

Získavanie a odstraňovanie kovov z vodných roztokov pertrakciou a extrakciou z membrán. Kinetika pertrakcie medi

Miroslav Baron¹ a Štefan Schlosser²

Recovery and removal of heavy metals from aqueous solutions by pertraction and membrane based extraction. Kinetics of pertraction of copper

Overview on membrane based solvent extraction and pertraction through liquid membranes and their application in recovery of heavy metals from aqueous waste solutions. Recent data shows potential for these processes.

Results of experimental study of influence of sulfuric acid concentration in the stripping solution on pertraction rate are presented. Liquid membrane with carrier Aorga P50 was studied. Rate of stripping is much slower than rate of extraction even when using 4M H₂SO₄. This fact should be reflected in model of mass-transfer presented in the paper. Further study should be directed to search for modifier enhancing stripping rate.

Key words: pertraction, membrane based extraction, liquid membranes, heavy metals, copper, waste waters.

Úvod

Membránové procesy nachádzajú v súčasnosti čoraz väčšie uplatnenie v rôznych odvetviach priemyslu, hlavne pre svoju výbornú deliacu schopnosť v oblasti malých molekúl a iónov, makromolekúl a koloidných častíc (Mulder, 1996; Schlosser a Sabolová, 1997a). Veľmi perspektívnymi procesmi sa ukazujú rozpúšťadlová extrakcia z membrán (REM) a pertrakcia.

Cieľom tejto práce je poskytnúť krátky prehľad o možnostiach využitia REM a pertrakcie pri získavaní alebo odstraňovaní kovov z vodných roztokov, s uvedením prvých výsledkov štúdia transportu medi cez navrstvenú kvapalnú membránu, ktoré umožnia formulovať membránovú fázu a podmienky pertrakcie vo vlákňovom kontakte.

Extrakcia z membrán a pertrakcia

Prestup látky medzi dvoma obmedzene miešateľnými kvapalinami - rozpúšťadlová extrakcia, sa v klasických kontaktoch realizuje v zariadeniach s dispergovaním jednej fázy (sprchové kolóny, miešacie kolóny a pod.), alebo vytváraním filmu z jednej zkvapalín, prípadne kombináciou oboch spôsobov. Novším prístupom je extrakcia z fázového rozhrania kvapalina/kvapalina (L/L) imobilizovaného v mikropórovitej stene - rozpúšťadlová extrakcia z membrán (REM) znázornená schematicky na obr.1 (Prasad and Sirkar, 1992; Schlosser, 1995b, 1997d).

Iným príbuzným spôsobom separácie je pertrakcia cez kvapalné membrány (Boyadzhiev, 1995; Schlosser, 1995a, b, 1997b). Pri pertrakcii sa na rozdiel od extrakcie kontaktujú tri kvapalné fázy, pričom jedna z nich, sa nemieša s ďalšími dvoma a oddeľuje ich, čím vytvára kvapalnú membránu (KM). Kvapalná membrána umožňuje selektívny transport jednej, alebo viacerých zložiek. Na nástrekovej strane membrány sa extrahujú transportované zložky do membrány, prechádzajú cez ňu a na druhej strane membrány sa stripujú (reextrahujú) do stripovacieho roztoku. Typy kvapalných membrán a mechanizmy transportu cez ne sú popísané napríklad v prácach (Boyadzhiev, 1995; Schlosser, 1995a, 1997b). Prednosťou pertrakcie je súčasná extrakcia a stripovanie rozpúšťadla v jednom kontakte.

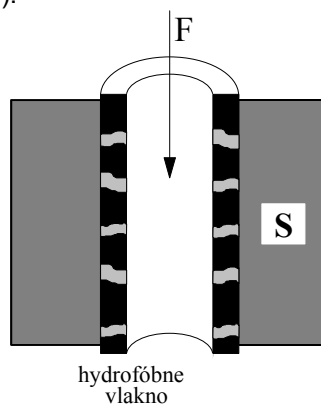
Veľké nádeje sa vkladali do zakotvených KM, nasiaknutých v póroch mikropórovitej steny. Ich výhodou bola forma dutých vlákien, nevýhodou zakotvených KM je však ich krátka životnosť. Novšie

¹ Katedra mineralurgie a environmentálnych technológií Fakulty BERG Technickej univerzity, Park Komenského 19, 043 84 Košice

