

## Agnieszka MARKOWSKA-RADOMSKA<sup>1</sup>, Ewa DŁUSKA<sup>1</sup>, Grażyna ZAKRZEWSKA-KOŁTUNIEWICZ<sup>2</sup>, Agnieszka MIŚKIEWICZ<sup>2</sup>

e-mail: ewa.dluska@ichip.pw.edu.pl

<sup>1</sup> Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

<sup>2</sup> Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa

# Odzysk metali ziem rzadkich z roztworów po ługowaniu magnesów trwałych w procesie zintegrowanym z wykorzystaniem emulsyjnych membran ciekłych

## Wstęp

Neodym (Nd) i dysproz (Dy) to pierwiastki ziem rzadkich REE (*Rare Earth Elements*) o krytycznym znaczeniu dla gospodarki Unii Europejskiej. Pełnią znaczącą rolę w procesach niskoemisyjnej gospodarki ekologicznej. Pierwiastki te są niezbędne przy wytwarzaniu m.in. magnesów trwałych neodymowych o dużej wydajności, które znajdują zastosowanie w produkcji większości sprzętu elektronicznego i elektrycznego (głośniki, napędy dysków twardej, systemy nawigacji i naprowadzania, silniki samochodów elektrycznych, hybrydowych czy wirniki turbin wiatrowych).

Szerokie zastosowanie magnesów neodymowych wiąże się z generowaniem dużej ilości zużytego sprzętu, w którym występują. W związku z powyższym oraz biorąc pod uwagę aktualną sytuację na świecie związaną z ograniczeniem dostaw produktów ziem rzadkich (pierwiastków lub związków chemicznych tych pierwiastków tj. tlenków, chlorków, węglanów) przez Chiny (główny dostawca REE na rynek światowy – 85% w 2013 r.) obserwuje się wzmożone zainteresowanie alternatywnymi źródłami ich pozyskiwania [Tsamis i Coyne, 2015].

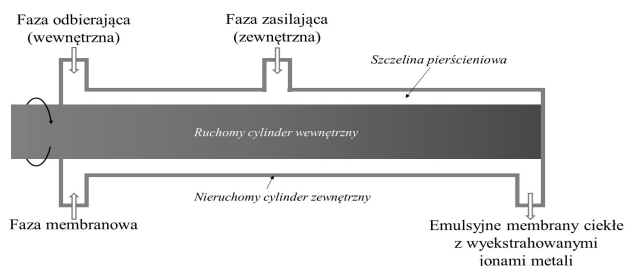
Do odzysku REE z magnesów trwałych wykorzystywane są głównie procesy hydrometalurgiczne ze szczególnym uwzględnieniem procesów ekstrakcyjnych [Peelman i in., 2016]. Odpady po wstępnej obróbce mechanicznej są ługowane przy użyciu kwasów, wodorotlenków, chlorków lub węglanów. Następnie z roztworów po ługowaniu pierwiastki są selektywnie wydzielane i ponownie wykorzystywane. Jest to wieloetapowy, czasochłonny proces o dużej konsumpcji rozpuszczalników i przenośników uciążliwych dla środowiska naturalnego.

Biorąc pod uwagę potrzeby rozwoju nowych metod w tym zakresie, w pracy zaproponowano oryginalną koncepcję realizacji procesu ekstrakcji emulsyjnej w aparacie z przepływem *Couette'a-Taylor* CTF (*Couette-Taylor-Flow*) oraz opracowano skład emulsyjnych membran ciekłych ELM (*Emulsion Liquid Membrane*) do odzysku (wyekstrahowania) metali neodymu i dysprozu.

## Koncepcja wykorzystania reaktora CTF do ekstrakcji emulsyjnej jonów Nd<sup>3+</sup> i Dy<sup>3+</sup>

Koncepcja ekstrakcji emulsyjnej jonów Nd<sup>3+</sup> i Dy<sup>3+</sup> w reaktorze z przepływem *Couette'a-Taylor* opiera się na idei procesów zintegrowanych, gdzie dwa procesy tj. wytwarzanie emulsyjnych membran ciekłych i ekstrakcja metali mogą być realizowane w jednym aparacie o działaniu ciągłym (Rys. 1). Klasyczna metoda wytwarzania ELM wymaga użycia dwóch aparatów i jest dwuetapowa [Aserin, 2008].

