Tanári Kártya

Vas és réz szétválasztása két különböző megközelítéssel

Tartalom

Bevezető 2

Háttérinformáció 2

Tanulási eredmények 5

A kulcskompetenciák európai referenciakerete 5

Az Egyesült Nemzetek Szervezete fenntartható fejlődésre vonatkozó céljai 6

Tartalom – Elméleti alapelvek 7

A laboratóriumi eljárás 8

A tanulási folyamat lépései 9

Értékelés 9

A Tanulói kártyák leírása 10

Felhasznált Irodalom 10

EIT RawMaterials is supported by the EIT, a body of the European Union

Tanári Kártya

Bevezető

Ez a tevékenység két különböző módszert mutat be a fémek egymástól való elválasztására. Ez nagyon fontos lépés mind az elsődleges nyersanyagok finomításakor, mind pedig az újrahasznosításuk során. A tanulók megtanulják, hogy a hatékony újrahasznosítás egy izgalmas és összetett terület, amely számos lehetőséget kínál.

A tevékenység során a következő kémiai fogalmakra összpontosítunk:

- oldhatóság
- reakcióegyenletek
- kvantitatív analízis
- a tömeghatás törvénye
- Savbázisreakciók
- Egyensúlyi állapotok

Kulcsszavak:

újrahasznosítás, fenntarthatóság, kémia

Háttérinformáció

Óriási mértékben kellene újrahasznosítanunk, különösen az elektromos és elektronikus berendezések hulladékai esetében, mert a világ népessége az elmúlt hatvan évben közel háromszorosára növekedett (az ENSZ becslése szerint 1950 óta 2,5 milliárdról 8 milliárdra), miközben ezzel párhuzamosan az egy főre jutó erőforrás-felhasználás még nagyobb ütemben gyorsult: a vasérc fogyasztás 11-szeresére, a rézérc hatszorosára, az alumíniumfogyasztás 30-szorosára nőtt. Ezek a számok azt jelzik, hogy élőhelyünk számos fém másodlagos lelőhelyévé vált.

Az újrahasznosító ipar ösztönzése mellett számos érv szól. A nemesfémtartalmú hulladékok értékes árunak számítanak, mert az elhasználódott eszközök fémtartalma gyakran sokkal magasabb, mint az elsődleges érceké. Ezért a hulladékokból történő hasznosítás sokkal költséghatékonyabb, mint az elsődleges ásványok bányászata.

A fenti példával ellentétben sok hulladékáram, pl. a háztartási hulladék esetében nincs olyan gazdasági ösztönző, amely újrahasznosítási tevékenységeket indíthatna el. De ökológiai és társadalom-politikai szempontból az újrahasznosításnak sok esetben van értelme. A bányászati tevékenységeknek nagy az édesvízigénye, de sajnos a fontosabb lelőhelyek sok esetben száraz területeken találhatók. Ezért ezeken a

RawMaterials
EIT RawMaterials is supported by the EIT, a body of the European Union

Tanári Kártya

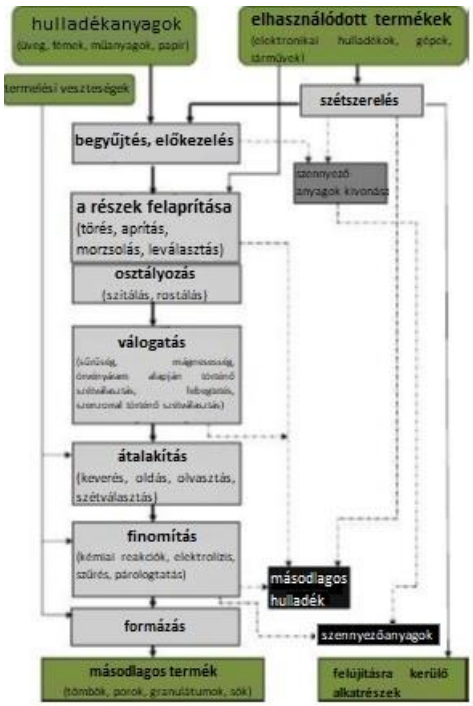
helyeken a mezőgazdaság és az állattenyésztés a bányászattal verseng a szűkös területkeért és vízkészletekért.

