%) oraz  $Li[NTf_2]$  (Solvent Innovation, 99%).

Ponadto w pracy użyto eterów koronowych: 18-korona-6 ( $C_{12}H_{24}O_6$ ), dibenzo-18-korona-6 ( $C_{20}H_{24}O_6$ ), dibenzo-24-korona-8 ( $C_{24}H_{32}O_8$ ), 4,13-diaza-18-korona-6 ( $C_{12}H_{26}N_2O_4$ ) (wszystkie eter koronowe zakupiono w Sigma-Aldrich).

Poza tym zastosowano następujące odczynniki: siarczan miedziowy ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) (POCH), kuprizon (Sigma), cytrynian amonu (POCH), amoniak (POCH), kwas siarkowy (POCH, 98%), etanol (POCH, 96%),

fosforan tributylu (TBP) (Aldrich), toluen (POCH, czda), aceton (POCH, czda), chloroform (POCH, czda), kwas siarkowy (POCH) i oktadecytrimetoksykrzemian (Sigma-Aldrich, 90%). W doświadczeniach używano wody dejonizowanej.

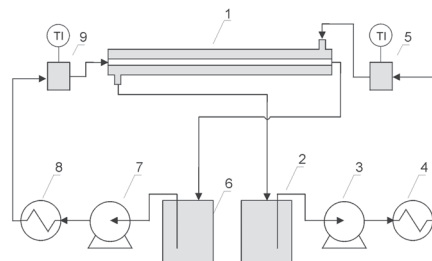
#### Metody badawcze

W celu wyznaczenia współczynników podziału jonów  $Cu^{2+}$  mieszanina odpowiednią ilość wodnego roztworu siarczanu miedzi z danym rozpuszczalnikiem zawierającym określony eter koronowy (lub z bez eteru) przez 24 godziny w termostatomowanej wytrząsarce w temperaturze 25°C, następnie w celu uzyskania dokładnego rozdziału obu faz mieszaninę wirowano przez 15 min (800 obr./min.) i rozdzielano fazy.

Stężenia jonów miedzi  $Cu(II)$  w roztworach wodnych oznaczano spektrofotometrycznie, wykorzystując metodę kuprizonową, do uzyskania barwnych kompleksów miedzi. Po wyznaczeniu krzywych wzorcowych sprawdzono, że na dokładność metody nie ma wpływu obecność w roztworze cieczy jonowej lub eteru koronowego. Pomiary spektrofotometryczne wykonano za pomocą spektrofotometru Helios  $\gamma$  firmy Thermo Elektron.

W pracy stworzona została membrana, która nie była wcześniej opisana w literaturze. Jej podporę stanowiła warstwa ceramiczna membrany wyprodukowanej przez firmę Hyflux. Suport ten zbudowany był z tlenku glinu  $\alpha$   $Al_2O_3$ , a jego warstwą okrywającą był tlenek krzemu  $SiO_2$ . Zastosowano suporty o długości 450 mm, średnicy zewnętrznej 3,9 mm i średnicy wewnętrznej 2,8 mm; rozmiar porów wynosił 20 nm, a porowatość membrany 60–70%.

Powierzchnię tej membrany zmodyfikowano używając związku krzemooorganicznego, oktadecytrimetoksylanu, dzięki czemu otrzymano powierzchnię hydrofobową. Następnie wolne przestrzenie membrany wypełniono cieczą jonową [ $C_{10}MIM$ ][ $NTf_2$ ] zawierającą 0,1 M eter koronowy (4,13-Diaza-18-korona-6). Eter koronowy pełni rolę przenośnika, który ma na celu efektywny transport jonów metalu przez membranę. Do wypełnienia membrany zastosowano mieszaninę, która charakteryzuje się największym współczynnikiem podziału dla przebadanych układów woda –  $Cu(II)$  – [ $C_{10}MIM$ ][ $NTf_2$ ] + eter koronowy. Membranę umieszczono wewnątrz kontaktora (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat aparatury doświadczalnej. 1 – kontaktor, 2 – zbiornik surowca, 3, 7 – pompa, 4, 8 – termostat, 5, 9 – komórka pomiarowa, 6 – zbiornik akceptora

Surowiec o stężeniu 0,5 g/dm<sup>3</sup>  $Cu(II)$  podawano pompą zębatą ze zbiornika o pojemności 0,5 dm<sup>3</sup> do wnętrza membrany, zewnętrzną stronę membrany omywała faza akceptorowa. Przepływy objętościowe i temperatury obu strumieni były dokładnie kontrolowane. Obie fazy przetłaczano w obiegu zamkniętym. Jako fazę akceptorową zastosowano czystą wodę oraz wodne roztwory  $H_2SO_4$  (od 0,2 do 2 M). Eksperymenty, w których zastosowano czystą wodę jako fazę akceptorową, oprócz określenia kinetyki procesu, miały również na celu sprawdzenie, czy membrana została prawidłowo wykonana tj. czy nie ma szybkiego wyrównania się stężeń w obu fazach – co świadczy o tym, że oba strumienie swobodnie się mieszają oraz czy znajdująca się wewnątrz porów membrany ciecz jonowa nie wypływa na zewnątrz.

