

Oporaba plemenitih metala korištenjem funkcijskih adsorpcijskih tekstilija

Dr.sc. **Klaus Opwis**
Thomas Mayer-Gall
Jochen Stefan Gutmann
Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West gGmbH
Krefeld, Germany
e-mail: opwis@dtnw.de
Prispjelo 5.10.2016.

UDK 677.014
Izlaganje na skupu*

Recikliranje i uporaba skupih plemenitih metala poput platine, zlata, paladija i srebra, odnosno rijetkih i strateških metala, poput indija, galija i rijetkih zemljanih metala iz otpadnih metala i otpadnih voda dobit će na važnosti u sljedećih nekoliko godina. Stoga je potrebno usmjeriti pozornost na iznalaženje potencijalno korisnih sekundarnih izvora i razvoj jeftinih i energetski štedljivih postupaka kojima bi se selektivno razdvojili i uporabili metali (urbano rudarstvo). Zajedno s elektroničkim otpadom, industrijski procesi i otpadna voda predstavljaju značajan izvor plemenitih metala. Nedavno smo uspješno razvili inovativni tekstilni filtarski materijal za adsorpciju metala temeljen na poliesterskim vlaknima oslojenim polivinilaminom. Površinske modifikacije vlaknatog materijala lako je postići konvencionalnim metodama tekstilne dorade i tako dobiti trajno adsorpcijsko sredstvo visoke učinkovitosti, a istovremeno niske cijene. Naši se rezultati temelje na uobičajenim postupcima tekstilne dorade i na adsorpciji iona plemenitih metala ovisnoj o pH vrijednosti. Provedivost čitavog postupka prikazana je na postupku obrade vode bogate paladijem, dobivene od jednog njemačkog proizvođača tiskanih elektronskih ploča. Pored toga, isti inovativni adsorpcijski materijal može se koristiti za pročišćavanje površinskih voda i tla zagađenih kromatima. Najnovija istraživanja usmjerena su na korištenje ovog materijala za selektivnu uporabu rijetkih zemljanih metala iz industrijske proizvodnje FCC katalizatora za naftnu industriju.

Ključne riječi: *tekstil, polielektrolit, uporaba metala, urbano rudarstvo, tekstilno rudarstvo*

1. Uvod

Recikliranje i uporaba skupih plemenitih metala poput platine, zlata, paladija i srebra, odnosno rijetkih i stra-

*Pozvano predavanje na međunarodnoj konferenciji 8th INTERNATIONAL TEXTILE, CLOTHING & DESIGN CONFERENCE – Magic World of Textiles, 2.-5. 10. 2016., Dubrovnik, Hrvatska

teških metala, poput indija, galija i rijetkih zemljanih metala iz otpadnih metala i otpadnih voda dobit će na važnosti u sljedećih nekoliko godina (i desetljeća). Stoga je vrlo važno otkriti potencijalno korisne sekundarne izvore i razviti jeftine i energetski štedljive postupke selektivnog izdvajanja i uporabe tih metala.

Procesne vode u industriji elektronskog otpada i otpadne vode predstavljaju značajan izvor plemenitih metala. Danas već postoje različite strategije njihove uporabe, poput ionske izmjene, različitih taloženja, ekstrakcije, elektrolitskih postupaka i pirometalurških procesa, kao i njihove brojne kombinacije [1-3].

Ionski izmjenjivači se u pravilu koriste za regeneriranje voda za ispiranje i završno čišćenje otpadnih voda. Vrijedni se metali mogu obogatiti i kasnije izdvojiti drugim tehnikama. No, takve otopine često sadrže relativno visoki sastojak obojenih metala, što značajno ograničava ekonomično korištenje ionskih izmjenjivača jer nedovoljna selektivnost dovodi do brzog zasićenja, uglavnom neželjenim obojenim metalima.