Przepływ *Couette'a-Taylor* występuje w szczelinie pierścieniowej pomiędzy wewnętrznym obracającym się cylindrem, umieszczonym centrycznie, w nieruchomym cylindrze zewnętrznym (Rys. 1). Przepływ ten stanowi złożenie przepływów: osiowego (*Poiseuille'a*) oraz rotacyj-



Rys. 1. Wytwarzanie emulsyjnych membran ciekłych i ekstrakcji w reaktorze z przepływem *Couette'a-Taylor*

nego (*Couette'a*). Powyżej krytycznej liczby *Taylor* w szczelinie pojawia się wtórny ruch płynu w postaci komórkowych wirów *Taylor* [Kataoka i in., 1995; Dłuska i Markowska-Radomska, 2010; 2012]. Przepływ CTF stwarza pożądane warunki (duża powierzchnia międzyfazowa, korzystne – wysokie współczynniki wnikania masy, także w układach o dużej lepkości, możliwość niezależnej regulacji intensywności mieszania oraz czasu przebywania) do prowadzenia procesów w układach wielofazowych.

## Wytwarzanie ELM i ekstrakcja w reaktorze CTF

Procesy wytwarzania emulsji wielokrotnych i ekstrakcji zachodzą jednocześnie w szczelinie pierścieniowej reaktora CTF, do której wprowadzane są trzy fazy ciekłe:

**W1 – wodna faza odbierająca** (wewnętrzna) ze składnikiem odbierającym (np. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>),

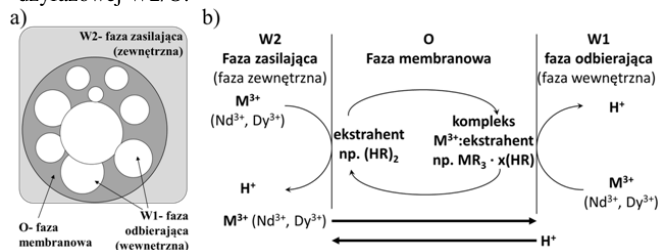
**O – organiczna faza membranowa** z selektywnym ekstrahentem (np. kwas di-(2-etyloheksylo)-fosforowy (D2EHPA), *Cyanex 921*)

**W2 – wodna faza zasilająca** (zewnętrzna), tj. wieloskładnikowy roztwór/zawiesina po ługowaniu magnesów trwałych zawierający ekstrahowane metale (Rys. 1).

W początkowej strefie reaktora uzyskiwana jest emulsja pojedyncza W1/O (woda w oleju). W środkowej strefie aparatu wprowadzana jest faza zasilająca W2, co skutkuje wytworzeniem emulsji W1/O/W2 (Rys. 2a) i rozpoczęciem procesu ekstrakcji.

Można wyróżnić następujące etapy w procesie ekstrakcji emulsyjnej jonów neodymu i dysprozu (Rys. 2b):

- **konwekcyjny transport jonów** Nd<sup>3+</sup> i Dy<sup>3+</sup> z ciągłej wodnej fazy zasilającej (W2) do powierzchni międzyfazowej: faza zewnętrzna/faza membranowa tj. W2/O,
- **utworzenie hydrofobowego kompleksu** jon metalu-ekstrahent na granicy faz W2/O, będącego nośnikiem jonów,
- **dyfuzyjny transport nośnika jonów** (kompleksu) w fazie membranowej od powierzchni międzyfazowej W2/O do O/W1,
- **transport nośnika jonów** Nd<sup>3+</sup> i Dy<sup>3+</sup> do fazy odbierającej W1 i ich wydzielanie (odzysk) w wyniku powierzchniowej nieodwracalnej reakcji chemicznej ze składnikiem odbierającym oraz uwolnienie nośnika, który dyfunduje w fazie membranowej do powierzchni międzyfazowej W2/O.



