

Cercetări privind extracția cuprului cu membrane lichide pe suport solid de tip fibră tubulară

MIHAELA MĂDĂLINA CĂLĂRARU*, MARIUS BĂDICIOIU

Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești, 39 București Blvd., 100680, Ploiești, Romania

A lot of researches made worldwide have the main subject the wastewater treatment. The industrial practice and the recent worldwide researches made in this field consider the selective recovery of metals from industrial wastewaters by liquid-liquid extraction an economical and efficient method for metal ion concentration higher than $7,86 \times 10^{-3}$ mol/l, and by liquid membranes for concentration smaller than $7,86 \times 10^{-3}$ mol/L. The present paper investigate the influence of some specific parameters of copper extraction process from wastewater, with $7,86 \times 10^{-3}$ mol/l initial copper concentration, by using hollow fiber supported liquid membrane, to the copper extraction efficiency and to the supported liquid membrane permeability. By using different flow rate of the feed solution, different pH values of the feed solution and different reagent concentration in the liquid membrane was observed that the copper extraction efficiency and the supported liquid membrane permeability were considerably influenced. The copper extraction efficiency and the supported liquid membrane permeability were rising when the flow rate of the feed solution, the pH of the feed solution and the reagent concentration in the supported liquid membrane were increased.

Key words: reagent, hollow fibre, copper, extraction, reextraction

Pe plan mondial, atenția cercetării și industriei se îndreaptă spre managementul apelor industriale uzate. Acesta implică recircularea apelor în proces în proporție de peste 90 %, deversarea unor cantități cât mai reduse de ape cu conținut de metale toxice sub limitele admise ecologic și, tratarea apelor reziduale prin tehnologii ecologice care să nu producă alte forme de deșeurile, fie ele și inerte chimic.

Tehnologiile tradiționale utilizate pentru tratarea efluenților (precipitarea și o combinație a proceselor redox cu precipitarea și coprecipitarea) sunt procese considerate în prezent ca având limite ecologice. Aceste procedee clasice nu pot asigura recircularea avansată în proces a apelor tratate și eliminarea sub limitele admise ecologic a elementelor toxice conținute. De aceea, specialiștii în domeniu sunt de părere că tehnologiile tradiționale necesită o înlocuire cu procedee de operare în condiții ecologice a instalațiilor industriale prin asigurarea unui circuit închis al surselor poluante (ioni metalici grei, toxici, substanțe organice, acizi etc.).

Dintre tehnicile de interes utilizate pentru soluționarea epurării de ape industriale pot fi menționate: extracția lichid-lichid, schimbarea ionică, extracția cu membrane lichide etc. Deși o comparare calitativă a acestor procedee poate fi făcută, totuși, pentru selectarea tehnicii adecvate și mai performante pentru un anumit tip de proces trebuie luate în considerare condițiile locale și evaluările economice după cercetarea mai multor tehnici. Studiile efectuate pe plan mondial arată că extracția ionilor metalici cu membrane lichide este mai puțin utilizată deoarece modelele de fluxuri de operare sunt departe de a fi elucidate [1].

Membranele lichide au apărut ca tehnici alternative de extracție și separare a ionilor metalici. În funcție de varianta de contact a fazelor, membranele lichide se împart în mai multe categorii, astfel: membrane lichide în emulsie, rășini impregnate cu solvenți organici și membrane lichide pe suport solid.

Membranele lichide pe suport solid de tip fibră tubulară sunt constituite dintr-o membrană lichidă (extractant și diluant) impregnată pe una sau mai multe fibre tubulare, polimerice, microporoase. Fibră, care acționează ca suport solid al membranei lichide, este în general confecționată din polipropilenă sau materiale hidrofobe. Suportul solid este interpus între două soluții: soluția apoasă care conține inițial ionii metalici care urmează a fi extrași (soluție de alimentare) și soluția de stripare. Raportul de distribuție al ionilor metalici, între membrana lichidă impregnată în porii fibrei tubulare și soluția apoasă de alimentare, este suficient de mare pentru a permite extracția metalului în faza organică. În ceea ce privește soluția de stripare, raportul de distribuție este menținut cât mai scăzut pentru a face posibilă reextracția speciilor metalice din membrana lichidă [2]. Utilizând acest tip de membrane, metalul este transportat dintr-o soluție slab concentrată (soluție de alimentare), printr-o membrană lichidă impregnată în porii fibrei tubulare, într-o soluție înalt concentrată (soluție de stripare), menținând o selectivitate ridicată [3]. Permeabilitatea speciilor metalice prin membrane lichide pe suport solid de tip fibră tubulară poate fi descrisă ca un proces de neechilibru ce combină simultan, într-o singură etapă, operațiile de extracție și de reextracție. Procesul de extracție-reextracție al speciilor metalice, din soluții apoase de alimentare, utilizând membrane lichide pe suport solid de tip fibră tubulară este influențat de o serie de factori, cum ar fi: viteza de curgere a soluției apoase de alimentare, pH-ul soluției apoase de alimentare și concentrația extractantului în membrana lichidă.