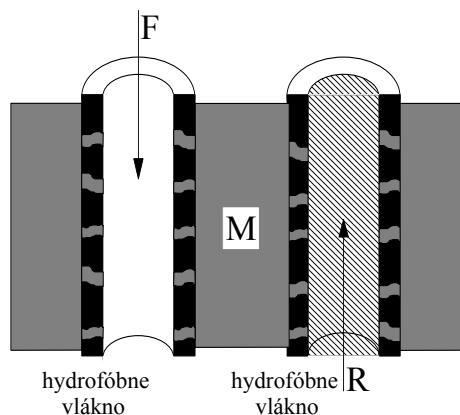
² Katedra chemického a biochemického inžinierstva, CHTF Slovenskej technickej univerzity Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

(Recenzovali: Doc.Ing. Natália Pliešovská, CSc. a Ing.Milan Búgel, CSc. Revidovaná verzia doručená 27.10.1998).

údaje naznačujú možný obrat, pretože sa dosiahli dobré výsledky v poloprevádzke na odstraňovanie chrómu z vody (Anonym, 1998), s predpokladom skorej komercializácie. S úspechom sa testovali kontakory so stekajúcimi vodnými filmami alebo rotujúcimi filmami, ponorenými v membránovej fáze (Boyadzhev, 1987; Lazarova, 1991). Pertrakciu medi v kontakore so stekajúcimi vodnými filmami skúmal (Boyadzhev, 1987). Kontinuálnu pertrakciu chrómu vo filmovom kontakore odskúšal (Fraser, et al., 1994).



Obr.1. Schéma dvojfázovej sústavy pri extrakcii z membrány.



Obr.2. Trojfázová sústava pri pertrakcii vo vláknovom kontakore s hrubovrstvovou KM.

Na kontaktovanie dvoch fáz pri rozpúšťadlovej extrakcii z membrán (obr.1), resp. troch fáz pri pertrakcii (obr.2), možno s výhodou použiť vláknové kontakory s jedným alebo dvomi fázovými rozhraniami, imobilizovanými v póroch mikropórovitých dutých vlákien (Majumdar and Sirkar, 1992; Schlosser, 1995b, 1997d; Bradley, W., et al., 1995). Na uvedených obrázkoch sú kontakory s hydrofóbnymi vláknami, čiže organická fáza je nasiaknutá v póroch steny a fázové rozhranie je na ústí pórov na vnútornej stene vlákien. Hlavné výhody vláknových kontaktorov možno zhrnúť nasledovne:

- umožňujú dosiahnutie veľkých stykových povrchov, ekvivalentných jemne dispergovanej sústave alebo väčších,
- nie je potrebné dispergovanie fáz,
- objemový pomer kontaktovaných fáz sa môže meniť v oveľa väčšom rozsahu ako pri klasickej extrakcii,
- zariadenia sú modulárne a kompaktné.

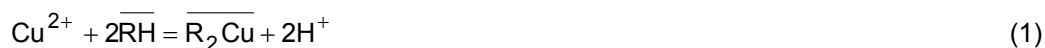
Pri zvažovaní použitia vláknových kontaktorov treba zohľadniť aj ich možné nevýhody:

- zvýšený odpor proti prestupu látky, a to najmä v póroch steny, imobilizujúcej fázové rozhranie,
- nestabilitosť systému s malým medzifázovým napätím.

Využitíu extrakcie z membrán na odstraňovanie kovov sú venované práce (Daiminger et al., 1996; Prasad and Sirkar, 1992; Yang et al., 1996 a Yun et al., 1993). Štúdiu pertrakcie vo vláknových kontaktoch pri získavaní a odstraňovaní kovov sa venujú práce (Cara et al., 1997; Forgová a Schlosser, 1997; Majumdar and Sirkar, 1992; Guha, et al., 1994).

Modelovanie transportu kovu cez navrstvené hrubovrstvové kvapalné membrány

Na sledovanie kinetiky reakcií na fázových rozhraniach pri pertrakcii cez hrubovrstvové KM a na testovanie a výber prenášačov sa používajú pertrakory s navrstvenými KM. Priebeh koncentrácie kovu cez hrubovrstvovú KM je znázornený na obr. 3. Celkovú stechiometriu tvorby komplexu medi s hydroxyoxímami (RH) možno vyjadriť rovnicou (Guha et al., 1994):



Rovnovážnu konštantu extrakcie možno vyjadriť vzťahom:

