



Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

**Zastosowanie polimerów funkcjonalnych
do usuwania/odzysku metali z surowców wtórnych**

Analiza próbek środowiskowych i przemysłowych (CHC015011L) - laboratorium

Prowadzący: dr inż. Magdalena Piłśniak-Rabiega
Kontakt: A3, pok. 123
magdalena.pilsniak@pwr.edu.pl

Miejsce zajęć: A3, sala 116

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 wymiennicze jonowe i żywice chelatujące.

Jonity (wymiennicze 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 spęcznianej 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. Najczęściej spotykane są, wykorzystywane w hydrometalurgii, żywice tworzące kompleksy z metalami, głównie przejściowymi, polegające na oddziaływaniu 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 grup funkcyjnych 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. Umieścić próbki spęcznionych sorbentów polimerowych (anionit, kationit, żywica chelatująca) w nuczach do wirowania, zrównoważyć je i wirować polimery przez 5 minut przy 3000 obrotów/min.
2. Odważyć podane przez prowadzącego ilości wybranych sorbentów do polietylenowych pojemników (poj. 50 cm³).
3. Odmierzyć do każdego z nich po 20,0 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.

4. Umieścić przygotowane próbki w wytrząsarce. Wytrząsać próbki przez 1 h w temperaturze pokojowej przy szybkości wytrząsania 100÷120 cykli/min.
5. Przygotować roztwory wzorcowe do krzywej wzorcowej dla wybranych analizowanych metali (Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Mn(II), Fe(III)). Roztwory wzorcowe przygotować na podstawie zakresu pomiarowego krzywej wzorcowej przedstawionego w Tabeli 1. Do kolbek miarowych o pojemności 50,0 cm³ należy wprowadzić wcześniej obliczone objętości podstawowego roztworu wzorcowego oznaczanego metalu. Następnie do każdej kolby dodać ok. 20 cm³ wody destylowanej i 0,5 cm³ odpowiedniego stężonego kwasu (HCl, H₂SO₄ lub HNO₃). Wymieszać. Uzupełnić kolbki wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać.
6. Oddzielić roztwory od ziaren polimeru.
7. Zmierzyć stężenie wybranych metali w każdym z roztworów metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) [4].

Tabela 1. Instrumentalne parametry dla ASA oraz zakres prostoliniowości krzywych wzorcowych oznaczanych pierwiastków

Pierwiastek	λ [nm]	Natężenie prądu w lampie [mA]	Szerokość szczeliny [mm]	Zakres pomiarowy krzywej wzorcowej [ppm]
Co	240.7	7	0.2	1-10
Cu	324.7	4	0.5	1-8
Fe	248.3	5	0.2	1-10
Mn	279.5	5	0.2	1-3
Ni	232.0	4	0.2	1-10

Obliczenia

1. Masa sucha polimeru

$$m_{\text{sucha}} = \frac{m_{\text{mokra}}}{W + 1}$$

m_{mokra} – masa mokrego polimeru po wirowaniu, [g],

m_{sucha} – masa suchego polimeru, [g],

W – chłonność wody, [$\frac{\text{g wody}}{\text{g suchego polimeru}}$].

2. Sorpcja jonu na polimerze

$$S_A = \frac{(C_0 - C_x) \cdot K}{m_{\text{sucha}}} [\text{mg} / \text{g}_{\text{ suchego polimeru}}] = \frac{(C_0 - C_x) \cdot K}{M_A \cdot m_{\text{sucha}}} [\text{mmol} / \text{g}_{\text{ suchego polimeru}}]$$

S_A – wartość sorpcji jonu A, [mg/g] lub [mmol/g],
 C_0 – stężenie początkowe jonu, [mg/dm³],
 C_x – stężenie jonu po sorpcji, [mg/dm³],
 K - współczynnik współmierności,
 m_{sucha} – masa suchego polimeru, [g],
 M_A – masa molowa jonu A.

3. Współczynnik podziału (K_d)

$$K_d = \frac{S_A \cdot \rho_R}{C_x}$$

K_d - współczynnik podziału jonu, bezwymiarowy,
 S_A – wartość sorpcji jonu A, [mg/g],
 C_x – stężenie jonu po sorpcji, [mg/dm³],
 ρ_R – gęstość rozpuszczalnika, [g/dm³].

4. Współczynnik selektywności (α_{sel})

$$\alpha_{\text{sel}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

α_{sel} – współczynnik selektywności polimeru wobec pary jonów A1 i A2, bezwymiarowy,
 K_{A1} – współczynnik podziału jonu A1, bezwymiarowy,
 K_{A2} – współczynnik podziału jonu A2, bezwymiarowy.

Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Krótki wstęp teoretyczny.
2. Opis wykonywanych czynności i przeprowadzonych badań.
3. Wyniki pomiarów i obliczenia (masa sucha polimeru, sorpcja dla wybranych jonów metali, współczynniki podziału, współczynniki selektywności).
4. 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. Atomowa spektrometria absorpcyjna – zasada metody.

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.