## Wyniki badań i dyskusja

W pierwszym etapie badań wyznaczono równowagi ekstrakcyjne cieczy – ciecz dla układów: rozpuszczalnik – Cu(II) – woda.

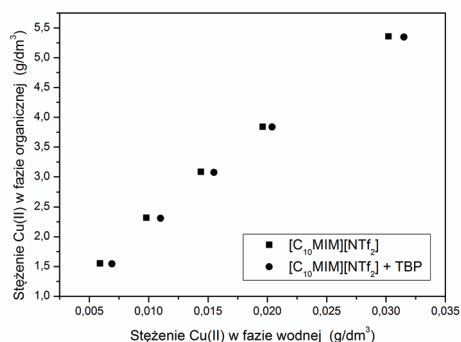
Jako rozpuszczalnik zastosowano trzy czyste związki chemiczne: toluen, TBP i  $[C_{10}MIM][NTf_2]$  oraz mieszaninę składającą się z równych części objętościowych TBP i  $[C_{10}MIM][NTf_2]$ .

Ponadto wyznaczono równowagi cieczy – ciecz dla 0,1 M roztworów wybranych eterów koronowych w każdym z tych rozpuszczalników (Tab. 1). Zgodnie z oczekiwaniami stwierdzono, że czyste rozpuszczalniki organiczne nie nadają się do ekstrakcji jonów miedzi. Dodanie eterów koronowych nie wpłynęło na ich użyteczność. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że współczynnik podziału w układzie rozpuszczalnik organiczny – eter koronowy – woda jest bardzo niski, oznacza to, że po zetknięciu fazy organicznej z fazą wodną większość cząsteczek eteru przeszła do niej i tam pozostała, w związku z czym w fazie organicznej nie pojawiły się kompleksy eteru z Cu(II) na poziomie czułości metody pomiarowej.

Tab. 1. Składy zastosowanych rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	Eter koronowy
Toluen	18-korona-6
Fosforan tributylu (TBP)	DB-18-korona-6
$[C_{10}MIM][NTf_2]$	DB-24-korona-8
TBP + $[C_{10}MIM][NTf_2]$ 1:1 v/v	4,13-diaza-18-korona-6

Również czysta ciecz jonowa  $[C_{10}MIM][NTf_2]$  okazała się bezużyteczna w tym procesie. W tym przypadku można było liczyć na wymierne efekty, gdyż w literaturze jest szereg doniesień o ekstrakcji jonów metali czystymi cieczami jonowymi bez dodatku czynnika kompleksującego [Lozano i in., 2011].



Rys. 2. Równowaga cieczy – ciecz dla układu: rozpuszczalnik + 4,13-diaza-14 korona-6 – Cu(II) – woda

Zadowalające wyniki uzyskano dla rozpuszczalnika, którym był 0,1 M r-r eteru koronowego w cieczy jonowej lub w mieszaninie cieczy jonowej z TBP. TBP jest rozpuszczalnikiem stosowanym w ekstrakcji od wielu lat, główny problem związany z jego zastosowaniem wynika z faktu zbliżonej gęstości do wody (gęstość TBP w 293,1 K wynosi 970 kg/m<sup>3</sup>). W związku z tym od samego początku badań nad tym rozpuszczalnikiem rozpatrywano użycie jego mieszanin z innymi substancjami. W technice membranowej różnica gęstości pomiędzy fazą donorową i fazą akceptorową nie odgrywa żadnej roli procesowej. Również nie ma żadnych przeciwwskazań, żeby zastosować TBP jako ciekłą membranę stykającą się bezpośrednio z fazą wodną.

Odkrycie stabilnych cieczy jonowych spowodowało, że podjęto badania nad rozpuszczalnikami będącymi mieszaniną cieczy jonowej z TBP i stwierdzono, że dodanie TBP zwiększa współczynnik podziału fenoli pomiędzy fazę cieczy jonowej, a fazę wodną [Egorov i in., 2008]. Postanowiono zatem sprawdzić jak wpłynie dodanie TBP do cieczy jonowej (mieszanina 1:1 v/v) na wartość współczynnika podziału. Dla eteru 18-korona-6 i czystej cieczy jonowej współczynnik podziału ( $m$ ) leży w zakresie od 23 do 44 (i od 20 do 41 dla mieszaniny z TBP); dla DB-18-korona-6  $m$  od 7 do 12 (od 7 do 11); dla DB-24-korona-6  $m$  od 4 do 8 (od 4 do 7); dla 4,13-Diaza-14-korona-6  $m$  od 170 do 260 (od 170 do 225). Najwyższy współczynnik podziału uzyskano dla rozpuszczal-

nika będącego 0,1 M roztworem 4,13-diaza-18-korona-6 w  $[C_{10}MIM][NTf_2]$  i roztwór ten został wytypowany do dalszych badań.