Tijekom elektrolitske uporabe metala, otopljeni se ioni metala talože kao elementi na katodi kad se aplicira istosmjerna struja. Isplativost postupka uvelike ovisi o koncentraciji iona metala. Niska koncentracija daje slabe rezultate u vremenu i prostoru. Uz to, neželjene popratne reakcije na anodi, npr. stvaranje klora, također negativno utječu na elektrolizu. Ipak, usprkos svim ovim nedostacima, elektroliza se često koristi kad je potrebno uporabiti skupe plemenite metale. U takvim slučajevima visoka iskoristivost struje i visoka cijena metala opravdavaju troškove ulaganja i održavanja. No, potpuna uporaba metala može se postići samo uz vrlo nisko iskorištenje struje i, slijedom toga, visoke troškove. Često je potrebno, posebno u slučaju niskih koncentracija kod industrijskih voda za ispiranje, koristiti skupe postupke obogaćivanja isparavanjem, ionske izmjene ili se mora koristiti postupak rada s membranama.

Kemijsko taloženje metalnih iona, poput hidroksida ili sulfida, povoljno je kad se svi pojedinačni metali mogu taložiti odvojeno. To najčešće nije slučaj kod industrijskih voda pa se dobiva gruba mješavina različitih proizvoda. Uz to, talog može biti visoko dispergirano (npr. u slučaju kositra). Sredstva za flokulaciju se koriste za bolju separaciju, što dovodi do značajnog povećanja ukupne količine otpada. Nakon početnog postupka separacije potrebno je u pravilu provesti još jedno fino filtriranje selektivnim ionskim izmjenjivačima. Završna pirometalurška uporaba metala u obliku hidroksidnih i sulfidnih

taloga može se provesti u raznim pećima.

Tijekom ekstrakcije tekućeg u tekuće, otopina koja sadrži metale miješa se s organskom hidrofobnom fazom iz koje se metalni ioni obradom kiselinom mogu uporabiti kao vodeni koncentri. Obogaćena otopina može se obrađivati elektrolizom ili izravnom pirometalurškom uporabom metala. No, za postupak ekstrakcije potrebne su složene kemijske predobrade i pogon mora biti odgovarajuće veličine. Zbog svih ovih nedostataka, kao i zbog slabe selektivnosti, recikliranje industrijskih otpadnih voda i voda za ispiranje s niskom koncentracijom metala često nije isplativo korištenjem postojećih metoda uporabe. To je bio razlog zašto je nekoliko BMWi i BMBF financiranih istraživačkih projekata usmjereno na razvoj novog adsorpcijskog tekstilnog materijala za selektivno obogaćivanje i oporabu skupocjenih metala iz različitih industrijskih voda i voda za ispiranje. Takav je proizvod dobiven doradom tekstilnih supstrata raznim polielektrolitima. Te kemikalije mogu selektivno u velikim količinama vezati ciljane metale, poput zlata, platine, paladija i srebra, ionskim međudjelovanjima ili tvorbom kompleksa. Uz to, istražena je mogućnost recikliranja adsorpcijskog tekstila u usporedbi s izravnim izgaranjem tekstila zasićenog metalom, što se događa u metalurškoj obradi.

2. Metode

Komercijalni poliesterski (PET) netkani tekstil, površinske mase od 350 g/m² navlažen je visokokonzentriranom komercijalnom otopinom polivinilamida (PVAm) u alkalnim uvjetima, predušen i kasnije termofiksiran. Da bi se uklonio nevezani PVAm, materijal je ispran vodom i tenzidima na 60 °C. Kod određenih pH vrijednosti (3 - 13) ispitivana je adsorpcija metala na modificirani tekstil iz ispitivanih voda. Apsolutna količina metala određena je ICP/OES metodom nakon mikrovalne digestije. Uz to, provedena su i analogna ispitivanja korištenjem procesnih voda koje dokazano sadrže paladij, dobivenih od proizvođača tiskanih elektronskih ploča.

