Joanna NIEMCZEWSKA¹, Ireneusz MIESIĄC¹, Jan SZYMANOWSKI¹

EKSTRAKCJA CYNKU(II) Z ROZTWORÓW POTRAWIENNYCH ZA POMOCĄ MEMBRAN CIEKŁYCH

Streszczenie. Zbadano ekstrakcję oraz jednoczesną ekstrakcję i reekstrakcję cynku(II) w układzie dwóch modułów z wydrążonymi włóknami kanalikowymi (Liqui-Cel[®] 2,5"x8" zawierających hydrofobowe włókna Celgrad X-30). Ten proces był też badany z użyciem BLM. Fazę organiczną stanowił 80% fosforan tributylu. Zbadano wpływ natężenia przepływów faz na stężenia cynku(II) w fazach wodnych oraz przydatność roztworów 0,1 oraz 0,3 M NH₃ jako fazy odbierającej.

EXTRACTION OF ZINC(II) FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS WITH LIQUID MEMBRAN

Summary. Extraction and parallel extraction and striping of zinc(II) was studied in two hollow fiber modules Liqui- Cel[®] 2,5"x8". This process was also studied in the BLM. 80% TBP in kerosene was used as the membrane phase. Effects of phases' flows on the concentration profiles' were investigated. The use of amoniacal solution (0.1 and 0.3 M) as a receiving phase was also studied.

1. Wprowadzenie

Wśród ścieków przemysłowych zawierających zanieczyszczenia niebezpieczne dla cieków wodnych, ścieki z trawialni zajmują czołowe miejsce, mimo ich stosunkowo małego udziału w ogólnej objętości ścieków przemysłowych.

Ścieki z trawialni i galwanizerni odznaczają się tym, że zanieczyszczenia w nich zawarte nie dają się usunąć za pomocą metod powszechnie stosowanych do oczyszczania ścieków komunalnych. Skład roztworów potrawiennych w Polsce i w Niemczech jest następujący:

¹ Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 5, 60-965 Poznań, e-mail: joanna.niemczewska@fct.put.poznan.pl

(4)

-	zawartość kwasu solnego	– 10% dla Polski, 1,8% dla Niemiec,	
---	-------------------------	-------------------------------------	--

zawartość żelaza – 80-120 g/l Fe,

- zawartość cynku - < 0.5 g/l Zn dla Polski, 10-60 g/l dla Niemiec [1].

W roztworach chlorkowych jony cynku tworzą chlorokompleksy zgodnie z równaniami:

$$Zn(H_2O)_4^{2^4} + Cl = Zn(H_2O)_3Cl^+ + H_2O$$
(1)

$$Zn(H_2O)_3 Cl' + Cl = Zn(H_2O)_2 Cl_2 + H_2O$$
⁽²⁾

$$Zn(H_2O)_2 Cl_2 + Cl = Zn(H_2O) Cl_3 + H_2O$$
(3)

$$Zn(H_2O)Cl_3 + Cl = ZnCl_4 + H_2O$$

Zawartość poszczególnych chlorokompleksów jest zależna od wartości stałych tworzenia chlorokompleksów oraz od stężenia jonów chlorkowych. Wartość stałych tworzenia chlorokompleksów danego metalu jest powiązana z siłą jonową oraz aktywnością wody [2].

Przy niskich stężeniach jonów chlorkowych w układzie przeważają kationy Zn²⁺ i ZnCl⁺, kiedy stężenie wzrośnie pojawiają się zwykle występujące w równowadze obojętne oraz ujemnie naładowane chlorokompleksy. Przy bardzo wysokim stężeniu jonów chlorkowych w roztworze występują niemal wyłącznie chlorokompleksy anionowe.

Przy stężeniu HCl kilku procent (1,8%), praktyczne znaczenie może mieć ekstrakcja ZnCl₂ odczynnikiem solwatujacym, jakim jest fosforan tributylu (TBP).

W przypadku gdy reakcji ulega obojętny chlorokompleks, proces ekstrakcji przedstawić można następującym równaniem:

$$ZnCl_{2w} + 2S_o = ZnCl_2S_{2o}$$
⁽⁵⁾

gdzie w i o oznaczają odpowiednio fazę wodną i organiczną.

Wzrostowi ekstrakcji sprzyja wzrost stężenia ekstrahenta solwatującego. Wpływ stężenia jonów chlorkowych jest bardziej złożony. Występuje optymalne stężenie jonów chlorkowych, przy którym uzyskuje się maksymalny stopień przeniesienia obojętnych chlorokompleksów z fazy wodnej do organicznej.