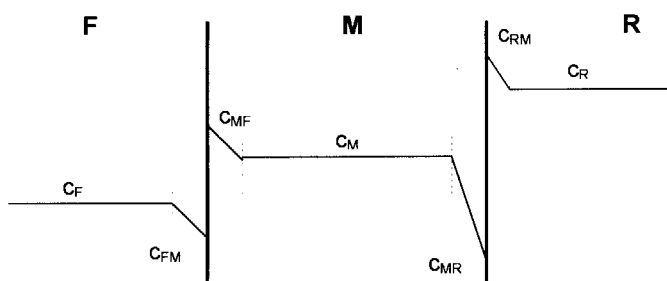
$$K_{\text{extr}} = \frac{[\overline{R_2Cu}][H^+]^2}{[Cu^{2+}][\overline{RH}]^2} \quad (2)$$

Rozdeľovací koeficient na fázovom rozhraní F/M je definovaný vzťahom:

$$D_{rF} = c_{MF}^* / c_{FM}^* \quad (3)$$

Pri navrhovaní modelu pertrakcie kovov cez dobre miešané navrstvené KM v dvojkomorovom pertraktore boli použité tieto predpoklady:

- rýchla reakcia tvorby a rozkladu komplexu kov - prenášač, t.j. určujúci je odpor proti prestupu látky difúziou v medzných vrstvách,
- rovnaké hydrodynamické podmienky pri oboch medzifázových rozhraniach v membráne, teda platnosť vzťahu $k_{MF} = k_{MR} = k_M$,
- rovnováha (kov, prenášač, komplex) na všetkých fázových rozhraniach,
- koncentrácia komplexu kovprenášač v organickej fáze na rozhraní M/R sa blíži k nule (účinné stripovanie s nadbytkom reagenta),
- konštantné objemy fáz.



Obr.3. Priebeh koncentrácie permeanta pri pertrakcii kovov cez hrubovrstvovú dobre miešanú kvapalnú membránu.

Potom pre zmeny koncentrácie v jednotlivých fázach je možné odvodiť rovnice:

$$\frac{dc_F}{dt} = - \frac{k_F k_M A_F (D_F c_F - c_M)}{V_F (k_F + k_M D_F)} \quad (4)$$

$$\frac{dc_M}{dt} = \frac{k_M A_R}{V_M} \left[\frac{k_F A_F (D_F c_F - c_M)}{A_R (k_F + k_M D_F)} - c_M \right] \quad (5)$$

$$\frac{dc_R}{dt} = \frac{k_M A_R}{V_R} c_M \quad (6)$$

Pre koncentráciu v membránovej fáze platí na základe materiálovej bilancie celého kontaktora vzťah:

$$c_M = \frac{V_F (c_{F0} - c_F) - V_R c_R}{V_M} \quad (7)$$

ktorý umožňuje výpočet c_M z experimentálne stanovených hodnôt koncentrácií vodných roztokov. Pre hustotu toku kovu cez fázové rozhrania na strane nástreku a stripovacieho roztoku platí rovnica:

$$J = \frac{V}{A} \frac{dc}{dt} \quad (8)$$

pričom pre začiatočnú hodnotu hustoty toku cez extrakčné rozhranie, J_{F0} , sa hodnoty zmeny koncentrácie v čase dc/dt určili ako smernice závislosti c_F na začiatku experimentu. Pre maximálnu hodnotu hustoty toku cez stripovacie rozhranie, $J_{R,max}$, ktorý reprezentuje vlastne celkový tok cez hrubovrstvovú KM, bola použitá smernica lineárnej časti koncentračnej závislosti c_R (pozri obr. 5).

Experimentálna časť

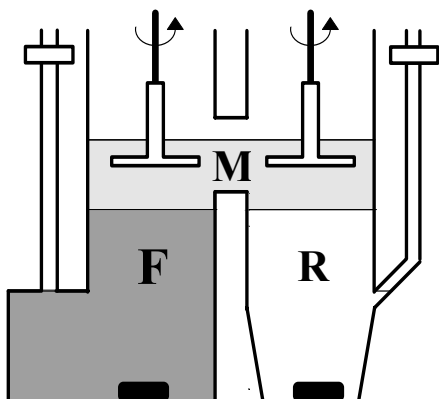
Cieľom experimentov bolo skúmať vplyv koncentrácie stripovacieho roztoku na hustotu toku medi pri pertrakcii cez kvapalnú membránu s prenášačom Acorga P50.

Surovina: Vodný roztok CuSO_4 , začiatočná koncentrácia Cu, $c_{F_0} = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $\text{pH}_{F_0} = 2,5$.

Membránová fáza: $0,2 \text{ kmol.m}^{-3}$ ACORGA P50 (2-hydroxy-5-nonylbenzaldehyd oxim) v n-alkánoch.

