

DOI:10.26104/NNTIK.2023.36.35.016

Абдирашит кызы А., Бейшеев Т.

СУУЛУУ ЭРИТМЕЛЕРДЕГИ КОБАЛЬТ ЖАНА ЛИТИЙДИ ПОЛИМЕР  
КАРМАГАН МЕМБРАНАНЫН ЖАРДАМЫ МЕНЕН БӨЛҮП АЛУУ

Abdiraşıit kıztı A., Beyşeev T.

KOBALT VE LITIUMUN SULU ÇOZELTİLERDEN POLİMER  
İÇERİKLİ MEMBRANLARLA AYRILMASI

Abdiraşıit kıztı A., Beyşeev T.

ОТДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ И КОБАЛЬТА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
МЕМБРАНАМИ С ПОЛИМЕРНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Abdiraşıit kıztı A., T. Beysheev

SEPARATION OF LITHIUM AND COBALT FROM AQUEOUS  
SOLUTIONS BY POLYMER INCLUSION MEMBRANES

УДК: 546.56+546.57

Литий жана кобальт металлдары жер кыртышынын 0,006% ,  $3 \times 10^{-3}$ % түзгөн сейрек кездешкен металлдардан. Бул металлдарды ажыратуу маанилүү маселелердин бири. Литийди жана кобальтты колдонуу тармагы күндөн-күнгө көбөйгөндүктөн аны кайрадан иштетүү процесстерин изилденүүдө. Литий жана кобальтты суюктук суюктук экстракция, адсорбция, ион алмаштыруу жана жардамчы мембраналар өнүктүрүлүүдө. Бирок алардын индустриялык колдонууга мүмкүн болгондугунун бирден бир себеби алардын стабилизациясы төмөн болгондугунда. Ошол себептүү мембрананын стабилдүүлүгүнү жогорулатуу жана колдонуу убакытын көбөйтүү максатында «полимер кармаган мембраналар» өнүктүрүлүүдө. Бул процесс экстракция жолу менен ишке ашыруучу процесс болгондуктан, чоң көлөмдөгү органикалык эриткичтерди жана экстракциялоочу заттарды колдонбостон экономикалык жактан ыңгайлаштыруу максатында эритүүчү экстракция камтыган суюктукка туруктуу жана эмульция түрүндөгү суюк мембраналар колдонул келет. Бул суюк мембраналар системасы өндүрүү тармагы боюнча стабилдүүлүк ыктымалдуулугу аз болгондуктан талапка ылайык жол табуу максатында полимердик мембранага ооп кетти. Анткени бул мембрана стабилдүү жана иштетүү мөөнөтү узак деп эсептелет. Полимер кармаган мембрана экстракциялоочу трибутил фосфат (ТБФ), эластиктештирүүчү 2-нитрофенилоктитилдик эфирден (2-НФОЭ) жана целлюлоза триацетатынан (ЦТА) түзүлүп, экстракциялоо экономикалык жактан арзан жана технологиялык көз карашта, мембрананын ишке жарамдуулугу жогору жана үзгүлтүксүз процесске ээ.

**Негизги сөздөр:** трибутил фосфат, 2-нитрофенилоктитил эфири, целлюлоза триацетат, полимердик мембрана, литий, кобальт.

Lityum ve kobalt, metalleri yer kabuğunun %0,006'sını,  $3 \times 10^{-3}$ 'ünü oluşturan nadir metallerdir. Bu metallerin ayrılması önemli sorunlardan biridir. Lityum ve kobalt kullanım endüstrisi her geçen gün arttıkça, rafine etme süreçlerinin araştırılması ve uygulanması gelişmeye devam etmektedir. Lityum ve kobalt sıvı ekstraksiyonu, adsorpsiyon, iyon değişimi ve yardımcı membranlar geliştirme aşamasındadır. Ancak endüstride kullanılmalarının nedenlerinden biri, düşük stabiliteye sahip olmalarıdır. Bu nedenle, membranın stabilitesini arttırmak ve kullanım süresini arttırmak amacıyla «polimer tutucu membranlar» geliştirilmektedir. Bu işlem ekstraksiyon yoluyla gerçekleştirildiğinden, çözücü ekstraksiyonu içeren sıvı ve emülsiyon haline getirilmiş sıvı membranlar, büyük miktarlarda organik çözücülerini ve ekstraksiyon maddelerini finans etmeden ekonomik adaptasyon amacıyla kullanılmaktadır. Bu