Cercetările experimentale efectuate au avut ca scop extracția cuprului din ape industriale uzate, cu o concentrație inițială a cuprului de $7,86 \cdot 10^{-3}$ mol/L, folosind membrane lichide pe suport solid de fibră tubulară și cercetarea factorilor de influență asupra randamentului de extracție a cuprului și asupra permeabilității membranei lichide pe suport solid.

* email: miki@upg-ploiesti.ro; Tel.: (+40) 0755406645

Partea experimentală

În cadrul încercărilor experimentale s-a utilizat un volum de 1000 cm³ de soluție apoasă de alimentare sintetică (conținând ioni de cupru ce urmează a fi extrași) și un volum de 500 cm³ soluție apoasă de stripare (conținând agentul de reextracție 2,04 mol/L H₂SO₄ al ionilor de cupru din membrana lichidă).

Concentrația cuprului în soluția apoasă de alimentare a fost determinată prin absorbție atomică cu aparat tip AAS 30 CARLZEISS JENA cu dublu fascicol și corecție de fond, cu următoarele caracteristici: domeniu de măsură min. 0,5 ppm (7,86 · 10⁻⁶ mol/L), domeniu de precizie clasa A. pH-ul soluției apoase de alimentare a fost determinat cu ajutorul unui pH-metru digital tip PH-10 cu următoarele caracteristici: domeniu de măsură 0 ÷ 14, clasa de precizie 0,1 % din domeniul de măsură ± 1 digit.

Modulul experimental a fost construit prin încastrarea unei fibre tubulare, microporoasă, din polipropilenă, cu ajutorul rășinii epoxidice, într-un tub de sticlă. În figura 1 se prezintă schematic instalația experimentală folosită în cercetările experimentale.

Admisia soluției de alimentare prin interiorul fibrei și a celei de stripare prin exteriorul fibrei, în echicurent una față de cealaltă, s-a efectuat cu ajutorul unei pompe peristaltice Watson-Marlow cu debit constant, legată într-un circuit închis ce asigură recircularea ambelor soluții. Debitul soluțiilor apoase de alimentare și de stripare au

fost obținute prin măsurarea volumului de apă trecut prin interiorul și exteriorul fibrei într-un timp determinat. În timpul experimentărilor între debitul soluției apoase de alimentare și debitul soluției apoase de stripare a fost menținut un raport constant de 1:3.

Fibra tubulară utilizată în cercetările experimentale a fost o fibră microporoasă de tip ACCUREL confecționată din polipropilenă, produsă de Enka Ag. Wuppertal Germania pentru utilizare în instalații de ultrafiltrare, cu următoarele caracteristici: diametrul interior 0,15 cm, grosimea peretelui 0,03 cm, lungimea 25 cm, porozitatea 75 %.

Fibra tubulară utilizată în experimentări a fost impregnată cu membrana lichidă constituită din

extractantul M5640 Oc1ccc(cc1C(=O)O)C2=CC=CC=C2 (2-hidroxi-5-nonilbenzofenon

oximă + modificador ester organic) dizolvat în kerosen. Impregnarea fibrei tubulare s-a realizat prin recircularea membranei lichide (M5640 dizolvat în kerosen) prin interiorul acesteia cu ajutorul pompei peristaltice. Extractantul M5640 este produs de firma AVICIA Chemicals. Acest extractant este unul dintre solvenții organici utilizați industrial pentru extracția selectivă a cuprului din soluții sulfurice și prezintă o bună selectivitate față de Fe, Zn și alte impurități existente în soluțiile de cupru [4]. Caracteristicile extractantului utilizat sunt următoarele:

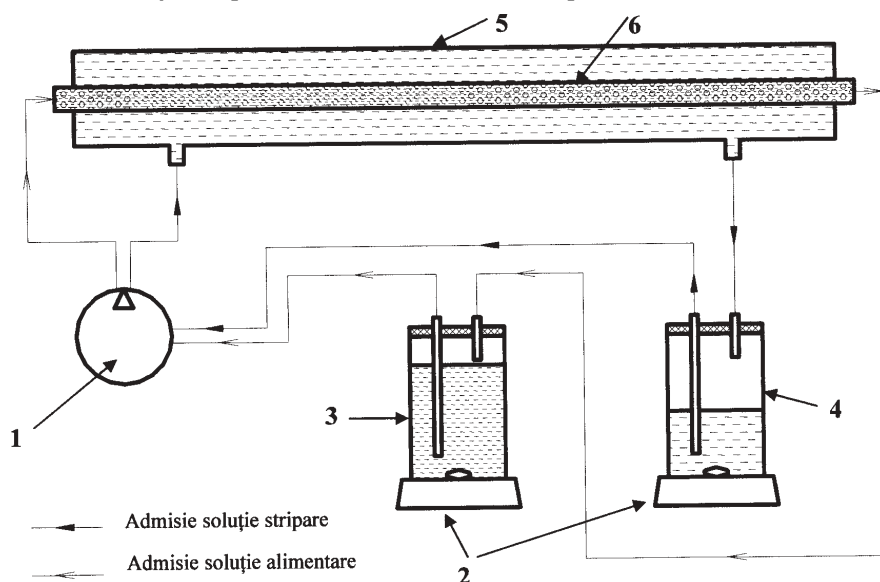


Fig. 1. Reprezentarea schematică a instalației utilizate în experimentări:
1- pompă peristaltică de debit constant;
2-agitatoare magnetice; 3-rezervor soluție alimentare;
4-rezervor soluție stripare;
5-tub de sticlă; 6-fibră tubulară microporoasă impregnată cu extractantul organic dizolvat în kerosen

Procese de extracție	Parametrii de lucru				
	U, cm/s	C ₀ , mol/l	pH	HR, mol/l	t, ore
Influența vitezei de curgere					
1	1,98	0,0078	2	0,26	57
2	5,66	0,0078	2	0,26	57
3	23,11	0,0078	2	0,26	57
4	32,71	0,0078	2	0,26	57
5	60,54	0,0078	2	0,26	57
6	75,99	0,0078	2	0,26	57
7	81,90	0,0078	2	0,26	57
Influența pH-ului					
8	32,71	0,0078	0,71	0,26	57
9	32,71	0,0078	1,5	0,26	57
10	32,71	0,0078	2	0,26	57
11	32,71	0,0078	3,7	0,26	57
12	32,71	0,0078	4,5	0,26	57
Influența concentrației extractantului, HR					
13	32,71	0,0078	2	0,05	57
14	32,71	0,0078	2	0,13	57
15	32,71	0,0078	2	0,26	57
16	32,71	0,0078	2	0,78	57
17	32,71	0,0078	2	1,04	57
18	32,71	0,0078	2	1,56	57

Tabelul 1
VALORILE PARAMETRILOR DE LUCRU UTILIZAȚI ÎN PROCESELE DE EXTRACȚIE

greutatea moleculară 365, densitate (la 25°C) 0,95 - 0,97, vâscozitate (la 25°C) 500 cP

În vederea analizei influenței parametrilor de lucru asupra permeabilității membranei lichide pe suport solid de tip fibră tubulară și asupra randamentului de extracție a cuprului din soluții apoase, s-au efectuat 18 procese de extracție conform tabelului 1. În timpul unui proces de extracție nu s-au efectuat modificări ale parametrilor de lucru.

Prelucrarea datelor experimentale s-a efectuat utilizând modelul matematic elaborat de către P.R. Danesi pentru modelarea transportului prin membrane lichide pe suport solid de tip fibră tubulară [4].