Stripovací roztok: 1 až $4 \text{ kmol.m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$.

Analytika medi: Koncentrácia medi vo vodných fázach bola určovaná komplexometrickou titráciou s EDTA, s použitím murexidu ako indikátora.



Kontaktor: Ako pertraktor bol používaný dvojkomorový sklenený kontaktor s kvapalnou membránou (M), navrstvenou nad vodnými roztokmi suroviny (F) a stripovacieho roztoku (R), ktorý je znázornený na obr.4. Podrobnejší popis kontaktora a postup práce je uvedený v práci (Schlosser, 1997c).

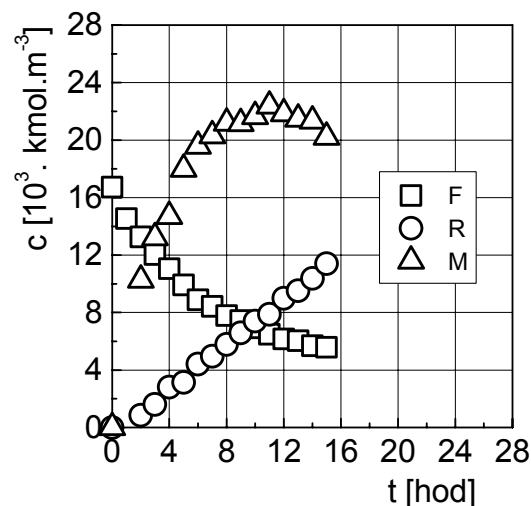
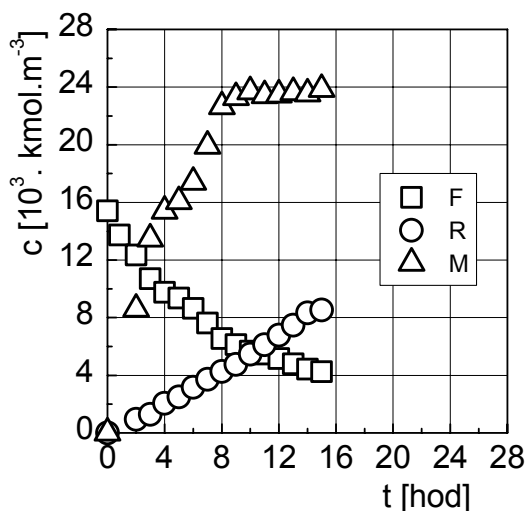
Obr.4. Dvojkomorový sklenený pertraktor s navrstvenou KM.

Výsledky a diskusia

V úvodných experimentoch sa skúmal vplyv koncentrácie stripovacieho roztoku na rýchlosť transportu medi cez kvapalnú membránu. Priebehy koncentrácie medi vo fázach kontaktora sú uvedené na obr. 5a, b, c. Závislosti hustoty toku cez fázové rozhrania sú uvedené na obr. 6a, b. Významne rýchlejšia pertrakcia, čiže celkový transport cez membránu charakterizovaný hustotou toku cez stripovacie rozhranie, bola dosiahnutá zvýšením koncentrácie stripovacieho roztoku nad 2 kmol.m^{-3} , kedy sa už dosiahla viacmenej ustálená hodnota toku $J_{R_{\max}}$ (obr. 6b). So zvyšovaním koncentrácie kyseliny sa začiatočná rýchlosť extrakcie medi do membránovej fázy J_{F_0} mení iba málo, mierne rastie (obr. 6a). Súvisí to zrejme najmä so znižovaním pH v nástrekovom roztoku. Rýchlosť extrakcie je asi päťnásobne vyššia ako maximálna rýchlosť stripovania charakterizovaná hustotou toku cez stripovacie rozhranie, $J_{R_{\max}}$.