sıvı membran sistemi, üretim endüstrisinde stabilite olasılığı düşük olduğu için gereksinimler için uygun bir yol bulmak için polimer membrana doğru eğilimlidir. Çünkü bu stabil olduğu ve uzun bir süreli ömre sahip olduğu düşünülmektedir. Polimeri içeren membran ekstraksiyonu tribütil fosfat (TBP), elastikleştirici 2-nitrofeniloktil ester (2-NzOE) ve ekstraksiyonu ekonomik olarak ucuz ve teknolojik açıdan verimli hale getiren selüloz triasetattan (CTA) oluşur; membran yüksek çalışma kapasitesine ve sürekli işleme sahiptir.

**Anahtar kelimeler:** tribütil fosfat, 2-nitrofeniloktil eter, selüloz triasetat, polimer membran, lityum, kobalt.

Литий и кобальт редкие металлы, металлы которых составляют 0,006% земной коры,  $3 \times 10^{-3}$ % земной коры. Разделение этих металлов - одна из основных проблем. Поскольку индустрия использования лития и кобальта растет с каждым днем, исследования и внедрение процессов переработки продолжают развиваться. Жидкостная экстракция лития и кобальта, адсорбция, ионообмен и вспомогательные мембраны находятся в стадии разработки. Однако одна из причин, по которой они не используются в промышленности, заключается в том, что они обладают низкой стабильностью. Таким образом, «полимерные удерживающие мембраны» разрабатываются с целью повышения стабильности мембраны и увеличения времени ее использования. Поскольку этот процесс осуществляется путем экстракции, жидкие и эмульгированные жидкие мембраны, содержащие экстракцию растворителем, используются в целях экономической адаптации без использования больших количеств органических растворителей и экстрагентов. Эта жидкостная мембранная система ориентирована на полимерную мембрану, чтобы найти подходящий путь для требований, поскольку стабильность в обрабатываемой промышленности маловероятна. Потому что считается, что эта мембрана стабильна и имеет длительный срок службы. Мембрана, удерживающая полимер, состоит из трибутилфосфата для экстракции (ТБФ), эластизирующего 2-нитрофенилоктитилового эфира (2-НФОЭ) и триацетата целлюлозного полимера (ТАЦ), что делает экстракцию экономически дешевой и технологически эффективной, мембрана обладает высокой работоспособностью и непрерывной обработкой.

**Ключевые слова:** трибутилфосфат, 2-нитрофенилоктитиловый эфир, триацетат целлюлозы, полимерная мембрана, литий, кобальт.

Lithium and cobalt are rare metals, the metals of which make up 0.006% of the earth's crust,  $3 \times 10^{-3}$ %. The separation of these metals is one of the important problems. As the lithium and cobalt utilization industry increases every day, the research and

application of refining processes continue to develop. Lithium and cobalt liquid extraction, adsorption, ion exchange and auxiliary membranes are under development. But one of the reasons they are not used in industry is that they have low stability. For this reason, "polymer retaining membranes" are being developed in order to increase the stability of the membrane and increase the use time. Since this process is carried out by extraction, liquid and emulsified liquid membranes containing solvent extraction are used for economic adaptation purposes without financing large quantities of organic solvents and extraction agents. This liquid membrane system is inclined towards the polymer membrane to find a suitable way for the requirements, as the probability of stability in the manufacturing industry is low. Because this membrane is considered to be stable and has a long service life. The membrane holding the polymer is composed of extraction tributyl phosphate (TBP), elastifying 2-nitrophenyloctyl ester (2-NPOE) and cellulose polymer triacetate (CTA), which makes the extraction economically cheap and technologically efficient, the membrane has high working capacity and continuous processing.

**Key words:** tributyl phosphate, 2-nitrophenyloctyl ether, cellulose triacetate, polymer membrane, lithium, cobalt.

Lityum bileşiklerinden lityum karbonat, alüminyum üretiminde geniş bir kullanım alanı bulur. Bunun yanı sıra; seramik endüstrisi, diğer lityum bileşiklerinin üretimi ve tıpta manik depresyon tedavisi (bir ruh hastalıkları gurubu) karbonat olarak kullanıldığı alanlardır [1,2]. Kobalt çok farkında olmazsak sürekli hayatımızın içinde yer almaya başladı. Elektrikli arabalardan, cebimizdeki cep telefonların'ın pillerine kadar büyük küçük kullandığımız pek çok elektronik cihazın pillerinin temel maddesini kobalt oluşturuyor [3]. Diğer bazı adi metal iyonlarında birlikte bulunduğu seyreltik çözeltilerden kobalt ve lityumun geriye kazanılması için yüksek performansla sahip proseslerin geliştirilmesi önemlidir [4].