A környezet természetes állapotának megőrzése szintén kiemelt fontosságú az őslakosság számára azokon a területeken, ahol a turizmus fontos bevételi forrást jelent. Csökkenti-e a bányászat által kitermelt nyersanyagok mennyiségét az újrahasznosított hulladékból származó másodlagos nyersanyagforrás? Németországban az acél-, alumínium- és üveggyártást akár 50%-ban másodnyersanyagok látják el. Az elsődleges bányászat mennyisége leírható az összes kereslet és a másodlagos nyersanyagok előállításának különbségével, ezért kikövetkeztethető, hogy az újrahasznosított hulladékból származó másodlagos nyersanyagok előállítása csökkenti a bányászat által kitermelt nyersanyagok mennyiségét.

A közgazdászok azonban másképp érvelnek: miközben a magasan iparosodott országokban a kereslet csökken, ezzel együtt az árak is csökkennek, viszont ez új keresleti ösztönzőket jelent azoknak a vásárlóknak, akik korábban nem engedhették meg maguknak ezeket az elektronikai termékeket.

Az újrahasznosítás iránti megnövekedett érdeklődés másik oka meglehetősen önző. A hulladék további kezelés nélküli lerakásával nemcsak értékes anyagok vesznek el, hanem veszélyes anyagok is ellenőrizhetetlenül a környezetbe kerülnek. Ezért az újrahasznosítás az átfogó hulladékkezelési stratégia részeként hozzájárul az emberi egészség védelméhez és az életre alkalmas környezet megőrzéséhez.

Röviden: az újrahasznosítás hasznos, és kívánatos lenne még nagyobb mértékben végezni, viszont megfelelő mértéket kell tartanunk. Ha túl sok figyelmet fordítanak az anyagok visszanyerésére, akkor gyakran alábecsülik az újrahasznosítási folyamatokhoz szükséges energia- és vegyi anyagok mennyiségét. Ezért minden anyag esetében van egy ökológiai és gazdasági optimum, amelyet az adott körülmények között mindig meg kell határozni. Ha egy adott nyersanyag visszanyerése nagyobb energiaigényű vagy nagyobb hatással van a környezetre, mint az elsődleges bányászat, akkor az több kárt okoz, mint amennyit megakadályoz.



Tanári Kártya

Az újrahasznosítás mindig arra irányul, hogy „hulladékból” másodlagos nyersanyagot állítsanak elő, amely legalább olyan jó minőségű, mint az elsődleges nyersanyag, olcsóbban vagy ugyanazon a költségen gyártható és környezetterhelése kisebb. A hulladékfeldolgozás során a feldolgozott anyag egyes összetevői és a nemkívánatos szennyeződések megnehezítik a minőségi előírások teljesítését. Ezekre a kérdésekre a folyamat minden lépésében különös figyelmet kell fordítani.

Az újrahasznosítási folyamatlánc első lépései a hulladékok összegyűjtése és szétszerelése. Ezutóbbi során nagyon fontos cél, hogy a közvetlenül újrafelhasználható alkatrészeket és alkotórészeket visszanyerjük. A hulladékanyagok (üveg, papír) és az elhasználódott termékek (elektronika, járművek) gyűjtése más-más a logisztikai megközelítéssel oldható meg (pl. szelektív hulladékgyűjtés a háztartásokban, gyűjtőpontok, regionális gyűjtés). A további feldolgozás szempontjából előnyös, ha egyszerű vagy tiszta anyagáramok vannak, másrészről viszont ezek drámaian megnövelik a logisztikai költségeket, ezért kompromisszumokat kell kötni.

A szétszerelés különösen az elhasználódott termékek, pl. az elektronikai eszközök kezelése során kiemelt fontosságú. Ebben a lépésben töréssel, vágással vagy aprítással megszüntetik az eszközök alkotórészei és alkatrészei, valamint a különböző anyagok közötti kapcsolatokat. Erre azért van szükség, hogy bizonyos anyagokat különálló anyagáramokban dúsíthassanak a további feldolgozási folyamatok számára.