Fosforan tributylu charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami ekstrakcyjnymi z roztworów chlorkowych w przeciwieństwie do ekstrakcji cynku z roztworów siarczanowych [3]. Jak dowodzą inne badania na temat ekstrakcji cynku z roztworów kwasu solnego i chlorku sodu, w przypadku niezbyt kwaśnych roztworów, w fazie organicznej przeważa kompleks ZnCl₂* 2TBP. Należy przy tym podkreślić, że podwyższenie kwasowości powoduje wzrost ekstrakcji kompleksów "kwaśnych" typu HZnCl₃*3TBP (0,83 M HCl) oraz H₂ZnCl₄*2TBP, z których ostatni dominuje przy stężeniu HCl powyżej 2,7 mol/l [4].

Do fazy organicznej przenoszone są obok jonów metali również pewne ilości wody, a w środowisku silnie kwaśnym przenoszony jest również HCl. Przenoszenie kwasów i wody zachodzi poprzez wytworzenie wiązań wodorowych pomiędzy protonem i wodą z cząsteczkami ekstrahenta. Powstanie takich połączeń potwierdzają widma w podczerwieni fazy organicznej [5]. Możliwa jest także ekstrakcja niezjonizowanego HCl, jak i również jonów H⁺ i Cl⁻

Kolejnym etapem procesu wydzielania jest reekstrakcja cynku(II). W rozpatrywanym przypadku ekstrakcji jonów metali z układów chlorkowych czynnikiem reekstrahującym jest zwykle woda, a siłą napędową procesu ekstrakcji – reekstrakcji jest różnica stężenia jonów chlorkowych w fazach wodnych etapu ekstrakcji i reekstrakcji.

Celem pracy było przeprowadzenie badań wydzielania cynku(II) zawartych w roztworach potrawiennych, pochodzących z ocynkowni ogniowych. Badania realizowano na roztworach modelowych o składzie: HCl 1,8%; Zn(II) 20 g/l; [Cl⁻] 5M.

2. Część eksperymentalna

Zestaw badawczy (rys. 1) złożony był z dwóch modułów typu Liqui - Cel[®] Extra - Flow 2.5"-8" zawierających hydrofobowe włókna Celgard X-30, firmy Hoechst – Celanese. W jednym module był prowadzony proces ekstrakcji, a w drugim reekstrakcji.

W module ekstrakcyjnym dochodzi do kontaktu pomiędzy wodną fazą zasilającą a organiczną fazą membranową. Ta ostatnia faza przepływa również przez moduł reekstrakcyjny, w którym kontaktuje się z wodną fazą odbierającą.



Rys. 1. Schemat instalacji ekstrakcyjno – reekstrakcyjnej Fig. 1. Hollow fibre set-up

Obieg faz wodnych wymuszany jest za pomocą pompy perystaltycznej Masterflex I/P, natomiast faza membranowa pompowana jest poprzez pompę zębatą z głowicą Micropump. Regulację natężeń przepływu i ciśnień zapewniają pompy oraz zawory regulujące (faza membranowa - tylko pompa). Kontrolę parametrów procesowych uzyskuje się przy użyciu mano-

w przeciwprądzie. Fazy wodne płynęły w świetle włókien, a faza organiczna w przestrzeni płaszczowej. Stosowane zawory, reduktory, węże były wykonane z teflonu.

Konstrukcja zestawu umożliwiła prowadzenia badań ekstrakcji, jak również jednonoczesnego procesu ekstrakcji i reekstrakcji. Po zakończeniu eksperymentu moduły poddawano regeneracji.

Do badań użyto również układu z membraną grubowarstwową. Naczynie pomiarowe zaprojektowane przez Schlossera przedstawiono na rys. 2 [6]. Fazę membranową M mieszano za pomocą dysków wykonanych z tworzywa sztucznego (średnica 29 mm, obroty 100 min⁻¹), umieszczonych 8 mm nad powierzchnią międzyfazową. Fazy wodne mieszano przy użyciu mieszadeł magnetycznych (obroty 120 min⁻¹). Objętość fazy membranowej V_M=75 ml, objętość fazy zasilającej F wynosiła 190 ml (V_F), objętość fazy odbierającej R V_R=90 ml. Powierzchnie międzyfazowe: A_{F/M}=19,64 cm², A_{M/R}=20,06 cm².





Fig. 2. Scheme of two-compartment pertraction cell with liquid membrane

Jako fazę membranową stosowano fosforan tributylu (80%) rozcieńczony naftą. Fazę odbierającą stanowiła woda demineralizowana lub roztwór 0,1 i 0,3 M NH₃. Wyjściowa faza zasilająca zawierała 20 g/l Zn(II), 1,8% HCl oraz 5 M Cl⁻.

Zawartość cynku(II) oznaczano kompleksometrycznie za pomocą EDTA wobec czerni eriochromowej. Zawartość wody w fazie membranowej oznaczano metoda Karla Fischera.