Membranlar, bir itici kuvvet uygulandığında fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir fonksiyonu olarak çözelti içindeki bazı maddeleri ayırma yeteneğine sahip ince film tabakası [5].

Membranın çeşitleri

- Katı membranları
- Sıvı membranları
- Gaz membranları

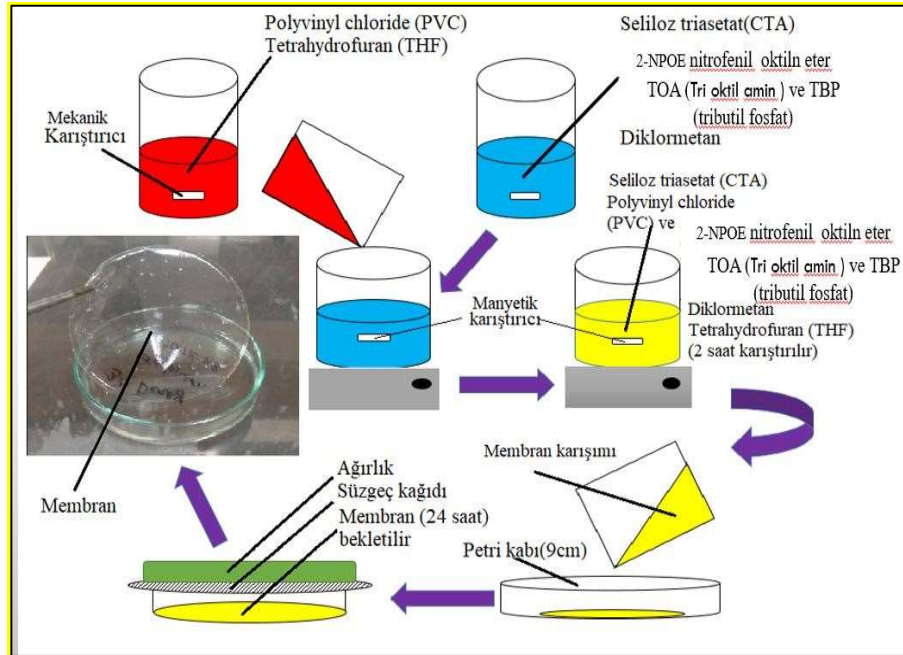
Son yıllarda membran bazlı prosesler çoğunlukla endüstride değerli bir teknoloji olarak büyük ilgi çekmekte. Membran bazlı filtrasyonu ve elektrodializi içeren diğer tüm membranlar yeni seçeneklere rağmen, sıvı membranların pratikte uygulamalarda büyük ölçüde sınırlı kalmaktası. Bu da sıvı membranların pratikte birçok önemli ölçekli uygulamalarında ciddi bir sorun halinde [5,6,7].

**Materyal ve metot. Kimyasal maddele.** Kullanılan metallerin stok çözeltileri bunların tuzlarını destile suda hazırlanmıştır. Reaktifler ve organik çözücüler Merck, Fluka ve Sigma-Aldrich'ten (Almanya) alındı. Tri-oktil fosfat (Merck) ekstraktant, selüloz triasetat (CTA, Selectephore, Fluka) ve PVC (Mw = 80 000 kg/kmol, Aldrich Chemical Comp.) membranların hazır-

lanmasında polimer desteği olarak kullanıldı. 2-Nitrofenil oktil eter (2-NPOE>%99.0 saflıkta, Fluka) plasticleştirici olarak kullanıldı. Diklorometan (Merck) ve tetrahidrofur (THF, Merck) çözücü olarak kullanıldı. Hassasiyet ile tartılan lityum metali (%99.99saflıkta, Strem Chemicals, ABD) minimum miktardaki kral suyunda çözülerek saf suda seyreltildi. Trietanolamin, ammonyak ve diğer tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta.

