

Bernadeta GAJDA<sup>1</sup>, Cezary A. KOZŁOWSKI<sup>2</sup>, Wiesław APOSTOLUK<sup>3</sup>

## SELEKTYWNY TRANSPORT JONÓW Co(II) I Ni(II) PRZEZ CIEKŁE MEMBRANY ZAWIERAJĄCE KWASY FOSFOROORGANICZNE

**Streszczenie.** Zbadano selektywny transport jonów Co(II) i Ni(II) przez ciekłe membrany grubowarstwowe BLM i oparte SLM, stosując jako przenośniki kwasy fosforoorganiczne (Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 302 i D2EHPA). W badanych układach wyznaczono parametry kinetyczne i selektywność transportu (Co>Ni) rozdzielanych jonów. Zbadano wpływ pH fazy zasilającej i stężenia przenośnika w membranie na efektywność procesu transportu.

## SELECTIVE TRANSPORT OF Co(II) AND Ni(II) IONS THROUGH LIQUID MEMBRANES CONTAINING ORGANOPHOSPHOROUS ACIDS

**Summary.** The comparison of the transport rates of Co(II) and Ni(II) from an aqueous sulfate solution to a sulfuric acid as receiving phase across a BLM and SLM consisting of phosphorous acids as carriers in kerosene was made. The influence of carrier concentration in membrane and acidity in the source phase on the selectivity of processes was investigated.

---

<sup>1</sup> Politechnika Częstochowska, Katedra Chemii, Al. A. Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, e-mail: gajda@mim.pcz.czest.pl

<sup>2</sup> Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie, Instytut Chemii i Ochrony Środowiska, ul. Armii Krajowej 13, 42-200 Częstochowa, e-mail: c.kozlowski@wsp.czest.pl

<sup>3</sup> Politechnika Wroclawska, Instytut Chemii Nieorg. i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, ul. Smoluchowskiego 27, 50-370 Wrocław

## 1. Wprowadzenie

Obserwowane od przeszło trzydziestu lat zainteresowanie rozdzielaniem i koncentrowaniem jonów metali przy użyciu ciekłych membran spowodowane jest względną łatwością w realizacji tych procesów, a także wysoką selektywnością rozdziału, niewielkim zużyciem energii i niskimi kosztami operacyjnymi [1-3]. Zdolność różnych kwasów fosforoorganicznych do efektywnego rozdzielania jonów Co(II) i Ni(II) w układach ekstrakcyjnych spowodowała duże zainteresowanie możliwością wykorzystania tych ekstrahentów jako selektywnych przenośników w układach membranowych. Pierwsze doniesienia literaturowe, które podali Strzelbicki i Charewicz [4-6], dotyczyły grubowarstwowych i emulsyjnych układów membranowych z zastosowaniem kwasu di(etyloheksylo)fosforowego (D2EHFA) jako przenośnika do selektywnego rozdzielania jonów niklu(II) i kobaltu(II). Autorzy ci zwrócili uwagę na duże podobieństwo aktywności powierzchniowej kompleksów Co(II) i Ni(II) z D2EHFA w granicznej warstwie adsorpcyjnej i stwierdzili, że najistotniejszym czynnikiem dla przebiegu procesu wydzielania jonów Cu(II), Co(II) i Ni(II) jest kwasowość fazy zasilającej [7]. Gęga i Walkowiak [8] badali konkurencyjny transport jonów Cu(II), Zn(II), Co(II) i Ni(II) z zastosowaniem D2EHFA, Cyanex 272 i wybranych kwasów di(4-alkilofenylo)fosforowych jako przenośników w membranowych układach grubowarstwowych i emulsyjnych. Wykazano, że selektywność transportu jonów Co(II) i Ni(II) w układzie ELM z estrem 4-t-oktylofenylowym kwasu fenylofosfonowego zależy od środka powierzchniowo czynnego użytego do przygotowania emulsji.