A dúsításhoz az anyagkeveréket a különböző anyagcsoportok eltérő fizikai tulajdonságai szerint választják szét egymástól. Például a sűrűség szerinti szétválasztáshoz a részecskéknek megközelítőleg azonos méretűeknek kell lenniük, hogy a sűrűségbeli különbségeket ne kompenzálják az éltérő részecskeméretek miatti tömegkülönbségek. Az aprított anyag szűk szemcseméret szerinti frakcióinak szétválasztására osztályozási technikákat, például szitálást alkalmaznak. A műszaki és gazdasági követelmények teljesítése érdekében a folyamat paraméterei, például a szitálógép kialakítása, vagy a szita mozgatásának sebessége változtatható.

A szétválasztási technikák közé tartozik a sűrűség szerinti, a mágneses, az örvényáramú és az elektrosztatikus szétválasztás. A szétválasztás során az osztályozott anyagokat különböző koncentrátumok szerint szeparálják, melyek további feldolgozási folyamatokba lépnek. Például az elektronikai hulladékból színesfém-koncentrátumot nyernek mágneses és örvényáramú elválasztás kombinálásával. Először a mágnesezhető vas-, kobalt- vagy nikkelötvözetet tartalmazó anyagokat nyerik ki ferromágneses szeparátorral, majd az elektromosságot vezető anyagokat (vasat nem tartalmazó színesfémeket) örvényáramú szeparátor választja le. Az így keletkező koncentrátum többnyire rézből áll, de nemesfémek és számos technológiai szempontból jelentős fém is megtalálható benne. Ez utóbbiak alacsony koncentrációban vannak jelen, viszont ezek a fémek számos modern elektronikai eszköz működése szempontjából kulcsfontosságúak.

Az így előállított koncentrátumok kombinálhatók más anyagokkal és más forrásból származó, viszonylag tiszta hulladékokkal (pl. gyártási törmelék), és olvasztási folyamatok során további feldolgozásra kerülhetnek. Az ezt követő finomítási eljárások során a tiszta anyagokat a keletkező ötvözetektől a fémek egymástól különböző kémiai viselkedésének kiaknázásával választják el, elektrolízist, kicsapást és kilúgozást, kristályosítást vagy ioncserét alkalmazva, szilárd vagy folyékony fázisban (oldószeres extrakció).

RawMaterials
EIT RawMaterials is supported by the EIT, a body of the European Union

Tanári Kártya

Tanulási eredmények

A feladat végére a tanulók:

- megtanulják, hogyan kell kezelni a kapcsolódó vegyi anyagokat és laboratóriumi berendezéseket
- tudatosítják, hogy az újrahasznosítás segíti az erőforrásokkal való takarékos gazdálkodást.

A kulcskompetenciák európai referenciakerete

Idegennyelvi kommunikáció
S1. Képesség szóbeli és írott fogalmak, érzések, tények vagy vélemények megértésére és értelmezésére.
S2. Képesség fogalmak, érzések, tények vagy vélemény írásos és szóbeli kifejezésére.
S4. Képesség bármilyen helyzetben történő megfelelő és kreatív interakcióra.
S5. Szókincs, nyelvtan és nyelv ismerete.
S7. A munkaterületnek megfelelő szaknyelv használatának képessége.
Matematikai, természettudományi és technológiai kompetenciák
S1. Problémamegoldás során minden helyzetben képesség a konstruktív gondolkodásra.
S2. Alapvető infokommunikációs technológiai készségek.
S3. Az infokommunikációs technológia mindennapi életben betöltött szerepének, lehetőségeinek és kockázatainak megértése.
S4. Új területek új problémáinak megoldására való felkészültség.
S5. A kvantitatív gondolkodás képessége

RawMaterials
EIT RawMaterials is supported by the EIT, a body of the European Union

Tanári Kártya

Az Egyesült Nemzetek Szervezete fenntartható fejlődésre vonatkozó céljai

A Fenntartható fejlődési célok egy jobb és fenntarthatóbb jövő megvalósításának tervezetét jelentik mindenki számára. Azokkal a globális kihívásokkal foglalkoznak, amelyekkel szembesülünk, beleértve azokat, amelyek a szegénységgel, az egyenlőtlenséggel, az éghajlatváltozással, a környezetromlással, a békével és az igazságossággal kapcsolatosak. Ehhez a tevékenységhez a következő célok kapcsolódnak:

	1 NO POVERTY, 2 ZERO HUNGER — Enable access to basic services		10 REDUCED INEQUALITIES — Equal access to global expertise
	3 GOOD HEALTH AND WELL-BEING — Safe medical devices		11 SUSTAINABLE CITIES AND COMMUNITIES — Sustainable urbanization
	4 QUALITY EDUCATION — Access to education	✓	12 RESPONSIBLE CONSUMPTION AND PRODUCTION — Responsible consumption and production
	5 GENDER EQUALITY — Less hardship, more opportunities		13 CLIMATE ACTION — Strengthen resilience, reduce disaster impact
	6 CLEAN WATER AND SANITATION — Safe and affordable water		14 LIFE BELOW WATER — Reduce marine pollution
	7 AFFORDABLE AND CLEAN ENERGY — Energy – the golden thread	✓	15 LIFE ON LAND — Sustainable use of terrestrial ecosystems
	8 DECENT WORK AND ECONOMIC GROWTH — Safety of workers and economic growth		16 PEACE, JUSTICE AND STRONG INSTITUTIONS — Promote peaceful and inclusive societies
	9 INDUSTRY, INNOVATION AND INFRASTRUCTURE — Resilient infrastructure and sustainable industrialization		17 PARTNERSHIPS FOR THE GOALS — Better access to technology and innovation

RawMaterials
EIT RawMaterials is supported by the EIT, a body of the European Union

Tanári Kártya

Tartalom – Elméleti alapelvek

Kicsapás és kilúgozás

A fémsók többé-kevésbé összetett keveréke a tiszta sókban szétválasztható olyan reakciósorozat segítségével, amely egyes komponensek kicsapódását okozza. A keletkező csapadékban található szennyeződések sok esetben bizonyos körülmények között újra feloldódhatóak. Egy másik stratégiát jelent a kinyerni kívánt anyagot tartalmazó keverék kicsapása, majd abból a kinyerni kívánt anyag utólagos szelektív kilúgozása. Ezt a stratégiát aranybányászati eljárásoknál alkalmazzák, ahol az aranyat cianidokkal lúgozzák ki.

Ebben a kísérletben vas- és rézsók keverékével szemléltetjük a fémek szétválasztásának elvét a kicsapási és kilúgozási lépések sorozatán keresztül. Általában a vas és a réz elválaszthatók a vizes oldatuk pH-értékének megváltoztatásával, mivel a két anyag oldhatósága eltérő és nagymértékben függ a pH-értéktől.

Kicsapás és kilúgozás a réz visszanyerése során

A réz visszanyerésére a *hidrometallurgiai* megközelítést előnyben részesítik a *pirokohászati* eljárásokkal szemben, azokban az esetekben, ha a kiindulási alapanyagkeverék réztartalma alacsony, vagy ha olyan kompozitokból kívánják visszanyerni, amelyeket a szokásos mechanikai feldolgozás során nem lehet szétszedni. A réz szelektív kilúgozására ammóniumkarbonát-oldat használható:

$$2\ Cu + O_2 + 4\ NH_3 + 2\ (NH_4)2CO_3 \rightarrow 2\ [Cu(NH_3)_4]CO_3 + H2O$$

A folyamat során a rezet a kerámiákból, a műanyagokból és a vasból származó nikkellel együtt kilúgozzák. A keletkező komplex melegítés hatására felbomlik. A desztilláció során a komplex disszociál, melynek során az ammónia kinyerhető. A réz hidroxid és oxid formájában válik ki. Szűrés és szárítás után ez a rézben gazdag csapadék a pirokohászati rézfinomítás során más anyagárammal is kombinálható.

Ioncsere

A kémiában különböző típusú kötések ismertek az atomok között. Az egyik az ionos kötés, amely részt vesz a sók képződésében. Az első kísérletből tudjuk, hogy az oldott ionok a kémiai reakciókban a kiindulási anyagoktól eltérő anyagokat képezhetnek. Az ioncserélők olyan szerves anyagok, amelyek ugyanerre képesek. Olyan iont tartalmaznak, amely kicserélhető egy másikra a szerves molekula többi részének megváltoztatása nélkül. Ebben a kísérletben szilárd formájú kationcserélőt használnak a vas és a réz elválasztására.