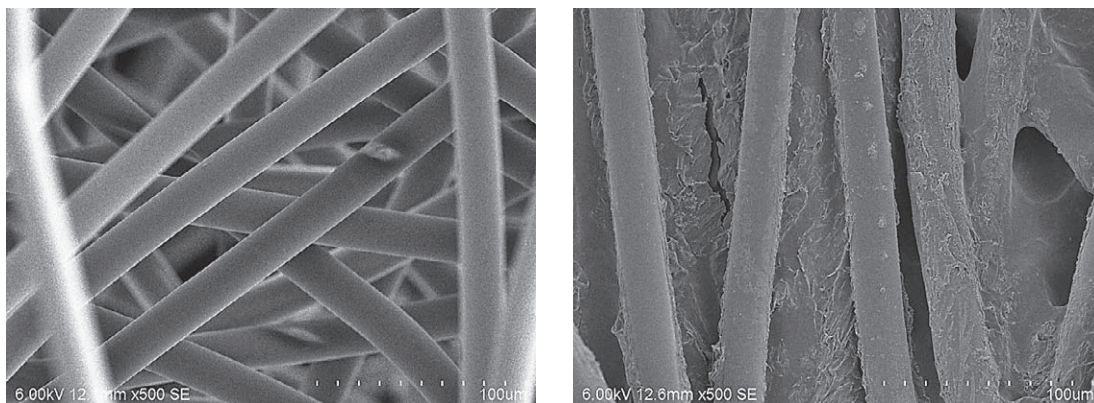
3. Rezultati

3.1. Dorada poliesterskih vlakana polivinilaminom i adsorpcija plemenitih metala

Različiti prirodni i sintetski polielektroliti trajno su vezani na različite tekstilne materijale korištenjem toplinskih i mokrih kemijskih tehnika. Posebno se pokazalo da je fiksiranje polivinilamina (PVAm) na poliesterska vlakna (PET) izuzetno jednostavno i učinkovito, s tim da su u obzir uzeti maksimalni kapacitet plemenitih metala, kao i temeljni ekonomski uvjeti (pristupačnost postupka, cijena, tehnička izvodljivost i sl.). Dorada, odnosno naslojavanje poliesterskih koptena i iglanih netkanih



Sl.1 Fotografije poluindustrijskog uređaja za naslojavanje koji je korišten za kontinuirano učvršćivanje tehničkog polivinilamina



PET blank

PET-PVAm

Sl.2 SEM snimke PET vlakana u netkanom tektilu prije (lijevo) i nakon naslojavanja (desno) s 25 mas.% polivinilamina



PET



PET-PVAm

Sl.3 TNBS test na poliesteru obrađenom PVAm-om (desno), u usporedbi s neobrađenim materijalom (lijevo)

tekstila provedena je na poluindustrijskoj razini, korištenjem konvencionalnih fulara i naknadnim toplinskim fiksiranjem (sl.1). Postupak je dao modificirane tekstilije s vrlo visokim udjelom polivinilamina, između 20 i 30 mas.%, što se jasno vidi na razlikama na snimkama načinjenih

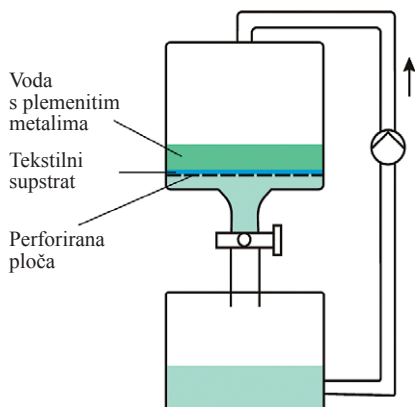
pretražnim elektronskim mikroskopom (sl.2).

Utvrđene površinske amino skupine kvalitativno su analizirane NH_2 -selektivnom obojenom reakcijom s 2,4,6-trinitrobenzen sulfonskom ki-

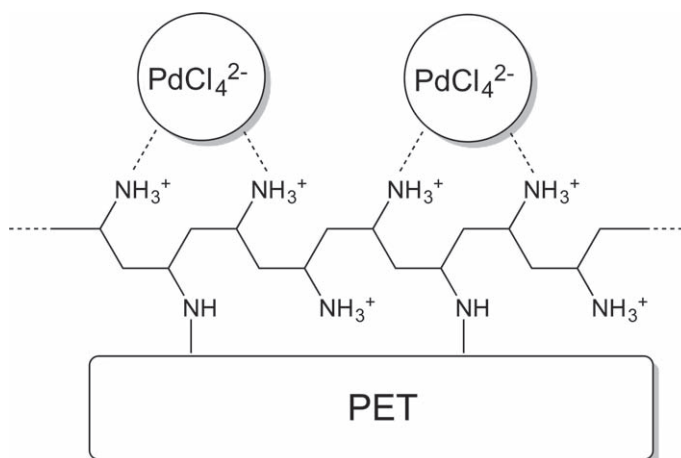
selinom (TNBS) (sl.3). Materijal modificiran PVAm-om dobiva izrazitu narančastu boju, kao dokaz uspješnog ugrađivanja brojnih amino skupina, dok obojenja nema na neobrađenom PET supstratu.