În conformitate cu acest model coeficientul de permeabilitate al membranei lichide pe suport solid de tip fibră tubulară este determinat folosind relațiile:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = \frac{A}{V} P^* \frac{\phi}{\phi + 1} t, \quad (1)$$

$$A = 2\pi R L N \varepsilon, \quad (2)$$

$$T = \frac{A}{V} t, \quad (3)$$

$$\phi = \frac{R U}{P^* L \varepsilon}, \quad (4)$$

$$U = \frac{Q_t}{A_t}, \quad (5)$$

$$A_t = \pi R^2 N, \quad (6)$$

$$K = P^* \frac{\phi}{\phi + 1}, \quad (7)$$

$$P^* = \frac{K R U}{R U - K L \varepsilon}. \quad (8)$$

unde:

C_0 reprezintă concentrația cuprului în soluția apoasă de alimentare la timpul $t = 0$, în mol/L;

C_t - concentrația cuprului în soluția apoasă de alimentare la timpul t , în mol/L;

P^* - coeficientul de permeabilitate al membranei lichide pe suport solid, în cm/s;

ϕ - factor dependent de geometria suportului solid de tip fibră tubulară;

V - volumul soluției apoase de alimentare la timpul t , în cm³;

A - suprafața de transfer de masă, în cm²;

t - timpul de extracție, în s;

R - raza interioară a fibrei tubulare, în cm;

N - numărul de fibre;

L - lungimea fibrelor, în cm;

ε - porozitatea fibrelor;

U - viteza de curgere a soluției apoase de alimentare prin interiorul fibrei, în cm/s;

Q_t - debitul soluției apoase de alimentare prin interiorul fibrei, în cm³/s;

A - aria secțiunii transversale a fibrei, în cm²;

K - panta graficului $\ln C_0 / C_t = f(T)$, în cm/s.

Din reprezentarea grafică a variației $\ln C_0 / C_t = f(T)$, folosind relațiile (1) + (6), se obține o dreaptă cu panta K . Luând în considerare valoarea lui K și cunoscând raza fibrei, viteza de curgere și porozitatea, se poate obține valoarea coeficientului de permeabilitate P^* utilizând ecuațiile (7) și (8).

De exemplu, în cazul procesului de extracție numărul 1 (tabelul 1) în urma reprezentării grafice (fig. 2), s-a obținut o dreaptă cu panta $K = 0,0008$. În timpul unui proces de extracție, la diferite intervale de timp t , s-au prelevat câte 5 cm³ din volumul soluției apoase de alimentare pentru a se determina concentrația cuprului la timpul t de extracție. Cunoscând raza fibrei, viteza de curgere și porozitatea, s-a obținut din relația (8) valoarea coeficientului de permeabilitate $P^* = 0,8898 \cdot 10^{-3}$ cm/s. În același mod s-a procedat pentru fiecare proces de extracție în parte.

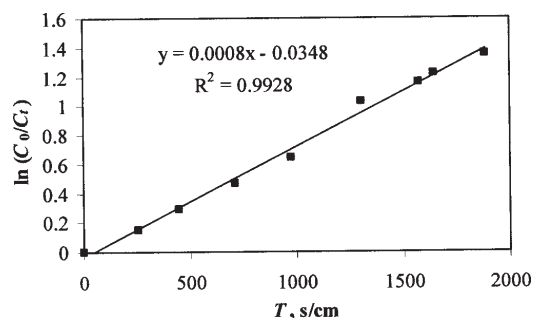


Fig. 2. $\ln C_0 / C_t = f(T)$, pentru o viteză de curgere a soluției apoase de alimentare de 1,98 cm/s

Randamentul de extracție a cuprului din ape uzate folosind membrane lichide pe suport solid de tip fibră tubulară a fost determinat folosind relația:

$$\eta = \frac{C_0 - C_f}{C_0} 100, \quad (9)$$

în care:

C_f reprezintă concentrația cuprului în soluția apoasă de alimentare la finalul procesului de extracție, în mol/L;

η - randamentul de extracție a cuprului, în %.

Valorile coeficienților de permeabilitate a membranei lichide pe suport solid și ale randamentelor de extracție a cuprului obținute au condus la determinarea dependenței acestora față de viteza de curgere a soluției apoase de alimentare, pH-ul soluției apoase de alimentare și concentrația extractantului în membrana lichidă.

Rezultate și discuții

Influența vitezei de curgere a soluției apoase de alimentare

În figurile 3 și 4 sunt prezentate variațiile permeabilității membranei lichide pe suport solid de tip fibră tubulară și variațiile randamentului de extracție a cuprului în funcție de viteza de curgere a soluției apoase de alimentare.