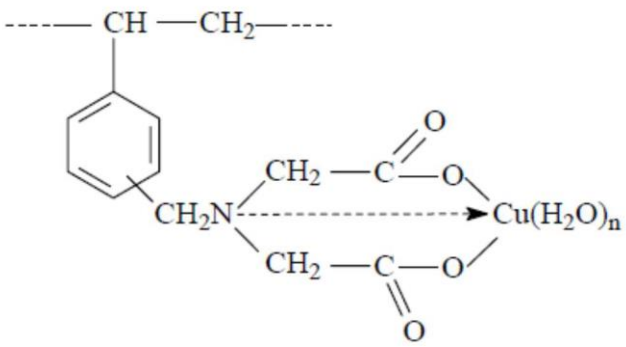
A kísérlet során használt ioncserélő típusa: Lewatit TP 207, (CAS-szám: 57285-14-0), melyet a Bayer AG gyárt. Ez egy sztirol-divinilbenzol kopolimer alapú, makropórusos, gyengén savas ioncserélő gyanta. Az aktív helyeket imino-diecetsav csoportok alkotják, amelyek a kétértékű fémionokkal kelátkomplexeket képeznek, egy fokozat mentén elhelyezkedő stabilitási értékekkel, ami lehetővé teszi a fémionok szelektív elválasztását. A komplexek képződése és stabilitása a következő sorrendnek felel meg:

Réz > Vanádium > Urán > Ólom > Nikkel > Cink > Kobalt > Kadmium > Vas (II) > Berill > Mangán > Kalcium > Magnézium > Stroncium > Bárium > Nátrium

EIT RawMaterials
EIT RawMaterials is supported by the EIT, a body of the European Union

Tanári Kártya

A koordináció az alábbi ábrán látható:



1. Mi történik, ha NH_4OH-oldatot adunk az első oldathoz?

Ha NH_4OH-t adunk hozzá, az eluátum (a kimosott oldat) pH-értéke jelentősen megnő. Vas-II-hidroxid képződik, amely fehér szilárd anyagként válik ki vagy zavarossá teszi az addig tiszta oldatot. A szilárd sárgától a barnáig terjedhet a kiindulási anyagban lévő háromértékű vasion miatt.
Mivel az eluátumban nincs réz, nincs kék elszíneződés.

2. $Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

A laboratóriumi eljárás

Kicsapás és kilúgozás

Helyezzünk A és B oldatból mintát egy-egy (kb. 2 cm magas) kémcsőbe. Mindkét kémcsőhöz pipettával cseppenként adjunk hozzá nátrium-hidroxidot. Szűrjük le a kémcsövek tartalmát. Gyűjtsük össze tiszta kémcsövekbe a szűrőpapírokon maradt anyagot, és pipettával cseppenként adjunk hozzá ammóniaoldatot. Helyezzünk mintát a C oldatból egy tiszta kémcsőbe, és ismételjük meg a fent leírt lépéseket.

Ioncsere

Az ioncserélő előkészítését a tanár végzi előzetesen. A Lewatit TP 207 ioncserélőt egy éjszakán át ioncserélt vízben kell tárolni a szállítási formájában. Az vízben áztatott anyagot ezután egy légbuborékoktól mentes gyöngypolimerrel töltött kromatográfiás oszlopba töltjük. Ebből a célból az oszlopot bilincsekkel egy állványhoz rögzítjük. Csatlakoztatunk egy csepegtető tölcsért, majd az oszlopot kondicionáljuk 0,5 mol/liter töménységű kénsavval, ezáltal a Na-forma H-formává változik. Az oszlopot ezután ionmentesített vízzel öblítjük át, amíg az eluátum semleges nem lesz.

Elválasztás

A tápoldatot a kromatográfiás oszlop feletti állványhoz rögzített csepegtetőtölcsérbe öntjük. Ezután hagyjuk, hogy az oldat lassan az oszlopba csöpögjön, úgy állítva be a kicsöpögés sebességét, hogy a folyadékszint az oszlopban állandó maradjon és a bemeneti front párhuzamos legyen a felülettel. Az eluátumot főzőpohárba fogjuk fel.