Rys. 2. a) Emulsyjna membrana ciekła – emulsja wielokrotna W1/O/W2, b) schemat transportu masy w procesie ekstrakcji emulsyjnej.

Po procesie ekstrakcji faza zewnętrzna emulsji jest separowana, a odzysk wyekstrahowanych metali (w formie siarczanów, azotanów czy chlorków) z fazy wewnętrznej następuje w wyniku niszczenia struktury kropeł np. przez rozcieńczenie lub użycie ultradźwięków.

## Sprawność ekstrakcji

Wcześniejsze badania autorów dotyczące procesu ekstrakcji emulsyjnej związków fenoli (tyrozolu) oraz kwasu benzoowego w kontaktorze CTF wykazały korzyści tak prowadzonego procesu. Otrzymano wysokie sprawności

usuwania kwasu benzooesowego rzędu 92%. W przypadku tyrozolu, którego usuwanie jest bardzo trudne, uzyskano sprawność 34,9%, tj. na poziomie porównywalnym do ekstrakcji w aparacie zbiornikowym z użyciem ELM prowadzonej przez 10 min, podczas gdy czas ten dla reaktora CTF wynosił 21 s (czas przebywania w aparacie), [Dłuska i Markowska-Radomska, 2012]. Sprawność i efektywność ekstrakcji emulsyjnej zależą od struktury wewnętrznej, charakterystyki (rozmiary kropelek i ich upakowanie) i stabilności emulsji wielokrotnych, których wytwarzanie jest kontrolowane przez hydrodynamikę aparatu CTF.

### Wytwarzanie stabilnych ELM w reaktorze CTF

Istotnym etapem projektowania ELM jest dobór odpowiednich warunków wytwarzania i składu faz W1, O i W2, co ma zapewniać stabilność emulsji oraz ich odpowiednią strukturę wewnętrzną umożliwiającą przeprowadzenie procesu ekstrakcji z oczekiwaną wysoką wydajnością i efektywnością.

**Materiały.** Skład faz ciekłych do wytwarzania emulsji W1/O/W2: W1 – faza odbierająca: wodny roztwór kwasu siarkowego (VI)-składnik odbierający (1±10 M); O – faza membranowa: n-heptan + surfaktant: *Span 83* (1±10% obj.) + ekstrahent: D2EHPA (0,02±0,1 M); W2 – faza zasilająca (ciągła): wodny roztwór kwasu azotowego (III) (0,05±0,5M) + surfaktant: *Tween 80* (0,1±0,5% obj.).

**Metody.** Emulsje W1/O/W2 wytwarzano w reaktorze CTF o szczelinie 1,5 mm zasilanym trzema fazami W1, O i W2 wg procedury opisanej powyżej. Badano wpływ warunków hydrodynamicznych w aparacie (wielkość i stosunek strumieni faz, częstość obrotów cylindra wewnętrznego reaktora CTF  $n = 500\div 2300$  obr./min) oraz składu faz wprowadzanych do reaktora na charakterystykę emulsji (stabilność, rozkłady rozmiarów kropelek faz rozproszonych, upakowanie kropelek fazy membranowej kroplami fazy wewnętrznej  $\phi$ ). Badania stabilności prowadzono przez 10 dni. Charakterystyki emulsji dokonano na podstawie obserwacji mikroskopowych (Olympus BX-60, kamera *Olympus SC50*) i analizy obrazu mikroskopowego (*Image-Pro Plus 4.5*). Badania prowadzono w temperaturze pokojowej.

### Wyniki badań

Celem badań było wytworzenie stabilnych emulsji wielokrotnych W1/O/W2 (ELM) do badań ekstrakcji jonów  $Nd^{3+}$  i  $Dy^{3+}$  w aparacie CTF. Poniżej przedstawiono przykładowe zdjęcia uzyskanych emulsji wielokrotnych (Rys. 3a, b) oraz rozkłady rozmiarów kropelek fazy membranowej i odbierającej - wewnętrznej (Rys. 3c).