Se observă că permeabilitatea membranei lichide pe suport solid de tip fibră tubulară și randamentul de extracție a cuprului cresc odată cu creșterea vitezei de curgere a soluției apoase de alimentare, atingând o valoare maximă la o viteză de curgere a soluției apoase de alimentare egală cu 32,71 cm/s. Crescând viteza de curgere a soluției apoase de alimentare peste această valoare se constată că permeabilitatea membranei lichide pe suport solid și randamentul de extracție a cuprului nu mai sunt influențate de acest parametru, indicând faptul că, probabil, s-a atins grosimea minimă a stratului limită de difuziune apos format la interfața membrană lichidă-soluție apoasă de alimentare, iar procesul este controlat de difuzia complexului cupru-extractant format, prin membrana lichidă.

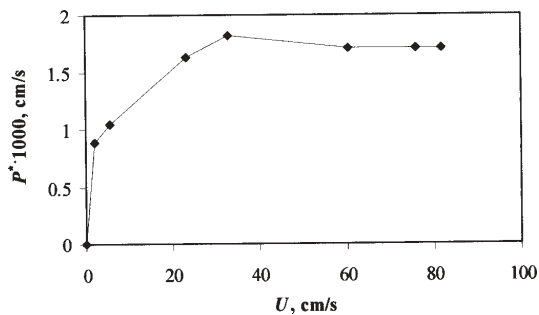


Fig. 3. Variația permeabilității membranei lichide pe suport solid în funcție de viteza de curgere a soluției apoase de alimentare

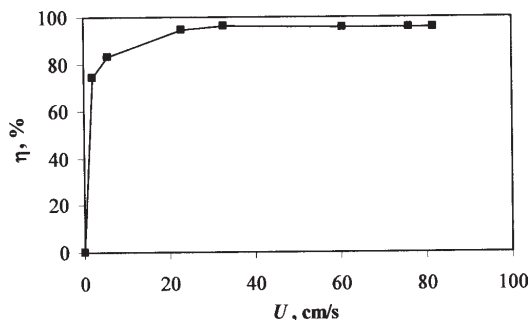


Fig. 4. Variația randamentului de extracție a cuprului în funcție de viteza de curgere a soluției apoase de alimentare

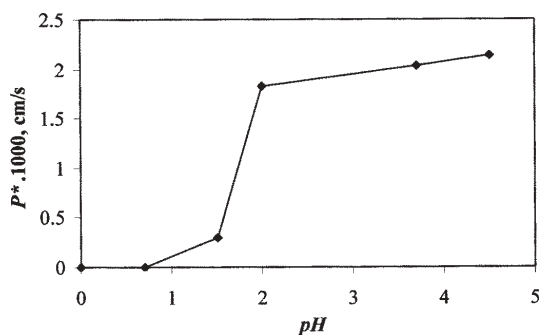


Fig. 5. Variația permeabilității membranei lichide pe suport solid în funcție de pH-ul soluției apoase de alimentare

Influența pH-ului soluției apoase de alimentare

În figurile 5 și 6 sunt prezentate variațiile permeabilității membranei lichide pe suport solid de tip fibră tubulară și variațiile randamentului de extracție a cuprului în funcție de pH-ul soluției apoase de alimentare.

Se observă că permeabilitatea membranei lichide pe suport solid de tip fibră tubulară și randamentul de extracție a cuprului cresc cu creșterea pH-ului soluției apoase de alimentare. La o valoare a pH-ului egală cu 2 se obține un randament de extracție de 96,49 % după 57 h de extracție. Cu creșterea pH-ului peste această valoare scade selectivitatea extractantului față de cupru [5].

Influența concentrației extractantului în membrana lichidă

În figurile 7 și 8 sunt prezentate variațiile permeabilității membranei lichide pe suport solid de tip fibră tubulară și variațiile randamentului de extracție a cuprului în funcție de concentrația extractantului în membrana lichidă.

Se observă că permeabilitatea membranei lichide pe suport solid de tip fibră tubulară și randamentul de extracție a cuprului cresc odată cu creșterea concentrației extractantului în membrana lichidă, atingând o valoare maximă la 0,26 mol/L M5640 dizolvat în kerosen. Crescând concentrația extractantului în membrana lichidă peste această valoare se constată că permeabilitatea membranei

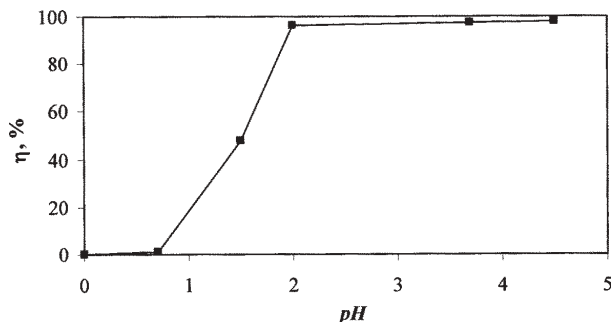


Fig. 6. Variația randamentului de extracție a cuprului în funcție de pH-ul soluției apoase de alimentare