Tanári Kártya

Az oszlopot ezután ionmentesített vízzel öblítjük át. Az ioncserélőt 1 mol/liter töménységű kénsavval regeneráljuk, amíg az ioncserélő nem mutat elszíneződést, és ezt az eluátumot is egy főzőpohárba gyűjtik. Az oszlopot ezután ionmentesített vízzel pH semlegesre öblítjük.

Kimutatási reakciók

1. Eluátum:

Adjunk néhány csepp NH_4OH oldatot az első eluátum kb. 2 ml-es mintájához. Egy második mintát keverjünk össze néhány kálium-ferricianid-kristállyal (III).

2. Eluátum:

Ugyanígy járjunk el a második eluátum mintáival.

A tanulási folyamat lépései

1. lépés – Időigény és a tevékenység tartalma: 30 perc – A tanár egy rövid bevezetést tart

2. lépés – Időigény és a tevékenység tartalma: 120 perc – A tanulók elvégzik a kísérleteket

Értékelés

1. Modul– csapadékképződés és kilúgozás

Mi történik nátrium-hidroxid hozzáadásakor? Javasoljon reakcióegyenleteket minden mintára.

A nátrium-hidroxid hozzáadása vas(III)-hidroxid képződését okozza vas (A) és réz-hidroxid képződését (B) réz jelenlétében, az alábbi egyenletek szerint:

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2Na^+ + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$
$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 2Na^+ + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

Mindkét anyag vízben oldhatatlan.

Mi történik, ha ammóniaoldatot adnak a szűrőmaradványokhoz?

Az ammónia hozzáadása nincs hatással a kicsapódott vassóra. Réz jelenlétében egy sötétkék, könnyen oldódó komplex, a réz(II)-tetramin-hidroxid képződik, a következő egyenlet szerint:

$$Cu(OH)_2 + 4\,NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

A komplex kation kémiai és fizikai tulajdonságaiban különbözik a „csupasz” réziontól. Ez a színváltozás miatt könnyen észrevehető.

Hogyan lehet egyszerűbb eljárással ugyanazt az eredmény elérni a C oldat esetében?

RawMaterials
EIT RawMaterials is supported by the EIT, a body of the European Union

Tanári Kártya

A nátrium-hidroxid hozzáadásával mindkét elem csapadékot képez, amint azt fentebb említettük. Ezért ez a lépés nem túl szelektív, hacsak nem nagyon óvatosan hajtják végre. Így ezt a lépést kihagyhatjuk, és ammóniaoldat hozzáadásával egy lépésben képezzük az oldható rézkomplexet és az oldhatatlan vas(III)-hidroxidot. Az szétválasztást szűréssel és a maradék mosásával érhetjük el.

2. Modul – Ioncsere

Miért fontos a makropórusos szerkezet az ioncseréhez?

A makropórusos szerkezet nagy belső reakciófelületet biztosít. A keresztüláramló folyadék bediffundál a pórusokba, és a reaktív csoportok rézionjai az ioncserélőbe juthatnak, H^+ ionokat felszabadítva.

Mi történik az ioncserélő oszlopban? Mi okozza a kék színt?

A rézionok a leírtak szerint az ioncserélőhöz kötődnek. A rézionok vizes oldatban (aqua komplex) halványkék színűek. Az ioncserélőben a komplex állapota megváltozik, mert az ioncserélő reaktív csoportjaival kelátkomplexek képződnek. Ez intenzívebbé teszi a színt, mivel a ligandum erősebb.

A Tanulói kártyák leírása

Az eszköztárhoz kapcsolódó tanulói kártyák listája:

Student's Card 1 – Precipitation and leaching
Student's Card 2 – Ion Exchange

Felhasznált Irodalom

- Hans Mertens, Daniel Goldmann, Recyclingtechnik – Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. edition, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2016.
- Erwin Riedel, Christoph Janiak, Anorganische Chemie, 9. edition, De Gruyter, Berlin, Boston, 2015.
- Tobias Elwert, Entwicklung eines hydrometallurgischen Recyclingverfahrens für NdFeB-Magnete, 1rst edition, dissertation, Clausthal-Zellerfeld, 2015.
- Rainer Bunge; Karl J. Thomé-Kozmiensky, Daniel Goldmann (editors); Recycling ist gut, mehr Recycling ist besser - oder nicht?, Recycling und Rohstoffe, Volume 9, p.79-92, Berlin, 2016.