Wiele uwagi, z punktu widzenia przydatności ciekłych membran, poświęcono ciekłym membranom opartym (SLM) z zastosowaniem kwasów fosforoorganicznych do wydzielania i rozdzielania Co(II) i Ni(II) z roztworów azotanowych i siarczanowych [9-11]. Wykazano, że selektywność transportu jonów Co(II) i Ni(II) w układach siarczanowych z zastosowaniem roztworu PC-88A w nafcie zależy od pH i stężeń obu metali w fazie zasilającej oraz od stężenia przenośnika w membranie. Wzrost stężenia PC-88A w fazie membranowej powoduje zmniejszenie współczynników rozdzielania wymienionych metali.

Gęga i współpracownicy [12] porównali procesy separacji Co(II) i Ni(II) podczas transportu przez SLM i membranowe układy hybrydowe. W badaniach użyto kwasów fosforoorganicznych rozpuszczonych w nafcie (Celgard 2500). Transport jonów przez SLM zachodził szybciej niż przez membrany hybrydowe, natomiast separacja Co(II)/Ni(II) były większa w układzie hybrydowym.

W pracy podjęto próbę ilościowej analizy wpływu parametrów procesowych (stężenie przenośnika i kwasowość fazy zasilającej) na wartości współczynników rozdzielania jonów Ni(II) i Co(II) w układach membranowych zawierających kwasy fosforoorganiczne.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Odczynniki chemiczne

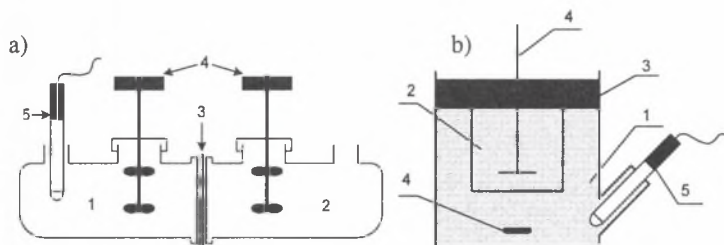
Do przygotowania roztworów wodnych zastosowano następujące związki nieorganiczne:  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , NaOH,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (POCh, Gliwice). W badaniach jako rozpuszczalnika użyto nafty (Fluka), natomiast jako przenośników Cyanex 272 (kwas di(2,4,4,-trimetylopentyl)fosfinowy), Cyanex 301 (kwas di(2,4,4,-trimetylopentyl)ditiofosfinowy) firmy Cytec<sup>®</sup> (Kanada) oraz Cyanex 302 (kwas di(2,4,4,-trimetylo-pentyl)tio-fosfinowy, Fluka) i D2EHPA (kwas di(2-etyloheksyl)fosforowy, Aldrich).

### 2.2. Preparatyka membran grubowarstwowych

Badania transportu jonów Co(II) i Ni(II) przeprowadzono w układach membranowych grubowarstwowych (BLM) i opartych (SLM), w temperaturze  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ . W układzie pomiarowym typu zlewka w zlewce, zapewniającym stabilne granice separacji faz o określonej powierzchni, badano transport jonów przez BLM (rys 1b.). Objętość faz zasilającej, odbierającej i organicznej wynosiła odpowiednio: 40, 20 i  $20 \text{ cm}^3$ . Fazą zasilającą były roztwory siarczanów wymienionych jonów o stężeniu 0,01 M oraz stałej sile jonowej  $I = 0,10 \text{ M}$  i ustalonym pH. Fazą odbierającą były roztwory kwasu siarkowego o stężeniu 1,0 M. Fazą organiczną były roztwory kwasów fosforoorganicznych w nafcie o stężeniu w zakresie wartości  $0,0010 \div 0,20 \text{ M}$ .

### 2.3. Ciekłe membrany oparte

Do badań transportu jonów metali przez ciekłe membrany oparte (SLM) użyto arkuszy membran mikrofiltracyjnych typu Celgard 2500 i 2400 (Celanese Co.) Membranę nasączano przez okres 12 godzin roztworem kwasu fosforoorganicznego w nafcie. Transport jonów metali przez SLM badano w naczyniu pomiarowym, którego schemat przedstawia rys. 1a. Roztwory wodne w obu celkach ( $V = 50 \text{ cm}^3$ ), oddzielone membraną ( $S = 5 \text{ cm}^2$ ), były mieszane ze stałą szybkością 600 obr/min. W czasie procesu utrzymywano stałą wartość pH fazy zasilającej (CX-731 Elmetron, ERH-136 Hydromet). W określonych odstępach czasu pobierano próbki z fazy zasilającej i odbierającej, a następnie w celu oznaczenia stężeń metali analizowano je za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA spektrometr, Solaar 939, ATI Unicam).