Tekstil obrađen PVAm-om podvrgnut je intenzivnom istraživanju apsorpcije plemenitih metala iz različitih laboratorijskih voda i voda porijeklom iz industrijskih procesa. Na sl.4 prikazana je shema uređaja za filtriranje na kojem je eksperiment proveden na laboratorijskoj razini, gdje se s plemenitim metalima mogu dovesti do tekstilije (jednokratno ili u kružnom toku).

Tekstil modificiran PVAm-om pokazuje visoki kapacitet apsorpcije platine (u obliku PtCl_4^{2-} i PtCl_6^{2-}), zlata (u obliku $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ i AuCl_4^-), srebra (u obliku Ag^+ i $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$) i paladija (u obliku Pd^{2+} i PdCl_4^{2-}), pa je stoga



Sl.4 Sklop za filtriranje (shema)



Sl.5 Vezivanje metalnih iona na vlakno obrađeno polivinilaminom



Sl.6 Obrada, odnosno naslojavanje poliestera polivinilaminom u industrijskim uvjetima

postignuta koncentracija plemenitih metala od 10 do 20 mg po gramu tekstila. Vežanje iona ovisi o elektrostatском međudjelovanju ili tvorbi reverzibilnih kompleksa. Na sl.5 shematski je prikaz ionskih veza anionskog paladija s protoniziranim polivinilaminom u kiselim uvjetima.

Istovremeno s laboratorijskim istraživanjima, čitav je postupak dignut na industrijsku razinu. Na sl.6 prikazana je obrada poliesterskog netkanog tekstila duljine 500 m tehničkim polivinilaminom (širina proizvoda 2,20 m, brzina obrade 4 m/min).

3.2. Ispitivanje adsorpcije paladija u proizvodnim uvjetima iz industrijskih procesnih voda i uporaba metala

Nadalje se ispitivalo je su li industrijski proizvedeni adsorpcijski tekstili u stanju vezati plemenite metale iz stvarnih tehničkih procesnih voda. Kao primjer je uzeta otpadna voda koja sadrži paladij iz pogona proizvodnje tiskanih elektronskih ploča. Do sada se takva voda odlagala izvan pogona.

Na sl.7 (lijevo) prikazuje fotografiju odgovarajuće crne otopine sa sadržajem paladija od oko 400 mg/l. Da bi se ovaj plemeniti metal adsorbirao, otopina se provodi kroz tekstil modificiran PVAm-om, sl.7 (desno) koja nakon filtracije pokazuje izrazito crno obojenje što pokazuje uspješnu adsorpciju paladija u okviru sklopa za filtriranje. Za usporedbu, slika u sredini pokazuje neobrađeni PET uzorak nakon kontrolnog eksperimenta. Kvantitativna analiza metala u otopini, provedena pomoću ICP-OES prije adsorpcije i nakon nje, pokazuje da je došlo do snižavanja sadržaja paladija za preko 99 % (od prvotnih 400 mg/l do bitno manje od 1 mg/l).

Nakon završetka svih prethodnih ispitivanja, DTNW je konstruirao praktični modul za filtriranje procesne vode s paladijem kapaciteta od 100 l. U osnovi, modul sadrži prozirnu akrilnu staklenu cijev koja se može ispuniti adsorpcijskom tekstilom. Konstrukcija ima i pokrov filtra i usisnu crpku na dnu, što jamči ravnomjerni protok kroz adsorpcijski tekstil. Industrijsko je ispitivanje provedeno iz-

ravno u proizvodnom pogonu proizvođača tiskanih elektronskih ploča. Dvjesto litara vode koja sadrži paladij (pH 2, sl.7a) provedeno je kroz cijev s tekstilom (sl.8) i na svakih 10 l provedene tekućine uzeti su uzorci filtra. Nakon industrijskog ispitivanja tekstilni je materijal izvađen iz cijevi u svrhu daljnje obrade.