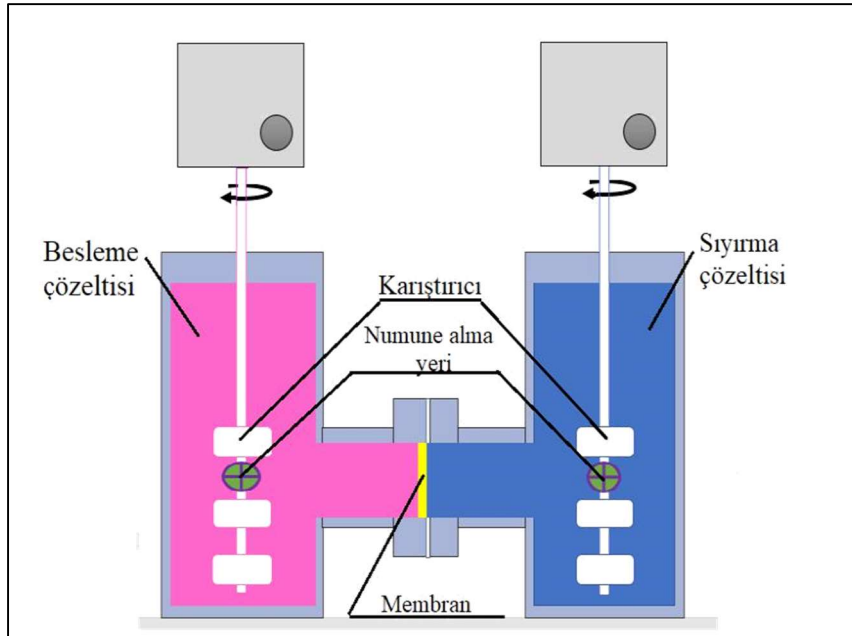
**Polimer içerikli membranları hazırlama hazırlamak.** Polimer içerikli membranla yapılan deneysel ölçümler iki bölmeden oluşan ekstraksiyon cihazında yapılır. Besleme çözeltisi ve sıyırma çözeltilerinin hacmi 250 mL, her iki bölme birbirinden kesit alanı 12.566 cm<sup>2</sup> olan ve özel olarak hazırlanan bir polimer içerikli membran ile ayrılır. Besleme ve sıyırma çözeltileri, kitlesel çözeltilerdeki ve membran ara yüzeylerindeki konsantrasyon polarizasyonunu önlemek amacıyla mekanik karıştırıcı ile 900 dev/dak"da karıştırılır.

Bir saat aralığında besleme ve sıyırma çözeltilerinden 1 mL hacminde iki çözeltiden eş zamanlı olarak nümüne alınıp, gerekli lityum, kobalt tayinleri ICP (Inductively Coupled Spectrometry) ve AAS"de analize edildi. İstenen miktarlardaki CTA (selüloz triasetat), ekstraktantı, TBP (tributil fosfat) ve TOA (Tri oktil amin) ve plastikleştirici 2-NPOE (nitrofenil oktil eter) 50 mL"lik bir beherde tartılarak ve üzerine önce 5 mL diklorometan ilave edilir yarım saat kadar çalkalanarak iyice çözünmesi sağlanır ve daha sonra da 5 mL diklorometan ilave edilerek 2 saat süre ile bir magnetik karıştırıcıda 350 dev/dak"da karıştırılır. PVC esaslı membran için uygun ekstraktant TBP(tributil fosfat) ve TOA (tri oktil amin) ve plastikleştirici 2-NPOE (2-nitrofenil pentil oktil eter) 50 mL"lik bir beherde tartılır ve üzerine önce 5 mL THF (tetrahidrofur) ilave edilerek elde yarım saat kadar çalkalanır ve PVC"nin tam olarak çözünmesinden sonra 5 mL daha THF ilave edilerek magnetik karıştırıcıda 350 dev/dak"da beherin üstü bir saat camı ile kapatılarak 2 saat boyunca karışır. Saf CTA ve PVC"ye ek olarak hibrid CTA-PVC karışımı membranlar da dökülür. Bunun için önce istenen miktarlardaki CTA, TOA, TBP ve 2-NPOE 50 mL"lik bir beherde hassas olarak tartılır ve eş zamanlı olarak istenen miktardaki PVC ayrı olarak 50 mL"lik bir beherde hassas olarak tartılarak ve üzerine 5 mL THF ilave edilip yarım saat içinde çözünür. PVC çözeltisi diğer beherde CTA çözeltisine aktararak ve 5 mL diklorometan ve 5 mL THF ilave edilerek ve beher saat camı ile kapatılır bir magnetik karıştırıcıda 2 saat karışır. Bu karışımlar içerisinde çözünmeyen hiç bir safsızlığın bulunmamasına özen gösterilerek elde edilen homojen karışımı 9-10 cm çapında bir Petri kabına dökülür ve üstü bir süzgeç kağıdı ile sıkıca kapatılarak 24 saat süreyle çözücünün yavaşça buharlaşması beklenir. Çözücü buharlaştıktan sonra, membran Petri kabından soğuk su altında dikkatli bir şekilde çıkarılmalı.