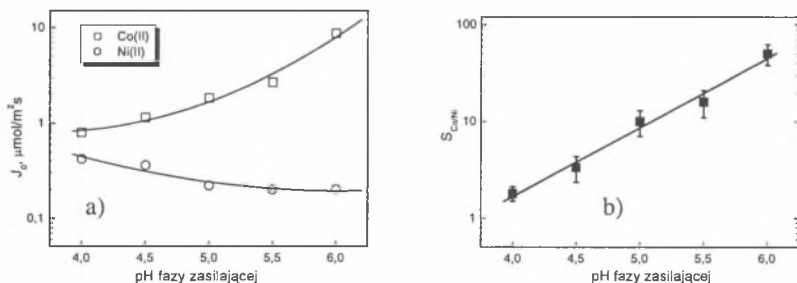
Rys. 1. Układ pomiarowy do transportu jonów metali przez a) SLM i b) BLM. 1 - faza zasilająca 2 - faza odbierająca, 3 - membrana, 4 - mieszadła, 5 - elektroda pH

Fig. 1. Diagram of the cells for performing transport experiments. 1-source phase, 2-receiving phase, 3-membrane, 4-stirrer, 5-pH electrode

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

#### 3.1. Transport jonów Co(II) i Ni(II) przez ciekłe membrany grubowarstwowe

Przeprowadzone badania miały na celu określenie parametrów kinetycznych oraz własności separacyjnych przenośników podczas transportu badanych jonów metali przez BLM zawierające Cyanex 272. W serii eksperymentów przy ustalonej kwasowości fazy odbierającej wyznaczono wartości strumieni początkowych ( $J_0$ ) jonów Co(II) i Ni(II) w funkcji pH fazy zasilającej. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 2.

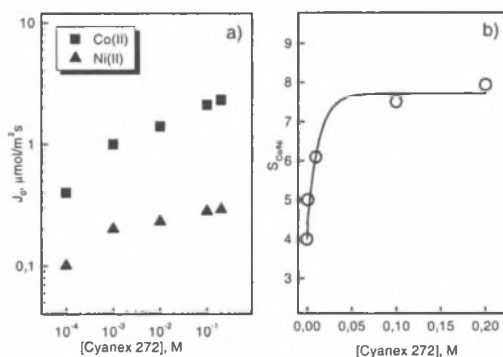


Rys. 2. Zależność wartości strumieni początkowych Co(II) i Ni(II) (a) oraz współczynnika separacji Co(II)/Ni(II) (b) od kwasowości fazy zasilającej. Faza zasilająca:  $[\text{Co(II)}] = [\text{Ni(II)}] = 0,010 \text{ M}$ ; membrana: 0,10 M roztwór Cyanex 272 w nafcie

Fig. 2. Relationship of initial fluxes (a) and separation coefficients (b) of Co(II) and Ni(II) ions vs. acidity of the source phase

Nieznaczny spadek wartości strumieni dla jonów niklu(II) spowodowany jest szybkim wzrostem szybkości transportu jonów kobaltu(II). Zahamowanie to tłumaczyć można czynnikami kinetycznymi w tworzeniu kompleksów obydwu metali na granicy faz: membrana/faza zasilająca. Z analizy transportu badanych jonów metali z fazy zasilającej o pH = 6,0 wyznaczono wartości strumieni początkowych wynoszące dla kobaltu 8,7 a dla niklu 0,2  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ . Zależność logarytmu współczynnika separacji Co/Ni od pH fazy zasilającej ma charakter liniowy (rys. 2b). Ze spadkiem kwasowości fazy zasilającej w zakresie od 4,0 do 6,0 rosną także współczynniki separacji Co(II)/Ni(II), ponieważ obserwuje się znacznie większy (wykładniczy) wzrost szybkości transportu jonów Co(II) przy nieznacznym praktycznie liniowym spadku szybkości dla jonów Ni(II). Zależność tę,  $\log S_{\text{Co/Ni}}$  od pH fazy zasilającej, można opisać za pomocą równania empirycznego:  $\log S_{\text{Co/Ni}} = -2,64 + 0,71\text{pH}$ , gdzie  $r^2 = 0,9857$ .