Strumień jonów  $Cu^{2+}$  obliczono dla każdego eksperymentu z zależności:

$$I = \frac{\Delta n}{A_p t} \quad (1)$$

gdzie:

$\Delta n$  – liczność jonów  $Cu^{2+}$ ,

$t$  – czas trwania eksperymentu,

$A_p$  – powierzchnia wymiany masy wyrażona jako średnia logarytmiczna z powierzchni wewnętrznej i zewnętrznej membrany.

W przypadku kiedy podano surowiec i fazę akceptorową w temperaturze 20°C uzyskano  $I = 1,6 \cdot 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>s. W związku z tym postanowiono przyspieszyć proces poprzez podwyższenie temperatury fazy akceptorowej. Różnica temperatur  $\Delta T = 25$  K spowodowała wzrost strumienia do  $7,5 \cdot 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>s. Wszystkie późniejsze eksperymenty wykonano stosując tę wartość różnicy temperatur.

Zmieniano natężenia przepływu surowca ( $Re = 1300 \div 2700$ ) i fazy akceptorowej ( $Re = 400 \div 1200$ ). Stwierdzono, że zwiększenie przepływu objętościowego surowca w badanym zakresie poprawiło szybkość wymiany masy o 38%, a zwiększenie przepływu objętościowego fazy akceptorowej w badanym zakresie o 44%.

Bardzo duży wpływ na szybkość transportu jonów miedzi miało dodanie  $H_2SO_4$  do fazy akceptorowej. Dla 2 M roztworu  $H_2SO_4$  uzyskano strumień  $I = 9,52 \cdot 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>s.

## Wnioski

Uzyskane wyniki badań wskazują na to, że proces przenikania jonów jest bardzo powolny, wiąże się to z koniecznością wędrówki czynnika kompleksującego przez całą membranę ceramiczną, oraz z oporami wnikania masy.

Należy zauważyć, że uzyskane wartości są tego samego rzędu jak dla podobnie spreparowanych membran polimerowych przy uwzględnieniu poprawki na grubość membrany [Gherroua i in., 2002].

Szybkość transportu jonów metalu można zwiększyć poprzez umiejętną modyfikację warunków procesowych – przede wszystkim zmianę pH fazy akceptorowej i podwyższenie jej temperatury oraz w mniejszym stopniu zwiększenie burzliwości przepływających przez kontaktor faz.

Ponadto stwierdzono, że dodanie fosforanu tributylu do cieczy jonowej jest atrakcyjnym rozwiązaniem technicznym

## LITERATURA

- Drrioli E., Criscuoli A., Curcio E., 2006. *Membrane contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities*, Elsevier, Oxford
- Egorov V.M., Smirnova S.V., Pletnev I.V., 2008. Highly efficient extraction of phenols and aromatic amines into novel ionic liquids incorporating quaternary ammonium cation. *Sep. Purif. Tech.*, **63**, 710-715. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.06.024
- Gherroua A., Kerdjoudj H., Molinari R., Drrioli R., 2002. Facilitated Co-transport of Ag(I), Cu(II), and Zn(II) ions by using a crown ether as carrier: influence of the SLM preparation method on ions flux. *Sep. Sci. Tech.*, **37**, 2317-2336. DOI: 10.1081/SS-120003515
- Lozano L.J., Godínez C., de los Ríos A.P., Hernández-Fernández F.J., Sánchez-Segado S., Alguacil F.J., 2011. Recent advances in supported ionic liquid membrane technology. *J. Mem. Sci.*, **376**, 1-14. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.036
- de los Ríos A.P., 2010. Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 605-608. DOI: 10.1021/je9005008
- de los Ríos A.P., Hernández-Fernández F.J., Tomás-Alonso F., Palacios J.M., Vílora G., 2009. Stability studies of supported liquid membranes based on ionic liquids: Effect of surrounding phase nature. *Desalination*, **245**, 776-782. DOI: 10.1016/j.desal.2009.02.051
- Sawiński W., 2004. Niskotemperaturowe cieczy jonowe. *Inż. Chem. Proc.*, **25**, 169-181

*Praca była finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.*