Tijekom prvih 100 l u prosjeku se uklonilo oko 75 % paladija. Nakon prolaska 200 l procesne vode adsorpcijska moć tekstila bila je zasićena i nije dolazilo do daljnjeg adsorbiranja paladija. Istovremeno su određene karte koncentracije drugih metala prisutnih u vodi. Pokazalo se da se drugi metalni ioni prisutni u vodi, poput kalcija, magnezija, željeza ili mangana nisu adsorbirali na filterski tekstil, pa nisu ni ometali obogaćivanje ciljnih metala. Tekstil zasićen paladijem zapaljen je s vanjske strane (sl.9 lijevo) i elementarni metal dalje se mogao reciklirati uobičajenom metalurškom obradom. Na sl.9 desno prikazan je oporabljeni metal čistoće veće od 99.95 %. Sve u svemu, korištenjem 1 kg tekstila modificiranog



a) procesna voda koja sadrži Pd



b) PET bez obrade



c) PET-PVAm

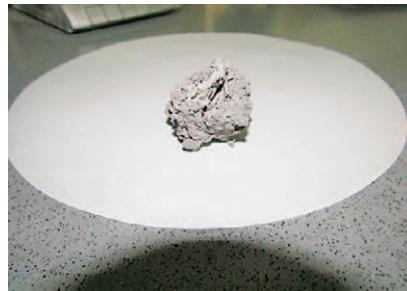
Sl.7 Uzorci na kojima je provedeno ispitivanje: a) procesna voda, b) neobrađeni poliesterski netkani tekstil i c) poliesterski netkani tekstil obrađen polivinilaminom nakon filtracije



Sl.8 Pogonsko proizvodno ispitivanje za uporabu paladija iz industrijske procesne vode korištenjem PET netkanog tekstila modificiranog PVAm-om



čada s paladijem



čisti paladij

Sl.9 Fotografije različitih faza uporabe paladija

PBAm-om može se dobiti oko 20 g paladija.

4. Zaključak

Prirodni i sintetski polielektroliti mogu reverzibilno vezati različite metalne ione. U ovom je istraživanju uspješno iskorištena ta mogućnost i razvijen postupak vezanja velike količine takvih polielektrolita na tekstilne materijale. Ti inovativni tekstili sastoje se od jeftinih i komercijalno dostupnih proizvoda koji se mogu industrijski proizvesti na konvencionalnim strojevima tekstilne dorade. Tekstili obrađeni na taj način mogu adsorbirati različite plemenite metale, npr. platinu, zlato, srebro ili paladij, posebno iz procesnih voda metalne industrije u kojima se nalaze u niskim koncentracijama. Izvodljivost čitavog koncepta uspješno je prikazana kroz kontinuirano filtriranje procesnih voda koje sadrže paladij,

nastalih u pogonu proizvođača tiskanih elektronskih ploča.

Kao prvo, rezultati ovog projekta omogućavaju da metalna industrija oporabi vrijedne metale čak i iz procesnih voda i voda za ispiranje u kojima se nalaze u niskim koncentracijama, gdje je to do sada bilo nemoguće ili neisplativo. Drugo, tekstilna industrija može sada proizvoditi inovativan i poseban proizvod, uz minimalni tehnički napor, a uz nisku cijenu. I treće, proizvođači mogu planirati, konstruirati i koristiti nove module za filtriranje, stacionarne ili pokretne, za razne industrijske grane. Osim recikliranja plemenitih metala, ovaj inovativni materijal otvara široke mogućnosti uporabe u sve važnijim poljima uporabe strateških metala i zaštite okoliša. U posljednje su vrijeme otpočela zanimljiva istraživanja glede selektivne uporabe lantana i drugih rijetkih zemljanih metalnih elemenata na industrijskoj ra-

zini u pogonu za proizvodnju FCC katalizatora za potrebe naftne industrije, kao i na polju dekontaminiranja površinskih voda i tla zagađenih solju.