Şekil 1. Polimer içerikli membran hazırlanmasıdakiş şekil.

**Deneyleer.** Membran taşıyım deneyleeri iki bölmeli test hücresinde yapıılır (Şekil 2). Her bir bölme 100 cm<sup>3</sup>'lik bir hacme sahip olup, membran, iki bölme arasında yerleştirilir. Besleme ve sıyırma bölmesindeki karıştırma hızları dijital göstergeli bir mekanik karıştırıcı ile membrane ara yüzeyi ile kitlesel faz arasındaki konsantrasyon polarizasyon şartlarını önlemek amacıyla 900 dev/dak'da tutulur. Lityum ve Kobalt konsantrasyonlarını tayin etmek üzere besleme ve sıyırma bölgesinden eş zamanlı numuneler alınarak AAS ile analiz yapııldı. Besleme ve sıyırma lityum ve kobalt arasında ayırma faktörü denklem (1)'de hesap yapıılır.



Şekil 2. Polimer içerikli membrana ait test hücresinin gösterilmesi.

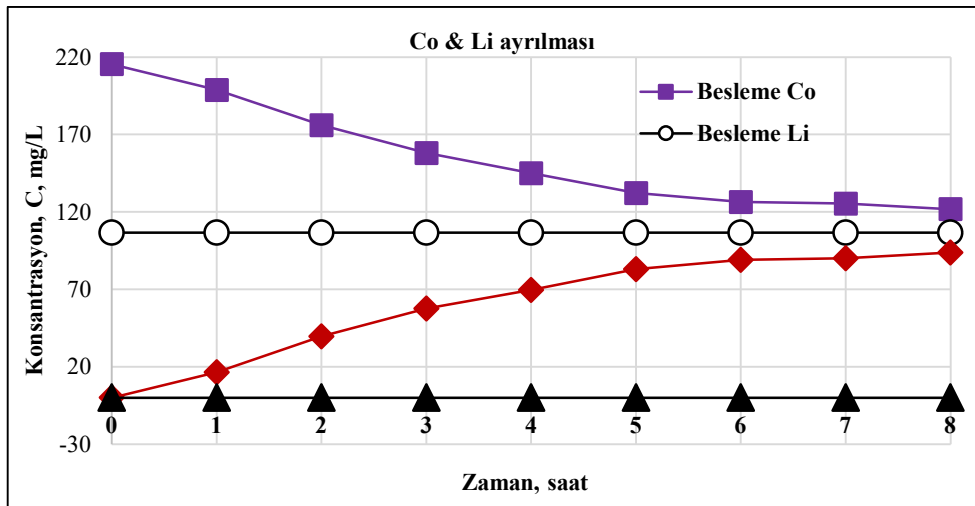
$$\alpha_{Co/Li} = \frac{(C_{Co}/C_{Li})_{sıyırma}}{(C_{Co}/C_{Li})_{besleme,o}} \quad (1)$$

Tablo 1

Co ve Li iyonları içeren bir besleme çözeltisinden Co ve Li iyonlarının ayrılması