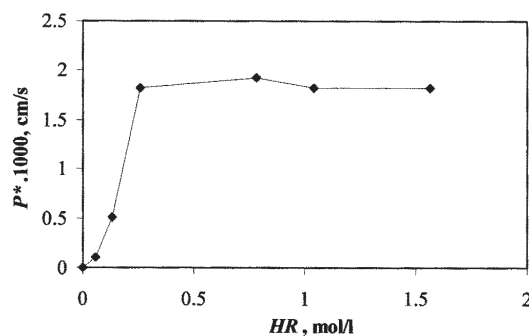


Fig. 7. Variația permeabilității membranei lichide pe suport solid în funcție de concentrația extractantului în membrana lichidă

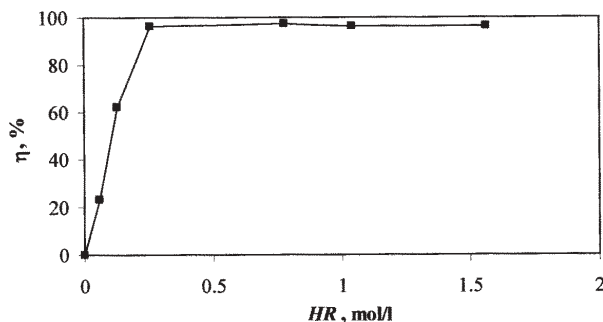


Fig. 8. Variația randamentului de extracție a cuprului în funcție de concentrația extractantului în membrana lichidă

lichide pe suport solid și randamentul de extracție a cuprului nu mai sunt influențate de acest parametru, probabil datorită măririi vâscozității fazei organice și a posibilității formării unor legături slabe între moleculele de extractant ceea ce conduce la scăderea coeficienților de difuzie a complexului cupru-extractant în membrana lichidă.

Concluzii

Extracția cuprului din ape industriale uzate, cu o concentrație inițială a cuprului în soluția apoasă de alimentare de $7,86 \cdot 10^{-3}$ mol/L, este influențată de viteza de curgere a soluției apoase de alimentare, de pH-ul soluției apoase de alimentare și de concentrația extractantului în membrana lichidă. În vederea tratării unor astfel de soluții apoase de alimentare se recomandă utilizarea următorilor parametrii de lucru: viteza de curgere a soluției apoase de alimentare 32,71 cm/s, pH-ul soluției apoase de alimentare 2 și concentrația extractantului în membrana lichidă 0,26 mol/L M5640 dizolvat în kerosen. La aceste valori ale parametrilor de lucru permeabilitatea membranei lichide pe suport solid de tip fibră tubulară și randamentele de extracție a cuprului ating valori maxime ($P^* = 1,825 \cdot 10^{-3}$ cm/s; $\eta = 96,4$ %).

Utilizarea acestui sistem de fibră tubulară conduce la o serie de avantaje cum ar fi: combină extracția și striparea într-un singur stadiu, asigură un raport mare volum soluție alimentare/volum soluție stripare (factori de concentrare mari), permite folosirea unei cantități reduse de extractant, înlătură problemele de separare a fazelor, antrenările de fază organică în soluția de alimentare și de stripare sunt neglijabile.

Bibliografie

1. NISTOR, M.M., Studii și cercetări privind extracția metalelor cu solvenți organici prin noi metode cu membrane lichide, Teză de doctorat, București 2005

2. DANESI, P.R. Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes, *Separation Science and Technology*, **19**, nr. 11 & 12, 1984-85, p. 857
3. SHIAU, C-Y, CHEN, P-Z Theoretical analysis of copper ion extraction through hollow fiber supported liquid membranes, *Separation Science and Technology*, **28**, nr. 13 & 14, 1993, p. 2149
4. DANESI, P.R., A simplified model for coupled transport of metal ions through hollow-fiber supported liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, **20**, 1984, p. 231
5. VASILIU, I.C, Studiul proceselor și mecanismelor de extracție a metalelor din soluții diluate prin metode cu solvenți organici pe suport polimeric, Teza de doctorat, 2001, București
doctorat, 2005, București

Intrat în redacție: 20.12.2006