Określono skład oraz najkorzystniejsze warunki wytwarzania stabilnych emulsji 1-6 (10 dób) o najbardziej rozwiniętych powierzchniach międzyfazowych i maksymalnych stopniach upakowania do procesu ekstrakcji jonów  $Nd^{3+}$  i  $Dy^{3+}$  w reaktorze CTF. W Tab. 1 zamieszczono najwyższe stężenia kwasu azotowego i siarkowego (składnik odbierający- sprzyja szybkiemu odnawianiu nośnika po transporcie jonów) oraz najniższe stężenia surfaktantów, dla których uzyskano stabilne ELM z ekstrahentem (0,03 i 0,05M) w aparacie CTF w danych warunkach wytwarzania.

Z badań wynika, iż występowanie stabilnych emulsji W1/O/W2 związane jest zarówno z intensywnością ruchu rotacyjnego jak i wielkością przepływu osiowego. Przy określonej wielkości przepływu osiowego istotny wpływ na stabilność i jakość uzyskanych emulsji miała intensywność ruchu rotacyjnego (n). ELM wytwarzane dla częstości obrotów niższych od 1100 obr./min były

Tab. 1. Najkorzystniejsze warunki wytwarzania stabilnych ELM w reaktorze CTF i ich charakterystyka

Emulsja	n [obr./min]	Stężenie D2EHPA [M]	$D_{32}$ [ $\mu$ m]	$d_{32}$ [ $\mu$ m]	$\phi$ [-]
1	1830	0,03	87,7	15,9	0,84
2	1920	0,03	67,5	13,5	0,88
3	2150	0,03	52,5	11,6	0,90
4	1830	0,05	105,6	11,6	0,58
5	1920	0,05	85,3	10,3	0,76
6	2150	0,05	63,9	8,4	0,82

Stosunek strumieni faz zewnętrzna: membranowa:wewnętrzna: 30:2:10,  
*Span 83*: 5% obj., *Tween 80*: 0,25 % obj., kwas siarkowy (VI): 7M, kwas azotowy (III): 0,1M;  $D_{32}$ ,  $d_{32}$  -średnice *Sautera* kropelek fazy membranowej i wewnętrznej

niestabilne. Stopień upakowania kropelek  $\phi$  rósł ze wzrostem częstości obrotów n w badanym zakresie (Tabela 1). Im większy był sumaryczny strumień faz (czynnik intensyfikujący zjawiska przeniesienia) tym uzyskiwane krople fazy membranowej były mniejsze i nieznacznie malał stopień ich upakowania kroplami wewnętrznymi.

### Podsumowanie i wnioski

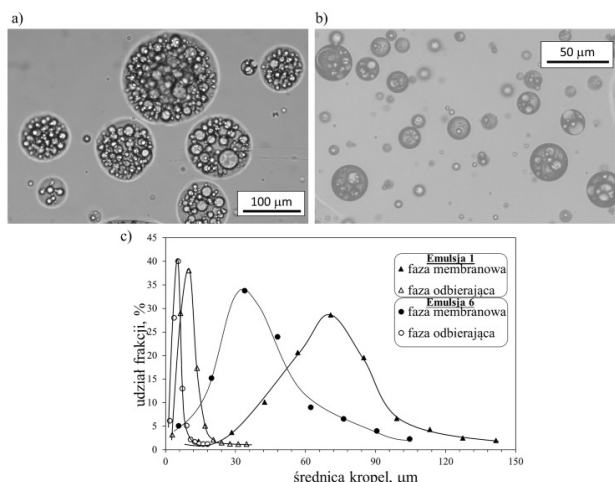
W pracy przedstawiono koncepcję separacji jonów metali  $Nd^{3+}$  i  $Dy^{3+}$  jako procesu zintegrowanego w reaktorze z przepływem *Couette'a-Taylor*. Usuwanie jonów jest wynikiem procesów zachodzących w jednym aparacie, tj. wytwarzania emulsyjnych membran ciekłych (ELM) i ekstrakcji. Proces ekstrakcji obejmuje etapy transportu jonów metali  $Nd^{3+}$  i  $Dy^{3+}$  przez fazę membranową (rozpuszczalnik) emulsji do fazy kropelek wewnętrznych, gdzie zachodzi ich separacja w wyniku ekstrakcji z reakcją chemiczną. Jak wynika z danych literaturowych wykorzystanie ELM w procesie ekstrakcji jonów  $Nd^{3+}$  i  $Dy^{3+}$  z roztworów jest obiecującą metodą ich odzysku na tle klasycznie stosowanych metod ekstrakcji rozpuszczalnikowej i ekstrakcji z mechanizmem wymiany jonowej [Anitha i in., 2013].