Transport w ciekłych membranach grubowarstwowych kontrolowany jest dyfuzją w fazie membrany, a także poprzez reakcje chemiczne zachodzące na granicach faz. Istotnym czynnikiem wpływającym na separację jonów metali może być stężenie przenośnika w fazie membrany. Z tego powodu wykonano szereg pomiarów rozdziału badanych jonów w transporcie przez membrany zawierające różne stężenia przenośnika. Wyniki pokazane na rys. 3 wykazują, że w zakresie stężeń 0,00010 ÷ 0,10 M Cyanex 272 w membranie współczynniki separacji rosną, a powyżej stężenia 0,10 M obserwuje się plateau, będące obszarem pełnego nasycenia membrany.



Rys. 3. Zależność strumieni początkowych oraz współczynnika separacji Co(II)/Ni(II) od stężenia Cyanex 272 podczas transportu przez BLM. Faza zasilająca: 0,010 M roztwór Ni(II) i Co(II) o pH = 5,0; membrana: roztwór Cyanex 272 w nafcie

Fig. 3. Relationship of initial fluxes (a) and separation coefficients (b) of Co(II) and Ni(II) ions vs. Cyanex 272 concentration in membrane

Świadczy to, że przy stężeniu Cyanex 272 równym 0,10 M membrana jest nasycona przenośnikiem, a wartości strumieni transportu jonów Co(II) i Ni(II) wynoszą odpowiednio 2,1 i 0,3  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$  (rys. 3).

### 3.2. Transport jonów Co(II) i Ni(II) przez ciekłe membrany oparte

W transporcie jonów Co(II) i Ni(II) przez ciekłe membrany oparte zbadano kinetykę procesu oraz określono wpływ rodzaju przenośnika w membranie (D2EHPA, Cyanex 272, 301 i 302) na efektywność separacji. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono dla badanych przenośników (tabela 1) parametry kinetyczne transportu, tj. stałe szybkości ( $k$ ), współczynniki przepuszczalności ( $P$ ) oraz strumienie początkowe ( $J_0$ ). Wyniki badań transportu jonów Co(II) i Ni(II) przez SLM w zależności od kwasowości fazy zasilającej przedstawiono na rys. 4. Jak widać, strumienie rozdzielanych jonów rosną ze wzrostem pH fazy zasilającej. Jony Co(II) i Ni(II) są transportowane za pomocą Cyanex 301 nawet przy niskich wartościach pH (w zakresie 0,0 ÷ 2,0), ale efektywność transportu obydwu tych jonów jest praktycznie jednakowa.

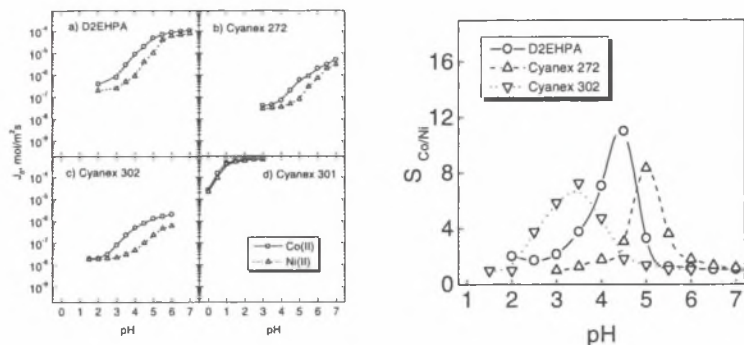
Tabela 1

Wartości stałych szybkości, współczynnika przepuszczalności, strumieni początkowych oraz współczynnika separacji jonów Co(II) i Ni(II) wyliczone dla transportu tych jonów przez ciekłe membrany oparte. Faza zasilająca: 0,010 M roztwory  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ , pH = 4,0; faza membrany: Celgard 2500 nasączony 0,1 M roztworami przenośników w nafcie