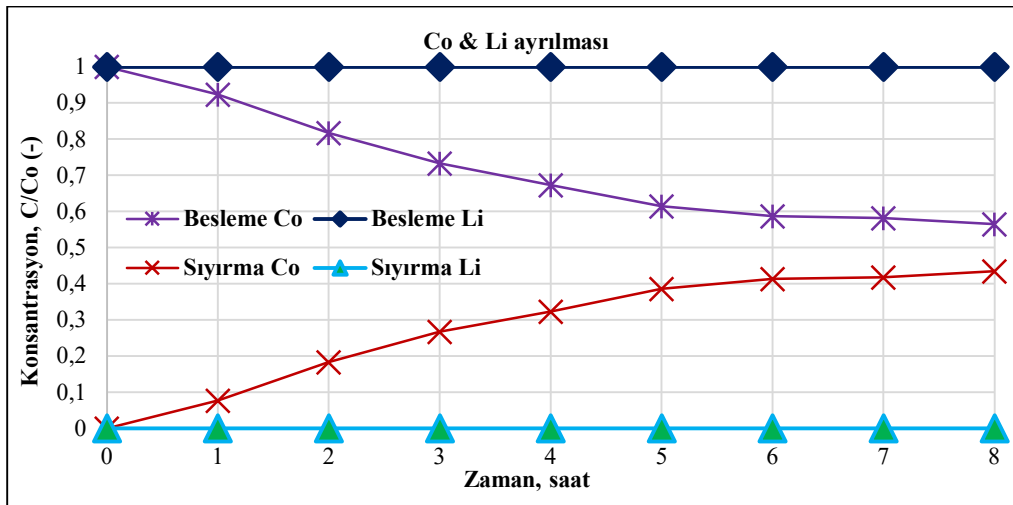
Zaman, saat	Besleme çözeltisi				Sıyırma çözeltisi			
	Co		Li		Co		Li	
	C, mg/L	C/C <sub>0</sub>	C, mg/L	C/C <sub>0</sub>	C, mg/L	C/C <sub>0</sub>	C, mg/L	C/C <sub>0</sub>
0	215.5	1.000	106.6	1	0	0	< 0.1	< 4.6x10 <sup>-4</sup>
1	198.9	0.923	106.6	1	16.5	0.077	< 0.1	< 4.6x10 <sup>-4</sup>
2	176.1	0.817	106.6	1	39.5	0.183	< 0.1	< 4.6x10 <sup>-4</sup>
3	158.0	0.733	106.6	1	57.6	0.267	< 0.1	< 4.6x10 <sup>-4</sup>
4	145.0	0.673	106.6	1	69.5	0.323	< 0.1	< 4.6x10 <sup>-4</sup>
5	132.3	0.614	106.6	1	83.1	0.386	< 0.1	< 4.6x10 <sup>-4</sup>
6	126.5	0.587	106.6	1	89.1	0.413	< 0.1	< 4.6x10 <sup>-4</sup>
7	125.4	0.582	106.6	1	90.1	0.418	< 0.1	< 4.6x10 <sup>-4</sup>
8	121.8	0.565	106.6	1	93.8	0.435	< 0.1	< 4.6x10 <sup>-4</sup>

Tablo 1. Membran:Ekstraktant (TOA): 0.3000 g; TBP: 0.1200 g; 2-NPOE: 0.1800 g; CTA: 0.2000 g; PVC: 0; Besleme çöz: 250 mL; 215.5 mg/L Co + 106.6 mg/L Li; NH<sub>4</sub>SCH kons: 0.5 M; Sıyırma çöz: 250 mL; Sıyırma çöz. konsantrasyonu: 1 M NH<sub>3</sub> + 1 M TEA; Besleme ve sıyırma çözeltilerinin karıştırma hızları: 900 dev/dak



Şekil 3. Co ve Li iyonları içeren bir besleme çözeltisinden Co ve Li iyonlarının ayrılması.

Şekil 3 Membran: Ekstraktant (TOA): 0.3000 g; TBP: 0.1200 g; 2-NPOE: 0.1800 g; CTA: 0.2000 g; PVC: 0; Besleme çöz: 250 mL; 215.5 mg/L Co + 106.6 mg/L Li; NH<sub>4</sub>SCH kons: 0.5 M; Sıyırma çöz: 250 mL; Sıyırma çöz. konsantrasyonu: 1 M NH<sub>3</sub> + 1 M TEA; Besleme ve sıyırma çözeltilerinin karıştırma hızları: 900 dev/dak



Şekil 4. Co ve Li iyonları içeren bir besleme çözeltisinden Co ve Li iyonlarının ayrılması.

Şekil 4 Membran: Ekstraktant (TOA): 0.3000 g; TBP: 0.1200 g; 2-NPOE: 0.1800 g; CTA: 0.2000 g; PVC: 0 ; Besleme çöz: 250 mL; 215.5 mg/L Co + 106.6 mg/L Li; NH<sub>4</sub>SCH kons: 0.5M; Sıyırma çöz: 250 mL; Sıyırma çöz. konsantrasyonu: 1 M NH<sub>3</sub> + 1 M TEA; Besleme ve sıyırma çözeltilerinin karıştırma hızları: 900 dev/dak.