3. Wyniki badań

Wstępne doświadczenia przeprowadzono z użyciem tylko jednego modułu dla określenia wpływu natężenia przepływów fazowych na ekstrakcję. W badaniach ekstrakcji w układzie jednomodułowym wyróżniamy dwa etapy: pierwszy, w którym następuje zmiana stężenia w fazie zasilającej i drugi, w którym stężenia są w przybliżeniu niezmienne. Pierwszy etap trwa około 20 minut. Charakter krzywych nie zmienia się wraz ze zmianami warunków prowadzenia procesu (rys. 3 i 4). Zmiana natężenia przepływu faz zasilającej i membranowej nie zwiększa wydajności ekstrakcji w istotny sposób. Odpowiednio dla natężenia przepływu fazy wodnej równej 1,6; 2,4; 3,2; 4,0 [l/min] stężenia cynku(II) w fazie wodnej po 90 minutach procesu wynosiło 11,9; 12,25; 13,5; 13,0 [g/l], natężenie przepływu fazy organicznej było stałe i wynosiło 0,45 [l/min]. Dla stałego natężenia przepływu fazy wodnej równego 2,4 [l/min] zmiana natężenia przepływu fazy organicznej dla wartości 0,45; 0,88; 1,4 [l/min] powodowała następujące zmiany w stężeniu cynku(II) w fazie wodnej po 90 minutach procesu 12,25; 12,9 oraz 12,73 [g/l].



- Rys.3. Przebieg permeacji cynku w czasie w układzie z modułem z włóknami wydrążonymi dla różnych natężeń przepływu fazy zasilającej w zakresie 1,6-4 [l/min], natężenie przepływu fazy organicznej 0,45 [l/min] (F: 20 g/l Zn(II), M: 80% TBP, R: woda)
- Fig. 3. Permeation of zinc(II) in a hollow fiber for different flows of water feed phase in the range 1.6-4 [l/min], organic phase flow rate 0.45 [l/min] (F: 20 g/l Zn(II), M: 80% TBP, R: water)

Wpływ zwiększenia natężenia przepływu fazy wodnej na proces ekstrakcyjno-reekstrakcyjnego cynku(II) przedstawiono na rys. 5, z przebiegu krzywych można odczytać brak zasadniczego wpływu na proces zmiany natężenia przepływu faz wodnych. Końcowe stężenia jonów cynku(II) w fazie zasilającej i odbierającej wynosiły odpowiednio 3,3 i 14,9 [g/l].



- Rys 4. Przebieg permeacji cynku w czasie w układzie z modułem z włóknami wydrążonymi dla różnych natężeń przepływu fazy organicznej w zakresie 0,45 – 1,4 [l/min], natężenie przepływu fazy wodnej zasilającej 2,4 [l/min] (F: 20 g/l Zn(II), M: 80% TBP, R: woda)
- Fig. 4. Permeation of zinc(II) for different flows of organic phase in the range 0.45-1.4 [l/min], water flow 2.4 [l/min] (F: 20 g/l Zn(II), M: 80% TBP, R: water)

W układzie ekstrakcyjno-reekstrakcyjnym (rys. 5) w pierwszym etapie następuje duży spadek stężenia cynku(II) w fazie zasilającej i duży wzrost stężenia cynku(II) w fazie odbierającej, a następnie (po około 40 minutach) dla obu faz następuje plateou. Dla procesu ekstrakcyjno-reekstrakcyjnego odnotowano również większy spadek stężenia cynku(II) w fazie zasilającej do wartości 2-3 g/l Zn.



- s. 5. Przebiegi stężeń jonów cynku(II) w fazie zasilającej i odbierającej dla różnych natężeń przepływu faz wodnych (F: 20 [g/l] Zn(II), 1,8% HCl, Q_w = 1,6; 2,4 [l/min], M: 80% TBP Q_m = 0,45 [l/min], R: woda, Q_w = 1,6; 2,4 [l/min])
- Fig. 5. Profiles of zinc(II) concentration in HCl feed and receiving phase for different flows of the aqueous phase wodnych (F: 20 [g/l] Zn(II), 1.8% HCl, Q_w = 1.6; 2.4 [l/min], M: 80% TBP Q_m = 0.45 [l/min], R: water, Q_w = 1.6 2.4 [l/min])

Badania w układzie membran ciekłych grubowarstwowych przeprowadzono w celu ustalenia możliwości wykorzystania roztworów amoniaku jako fazy odbierającej dla układów membranowych z modułami z włóknami pustymi. Przebiegi krzywych kinetycznych w układach zawierających TBP jako przenośnik pokazano na rys. 6.