Przenośnik	$k, \text{s}^{-1}$		$P, \text{m/s}$		$J_0, \text{mol}/\text{m}^2\text{s}$		$S_{\text{Co}/\text{Ni}}$
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	
Cyanex 272	$8,19 \cdot 10^{-5}$	$3,44 \cdot 10^{-5}$	$5,12 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-6}$	$5,12 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	2,38
D2EHPA	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$2,19 \cdot 10^{-6}$	$7,31 \cdot 10^{-7}$	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$7,31 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{-6}$	5,34
Cyanex 302	$8,38 \cdot 10^{-6}$	$4,23 \cdot 10^{-6}$	$5,24 \cdot 10^{-7}$	$2,64 \cdot 10^{-7}$	$5,24 \cdot 10^{-6}$	$2,64 \cdot 10^{-6}$	1,99
Cyanex 301	$8,64 \cdot 10^{-6}$	$5,21 \cdot 10^{-6}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	1,66

Jest to zrozumiałe, ponieważ Cyanex 301 nie jest selektywnym ekstrahentem i przenośnikiem jonów Co(II) i Ni(II). Współczynniki separacji jonów Co(II) i Ni(II) rosną dla wszystkich użytych przenośników wraz ze wzrostem pH, a następnie maleją. Spowodowane to jest faktem, że ze wzrostem pH obserwuje się wzrost efektywności transportu jonów Ni(II).

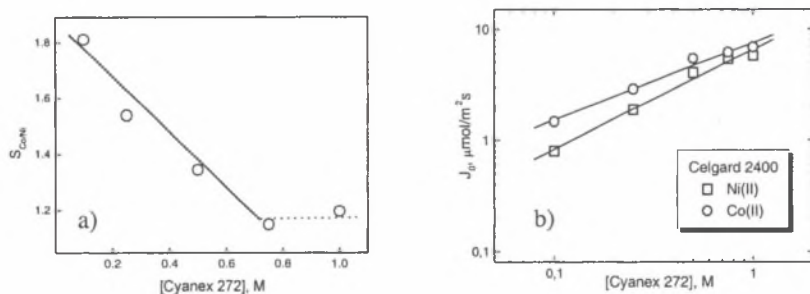




Rys. 4. Zależność wartości początkowych strumieni przenoszenia jonów Co(II) i Ni(II) oraz współczynników selektywności jonów Co(II)/Ni(II) od pH fazy zasilającej w transporcie przez SLM za pomocą a) D2EHPA, b) Cyanex 272, c) Cyanex 302 i d) Cyanex 301. Warunki doświadczalne jak w tabeli 1

Fig. 4. Relationship of initial fluxes (a) and separation coefficients (b) of Co(II) and Ni(II) ions vs. pH values of source phase in SLM transport

W przypadku Cyanex 272 zbadano wpływ stężenia przenośnika w membranie (Celgard 2400) na wartości współczynników separacji. Wykazano, w zakresie stężeń od około 0,80 do 1,0 M wartość współczynników separacji jest praktycznie stała (rys. 5). Należy podkreślić, że w tym przypadku współczynniki separacji są na tyle małe (w zakresie wartości 1,1 ÷ 1,2), że ogranicza to możliwości efektywnego rozdzielania jonów Co(II) od Ni(II).



Rys. 5. Zależność współczynnika separacji i strumieni początkowych jonów Co(II) i Ni(II) od stężenia Cyanex 272 w membranie. Faza zasilająca: 0,010 M Co(II) i Ni(II), pH = 5,0; membrana: Celgard 2400 nasączony roztworem Cyanex 272 w nafcie

Fig. 5. Relationship of separation coefficients (a) and initial fluxes (b) of Co(II) and Ni(II) ions vs. Cyanex 272 concentration in membrane (Celgard 2400)