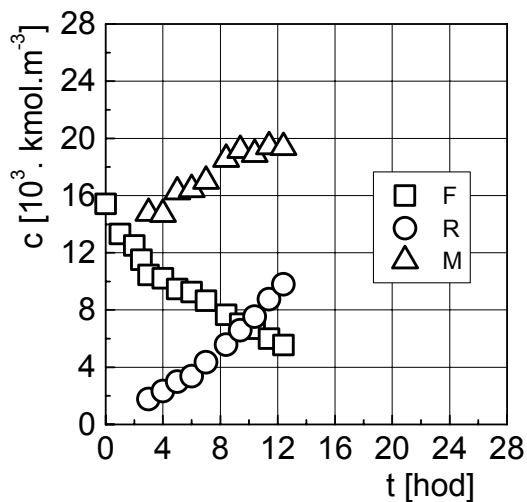
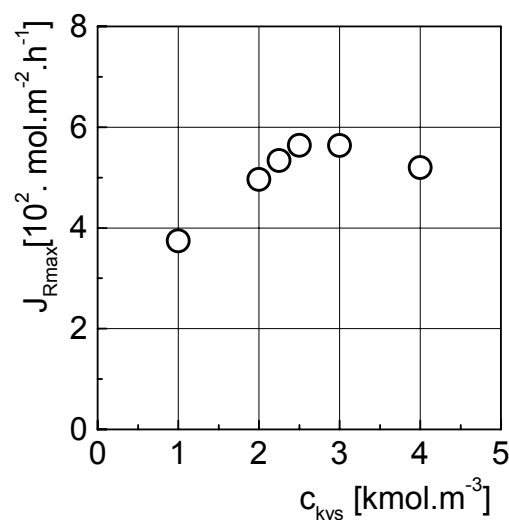
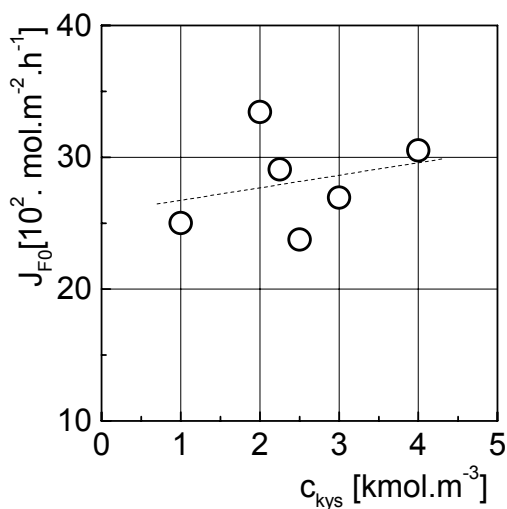
Tento poznatok platí obecnnejšie. Ako uvádza (Szymanowski, 1993) hydroxyoxímy majú vysokú extrakčnú schopnosť pre Cu z kyslých roztokov. Ich nevýhodou však je pomalé stripovanie medi kyselinou sírovou. Tento problém je možné riešiť pridávaním vhodných modifikátorov, napr. nonylfenolu do rozpúšťadla. Zníži sa tým síce extrakčná schopnosť hydroxyoxímov, ale urýchli sa proces stripovania. Uvedené výsledky naznačujú potrebu hľadať vhodnejšie zloženie membránovej fázy.

Uvedené výsledky naznačujú, že pri modelovaní pertrakcie bude treba zohľadniť menšiu rýchlosť stripovania, s čím bude súvisieť modifikácia predpokladu d) v predchádzajúcom texte.



a) $1 \text{ kmol.m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ b) $2 \text{ kmol.m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

Obr.5. Priebeh koncentrácie Cu v jednotlivých fázach pri pertrakcii v dvojkomorovom kontakte pri rôznych koncentráciách stripovacieho roztoku.

Obr.5c. Priebeh koncentrácie Cu v jednotlivých fázach pri pertrakcii v dvojkomorovom kontakte pri $4 \text{ kmol.m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ v stripovacom roztoku.

a)

b)

Obr. 6. Hustota toku Cu cez fázové rozhrania pri rôznych koncentráciách H_2SO_4 v stripovacom roztoku.

Symboly a indexy:

- A plocha fázového rozhrania, m^2
- c mólová koncentrácia permeanta, kmol.m^{-3}
- c_{kys} mólová objemová koncentrácia kyseliny v stripovacom roztoku, kmol.m^{-3}
- D_r rozdeľovací koeficient, -
- J hustota toku látky, $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
- k parciálny koeficient prestupu látky, m.s^{-1}
- V objem, m^3
- t čas, h
- F nástreková fáza, fázové rozhranie na nástrekovej strane nástreku (F/M)
- M membránová fáza
- o začiatková hodnota veličiny
- R stripovací roztok, fázové rozhranie na stripovacej strane (M/R)
- RH prenášač (komplexotvorná látka)
- S organické rozpúšťadlo

* rovnovážná hodnota

PodĎakovanie: Práca bola realizovaná s podporou grantu VEGA č. 4215/97.