Zastosowanie reaktora CTF umożliwia zmniejszenie liczby stopni operacyjnych procesu separacji jonów i prowadzenie ekstrakcji w systemie ciągłym przy małym zużyciu rozpuszczalników i przenośników. Ten sposób prowadzenia procesu stwarza realne szanse na uzyskanie wysokich sprawności ekstrakcji w krótkim czasie, w porównaniu do prowadzenia procesu w aparatach typu zbiornik z mieszałdem [Dłuska i Markowska-Radomska, 2012].

Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie najkorzystniejszych warunków wytwarzania stabilnych membran emulsyjnych ELM z nośnikiem D2EHPA w aparacie CTF o składach i strukturach odpowiednich do badań procesu separacji jonów  $Nd^{3+}$  i  $Dy^{3+}$  (emulsje 1-6, tab. 1). Wyznaczenie sprawności ekstrakcji emulsyjnej neodymu i dysprozu będzie przedmiotem następnego etapu prac autorów w tym zakresie.

### LITERATURA

- Anitha M., Ambare D., Kotekar M., Singh D., Singh H., (2013). Studies on permeation of Nd (III) through supported liquid membrane using DNPPA TOPO as carrier, *Sep. Sci. Technol.*, 48, 2196-2203, DOI: 10.1080/01496395.2013.793199.
- Aserin A., (2008). *Multiple emulsion: technology and applications*. Wiley, Hoboken, USA.
- Dłuska E., Markowska-Radomska A., (2010). Regimes of multiple emulsions of W1/O/W2 and O1/W/O2 type in the continuous Couette-Taylor flow contactor. *Chem. Eng. Technol.*, 33, 113-120, DOI: 10.1002/ceat.200900278
- Dłuska E., Markowska-Radomska A., (2012). Ekstrakcja emulsyjna z reakcją chemiczną w reaktorze z przepływem Couette'a-Taylor. III Ogólnopolskie Symp.: Reaktory Wielofazowe i Wielofunkcyjne dla Procesów Chemicznych i Ochrony Środowiska, Warszawa-Serock 2012.
- Kataoka K., Ohmura N., Kouzu M., Simamura Y., Okubo M., (1995). Emulsion polymerization of styrene in a continuous Taylor vortex flow reactor. *Chem. Eng. Sci.* 50, 1409-1416. DOI: 10.1016/0009-2509(94)00515-S
- Peelman S., Sun Z.H.L., Sietsma J., Yang Y., (2016). *Leaching of Rare Earth Elements: Review of Past and Present Technologies*. Chap. 21 [in:] De Lima I.B., .. Leal W., (Eds), Rare Earths Industry: Technological, Economic and Environmental Implications, Elsevier, 319-334, DOI: 10.1016/B978-0-12-802328-0.00021-8.
- Tsami A., Coyne M., (2015). *Recovery of rare earths from electronic wastes: an opportunity for high-tech SMEs*. Policy Department A: Economic and Scientific Policy, European Parliament



Rys. 3. Obrazy mikroskopowe emulsji wielokrotnych uzyskanych w reaktorze CTF a) emulsja 1 i b) emulsja 6 (Tab. 1), c) rozkłady rozmiarów kropelek emulsji 1 i 6.