Tablo 2

Deney no	Besleme çözeltisi (Başlangıçtaki)		Sıyırma çözeltisi (8 saattaki)		Ayırma faktörü ( $\alpha_{Co/Li}$ )
	Co	Li	Co	Li	
1.	240.0	120.0	50.0	< 0.1	250
2.	213.3	105.1	8.42	< 0.1	41.5
3.	215.5	106.6	93.8	< 0.1	464.0

Ayırma faktörü,  $\alpha_{Co/Li}$

Tablo 1'den görülebileceği gibi, sıyırma çözeltisine hiç bir Li iyonu geçmediği halde, sıyırma çözeltisindeki Li konsantrasyonu ölçülebilir sınırları içerisinde bile (Li konsantrasyonu < 0.1 mg/L), ayırma faktörleri nisbeten yüksektir. Lityum iyonlarının sıyırma çözeltisine hiç geçmediği düşünüldüğünde, ayırma faktörleri  $\infty$  (sonsuz) olacaktır.

**Sonuçlar.** Sulu çözeltilerdeki Co ve Li iyonlarından kobaltın seçici olarak ayrılması polimer içerikli membranlarla deneysel olarak incelenmiş olup, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. 215.5 mg/L Co ve 106.6 mg/L Li iyonları içeren besleme çözeltisindeki Co iyonlarının % 25 CTA, % 37.5 TOA, % 15 TBP ve % 22.5 2-NPOE içeren polimer içerikli membranla lityumdan seçici olarak ayrılması mümkün olmuştur. Membrandan hemen hemen pratik olarak hiçbir Li iyonunun geçmediği gözlemlendi. Bu membranla çözeltideki Co iyonlarının ancak % 43.5'inin ekstraksiyonu mümkün olmuştur.

2. Membran içerisindeki bileşenlerden CTA ve 2NPOE'nin çözeltideki kobalt iyonlarının geçişini kolaylaştırdığı, buna karşılık membran yapısındaki PVC'nin kobaltın geçişini engellemiştir.

3. Bütün ölçümlerde sıyırma çözeltisindeki Li konsantrasyonunun ölçülebilir sınırları içerisinde olduğunda, yani ( $C < 0.1$  mg/L) bile kobaltın lityuma göre ayırma faktörü 464 olmaktadır. Lityumun membran hiç geçmediği düşünüldüğünde ayırma faktörü sonsuz olmaktadır. Hazırlanan polimer içerikli membranın 8 saatlik çalışma sonunda da gayet stabil olduğu görülmüştür.

**Öneriler.** Çözeltide bulunan kobaltın ekstraksiyon hızına etki eden etki eden önemli parametreler çözeltinin pH'ı, CTA konsantrasyonu, TOA konsantrasyonu, TBP konsantrasyonu, 2-NPOE veya 2-NPPE konsantrasyonu ve sıyırma çözeltisi (TEA+NH<sub>3</sub>) konsantrasyonu olup, bu parametreler incelenmelidir.

1. Her bir parametrenin kobaltın kütle akısı kütle akısı (J) ve permeasyon katsayısına (P) etkisi de incelenmelidir.

**Kaynaklar:**

1. Li N.N., US. Patent 3416194, Nov. 12. - 1968.
2. Fujinawa, K., Akiyama, M., Shono, A., Imaishi, N, Hozawa, M. Application of supported liquid membrane to a hydrometallurgical process of gallium and indium, Kagaku Ronbunshu, 15, 381-387. - 1989.
3. Sastre A., Kumar A., Shukla J.P and Singh R.K., 1998. Improved techniques in liquid membrane separations: an overview, Sep. Purif. Meth. 27(2). - 213-298.
4. Armii Krajowej, Czestochowa, Poland Czestochowa University of Technology, Department of Chemistry. / Selective recovery of cobalt (II) towards lithium(I) from chloride media by transport across polymer inclusion membrane with triisooctylamine.
5. Wehiua P. Study on the effect of multiple factors on RO and NF Membranes' Performance and Rejection Efficiency, Thesis of Doctorate. - 2003.
6. Wehiua P. 2003. Study on The Effect of Multiple Factors on RO and NF Membranes' Performance and Rejection Efficiency, Thesis of Doctorate.
7. Loiacono O., Drioli E. and Molinari R. (1986). Metal Ion Separation and Concentration with Supported Liquid Membranes. / J. Membrane Sci., 28, 123-138.