Rys. 6. Przebieg permeacji cynku w układzie z ciekłą membraną grubowarstwową (F1: 20 g/l Zn(II), M: 80% TBP, R1: 0,1 NH₃; F2: 20 g/l Zn(II), M: 80% TBP, R2: 0,3 NH₃)
Fig. 6. Permeation of zinc in BLM (F1: 20 g/l Zn(II), M: 80% TBP, S1: 0.1 NH₃; F2: 20 g/l Zn(II), M: 80% TBP, S2: 0.3 NH₃)

W eksperymentach, w których fazą odbierającą był roztwór amoniaku, więcej cynku(II) zostało zatrzymane w fazie membranowej. Dla fazy odbierającej zawierającej 0,1 M NH₃ stężenie cynku(II) w fazie zasilającej po 540 minutach procesu wynosiło 9,51, a w fazie odbierającej 13,94 [g/l]. Dla fazy odbierającej 0,3 M NH₃ stężenie cynku(II) w fazie zasilającej po zakończeniu procesu wynosiło 11,4, a w fazie odbierającej 8,87 [g/l]. Jednak i dla układu z wodną fazą odbierającą zanotowano gorsze wyniki niż dla ekstrakcji klasycznej.

Podczas eksperymentu następowało czasowe zmętnienie fazy membranowej i odbierającej oraz blokowanie granicy międzyfazowej. Zdyskredytowało to użycie roztworów amoniaku jako roztworów odbierających dla układów hollow fiber.

Zbadano również przenoszenie wody do fazy membranowej. Dla świeżej fazy membranowej o stężeniu 80% TBP w nafcie zawartość wody określono na 0,31%. W przypadku zastosowaniu 0,1 M NH₃ roztworu jako fazy odbierającej odnotowano wzrost zawartości wody w fazie membranowej do 3,4%, a dla stężenia 0,3 M -3,6%.

4. Podsumowanie

Cynk(II) może być efektywnie ekstrahowany z roztworów wodnych o stężeniu 20 g/l Zn(II), 1,8% HCl oraz 5 M [Cl⁻] do wodnej fazy odbierającej w układzie modułów z włóknami wydrążonymi. Zmiana szybkości przepływu faz wodnych (z 1,6 do 4,0 [l/min]) i organicznych (z 0,45 do 1,4 [l/min]) nie poprawia wydajności ekstrakcji. Doświadczenia z membraną grubowarstwową udowodniły bezcelowość używania roztworów amoniaku jako fazy odbierającej.

Literatura

- 1. Maaβ P., Peiβker P.: Cynkowanie ogniowe, Agencja Wydawnicza, Warszawa 1998.
- 2. Butler J. N., Cogley D. R.: Ionic Equilibrium, John Wiley&Sons, Nowy Jork 1998.
- Forrest V. M. P., Scargill D., Spickernell R. D.: The extraction of zinc and cadium by tri-nbutyl phosphate from aqueous chloride solutions, J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, nr 31, s. 187-197.
- Morris D. F. C., Short E. L.: Zinc chloride and zinc bromide complexes. Part II. Solvent extraction studies with zinc – 65 as tracer, J. Chem. Soc., 1962, nr 2, s. 2662.
- Czuczalin L. K., Chranienko S. P., Mironowa Z. N.: Izw. SO AN ZSSR, Ser. Chim. Nauk., 1972, nr 14, s. 61.
- Schlosser S., Sabolovå E.: Transport of butric acid through layered bulk liquid membranes, Chem. Paperes, 1999, nr 54, s.403-407.
- Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna jakościowa, Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1993.

Abstract

The experiments were carried out in hollow fibre modules (Fig.1 shows the experimental set-up with two parallel modules). Each phase was recycled. Figs. 3 and 4 show the concentration changes of zinc(II) with time in the aqueous feed. The change of the aqueous phase flow had only a small effect on the concentration prophile. The conclusion is also valid for of the flow of the organic phase. Small effect was only observed for a very low flow (0.45 and 0.88 l/min).

The next figure (Fig. 5) shows very similar prophiles, obtained for parallel extractionstriping experiments with different flows. It can be said that change of flows does not improve the transfer of zinc(II).

The next experiments were carried out in bulk liquid membrane (Fig. 2). Transport from membrane to striping phase was tried to improve by using amoniacal solution: 0.1 and 0.3 M NH₃ (Fig. 6). However, the positive results were not obtained. The precipitation of zinc(II) hydroxy complexes was observed on the membrane/strip interface.

As a summary it can be said that zinc(II) can be effectively transferred from feed (containing 20 g/l Zn(II), 1.8% HCl and 5 M [Cl⁻]) to aqueous strip phase in two parallel hollow fibre modules. The flows of aqueous and organic phase have relatively low effect on zinc(II) transfer. The use of ammonical solutions for stripping causes a precipitation of zinc(II) hydroxy complexes.