Literatúra

- Anonym: Comercial liquid membrane system. *Membrane Technol.*, 1998, No.95, p. 7-8.
- Boyadzhiev, L. and Lazarova, Z.: Study on Creeping Film Pertraction. *Recovery of Copper from Diluted Aqueous Solutions, Chem. Eng. Sci.*, 1987, Vol.42, p.1131-5.
- Boyadzhiev, L. and Lazarova, Z.: Liquid membranes (Liquid pertraction). In: *Noble, 1995, R. D. Stern, S. A.*, (red): Membrane separations technology. *Principles and applications, Elsevier.*
- Bradley, W., Reed, M. J., Semmens, J. and Cussler, E. L.: Membrane contactors. In: *Noble, 1995, R. D.*
- Stern, S. A., (red): Membrane separations technology. *Principles and applications, Elsevier.*
- Cara, G., Schlosser, Š., Munoz, M. and Valiente, M.: Pertraction of Neodymium in a Hollow-Fiber Contactor. In: *Proc. 7th International Conference Separation of Ionic Solutes, 1997, p. 30-2, Piešťany.*
- Daiminger, U. A., Geist, A. G., Nitsch, W. and Plucinski, P. K.: Efficiency of hollow fiber modules for nondispersive chemical extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 35, 1996, p. 184.
- Forgová, E. and Schlosser, Š.: Pertraction of zinc in hollow-fiber contactor. In: *Proc. of the first European congress on chemical engineering, Vol.2, 1997, p.1321-1324, Florence, May 4-7.*
- Fraser, B.G., Pritzker, M.D., Legge, R.L.: Development of Liquid Membrane Pertraction for the Removal and Recovery of Chromium from Aqueous Effluents. *Separat. Sci. Technol.*, Vol.29, 1994, p. 2097-116.
- Guha, A.K., Yun, Ch. H., Basu, R. and Sirkar, K.K.: Heavy metal removal and recovery by contained liquid membrane permeator. *AIChE J.*, Vol.40, 1994, p. 1223.
- Lazarova, Z.: Liquid-Film Pertraction - Possibilities and Perspectives. *Chem. Tech.*, Vol.43, 1991, p. 333-6.
- Majumdar, S. and Sirkar, K.K.: Hollow - fiber contained liquid membrane. In: *W.S.W. Ho and K.K. Sirkar (Ed.), Membrane Handbook, 1992, p. 764-808, Van Nostrand Reinhold.*
- Mulder, M.: Basic principles of membrane technology. *Kluwer Acad. Pub.*, 1996.
- Prasad, R. and Sirkar, K.K.: Membrane - based solvent extraction. In: *W.S.W. Ho and K.K. Sirkar (Eds.), Membrane Handbook, 1992, p. 727-63, Van Nostrand Reinhold.*
- Schlosser, Š.: Environmental Applications of Pertraction through Liquid Membranes. In: *J.A. Howell and A. Noworyta (Eds.), Towards Hybrid Membrane and Biotechnology Solutions for Polish Environmental Problems, 1995a, p. 177-84, Wroclaw Technical University Press.*
- Schlosser, Š.: Pertraction and processes with immobilized interfaces. An overview. In: *Schlosser, Š., Forgová, E., (reds.), Lecture textbook of the Tempus Regional Courses in Membrane Processes, 1995b, Module 2, p.*
- Schlosser, Š. a Sabolová, E., (red.): Membránové procesy. *Zborník prednášok intenzívneho kurzu TEMPUS, CHTF STU, 1997a, Bratislava.*
- Schlosser, Š.: Pertrakcia cez kvapalné membrány. In: *Schlosser, Š., (1997b).*
- Schlosser, Š.: Pertrakcia kovov cez navrstvenú kvapalnú membránu. In: *Schlosser, Š., Stopka J., Vajda M., Membránové procesy, Návod k laboratorným cvičeniam, 1997c, Bratislava.*
- Schlosser, Š.: Hollow fiber contactors in environmental protection and biotechnology. *Proc. Conf. Membrany i procesy membranowe w ochronie srodowiska, Vol.1, 1997d , p. 79, Ustron-Jaszowiec.*
- Szymanowski, J.: *Hydroxioximes and copper hydrometallurgy. CRC Press.*, 1993.
- Yang, Z.F., Guha, A.K. and Sirkar, K.K.: Novel Membrane-Based Synergistic Metal Extraction and Recovery Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, Vol. 35, p. 1383-94.
- Yun, Ch. H., Prasad, R., Guha, A. K. and Sirkar, K.K.: Hollow fiber solvent extraction removal of toxic heavy metals from aqueous waste streams. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, Vol.32, p. 1186.