## 4. Podsumowanie

W grubowarstwowym układzie membranowym z Cyanex 272 transport jonów Co(II) i Ni(II) umożliwia skuteczną separację tych metali. Przy ustalonym stężeniu jonów obydwu metali w fazie zasilającej, doświadczalne wartości współczynników separacji są zależne od pH fazy zasilającej, stężenia kwasu siarkowego w fazie odbierającej i stężenia przenośnika w fazie organicznej. W transporcie jonów Co(II) i Ni(II) przez membrany oparte można na podstawie wartości strumieni początkowych obydwu badanych jonów (pH = 4,0) uszeregować według następującej kolejności: Cyanex 272 < Cyanex 302 < D2EHPA < Cyanex 301. Najlepsze wyniki rozdziału uzyskuje się stosując jako przenośnik D2EHPA. Przy pH = 4,5 efektywność rozdziału jonów Co(II) i Ni(II) maleje w szeregu: D2EHPA > Cyanex 272 > Cyanex 302.

## Literatura

1. Gęga J., Walkowiak W.: Zastosowanie ciekłych membran do koncentrowania i rozdzielania jonów metali z roztworów wodnych. *Wiadomości Chemiczne*, 1993, t.47, s. 83-96.
2. de Gyves J., de San Miguel E.R.: Metal ion separations by supported liquid membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, t. 38, s. 2182-2202.
3. Wódzki R., Sionkowski G., Poźniak G.: Recovery and concentration of metal ions. Uphil transport of Zn(II) in multimembrane hybrid system. *Sep. Sci. Technol.*, 1999, t. 34, s. 627-649.
4. Strzelbicki J., Charewicz W.: Ciekłe membrany. *Wiadomości Chemiczne*, 1972, t. 31, s. 639-658.
5. Strzelbicki J., Charewicz W.: The liquid surfactant membrane separation of copper cobalt and nickel from multicomponent aqueous solution. *Hydrometallurgy*, 1980, t. 5, s. 243-254.
6. Charewicz W., Radzicka W., Strzelbicki J.: Adsorptive layers of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid on the free surface of aqueous Cu(II), Co(II), Ni(II) i K(I). *J. Coll. Interfac. Sci.*, 1980, t. 2, s. 290-297.
7. Strzelbicki J., Charewicz W.: Wydzielenie niklu z roztworów wodnych metodą ciekłych membran. *Chemia stosowana*, 1980, t. 2, s. 239-252.
8. Walkowiak W., Gęga J.: Transition metal cation separations by organophosphorus compounds in liquid membrane processes. [w:] *Chemical separations with liquid membranes*, edyt. R.A. Bartsch, Washington 1996.



9. Kakoi T., Goto M., Sugimoto K., Ohto K., Nakashito F.: Separation of cobalt and nickel with phenylphosphonic acid mono-4-tert-octylphenyl ester by liquid surfactant membranes. *Sep. Sci. Technol.*, 1995, t. 30, s. 637-657.
10. Tihg-Chia H., Ten-Hua T.: Separation of cobalt and nickel ions with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester dissolved in kerosene. *Solvent Extraction*, T. Sekine (Editor), 1990, s. 1529-1534.
11. Marchese J., Campderros M.E., Acosta A.: Mechanistic study of cobalt, nickel and copper transfer across a supported liquid membrane. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1993, t. 57, s. 37-42.
12. Gęga J., Walkowiak W., Gajda B.: Separation of Co(II) and Ni(II) ions by supported and hybrid liquid membranes. *Sep. Purif. Tech.*, 2001, t. 22, s. 551-557.

## Abstract

The comparison of the transport rates of Co(II) and Ni(II) from an aqueous sulfate solution to a sulfuric acid as receiving phase across a BLM and SLM consisting of phosphorous acids as carriers in kerosene was made. The influence of carrier concentration in membrane and acidity in the source phase on the selectivity processes was investigated. For the selective transport Co(II) and Ni(II) through SLM the fluxes of metal ions decreases in the following order: Cyanex 272 < Cyanex 302 < D2EHPA < Cyanex 301. The experiments shown that D2EHPA and Cyanex 272 is better then Cyanex 301 and 302 in separation efficiency for Co(II) and Ni(II) ions.