Zahvala

Temeljem odluke Njemačkog parlamenta, IGF projekt "Oporaba plemenitih metala" (potpora 17247 N) i ZIM projekt "ChromaTex" (potpora KF 3047703CJ4) podržani su od strane Saveznog ministarstva gospodarstva i tehnologije (BMW). Projekte "r-Lan-Tex" (potpora 03X0135C) i "r+Impuls - Edelmetalladsorber" (potpora 033R153B) financira Njemačko savezno ministarstvo obrazovanja i istraživanja (BMBF). Autori zahvaljuju Institutu za energetiku i zaštitu okoliša (Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. IUTA, Duisburg, Germany) na suradnji, a posebno Franku Grüning, Christini Kube, Egonu Erich i Stefanu Haep.

Literatura:

- [1] Hartinger L.: Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie, Carl-Hanser-Verlag, Munich (1991)
- [2] Gräf R.: Taschenbuch der Abwassertechnik: Umwelttechnik in der Oberflächenveredlung, Fachbuchverlag Leipzig, Leipzig (1998)
- [3] N.N., Aufarbeitung und Rückgewinnung von Edelmetallen, Galvanotechnik, 11/2007, 2668-2672

SUMMARY

Recovery of noble metals by the use of functional adsorber textiles

K. Opwis, T. Mayer-Gall, J.S. Gutmann

The recycling and recovery of high-priced noble metals such as platinum, gold, palladium and silver or rare and strategic metals like indium, gallium, and rare earth metals from scrap metals and wastewaters will be from steadily increasing importance within the next years. Therefore, the focus has to be set on the detection of potentially usable secondary resources and the development of inexpensive and energy-saving processes to separate and recover the metals selectively (urban mining). Beside electronic scrap industrial process and wastewaters represent a considerable source for noble metals. Recently, we have successfully developed an innovative metal-adsorbing textile filter material based on polyvinylamine-coated polyester fibers. The surface modification of the fibrous material is easy to realize with common methods in textile finishing yielding a durable, high-performing and even cheap adsorbent for water-dissolved metal ions. We present results on the general textile finishing procedure and the pH-depending adsorption of noble metal ions. The feasibility of the overall process is demonstrated on palladium containing process waters obtained from a German producer of circuit boards. Moreover, the same innovative adsorber material is useful for the decontamination of chromate-polluted ground waters and soils. Our latest investigations focus their use in the selective recovery of rare earth metals from large-scale FCC catalyst production for the petroleum refining industry.

Key words: textile, polyelectrolyte, metal recovery, urban mining, textile mining

Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West gGmbH,

Krefeld, Germany

e-mail: opwis@dtnw.de

Received October 5, 2016

Rückgewinnung von Edelmetallen

durch den Einsatz von funktionellen Adsorbertextilien

Das Recycling und die Verwertung von hochpreisigen Edelmetallen wie Platin, Gold, Palladium und Silber oder seltenen und strategischen Metallen wie Indium, Gallium und seltenen Erdmetallen aus Schrott und Abwässern werden in den nächsten Jahren von stetig zunehmender Bedeutung sein. Daher muss der Fokus auf der Erkennung von potenziell nutzbaren Sekundärressourcen und der Entwicklung kostengünstiger und energiesparender Prozesse liegen, um die Metalle selektiv zu trennen und zurückzugewinnen (Bergbau im städtischen Bereich oder Stadtschürfung oder englisch urban mining). Neben elektronischem Schrott sind industrielle Verfahren und Abwässer eine bedeutende Quelle von Edelmetallen. Vor kurzem haben wir ein innovatives metalladsorbierendes Textilfiltermaterial auf Basis von Polyvinylamin-beschichteten Polyesterfasern erfolgreich entwickelt. Die Oberflächenmodifikation des Fasermaterials ist mit gängigen Methoden in der Textilveredelung leicht zu realisieren, was ein langlebiges, leistungsstarkes und sogar billiges Adsorptionsmittel für wasserlösliche Metallionen ergibt. In dieser Arbeit werden die Ergebnisse über das allgemeine Textilveredelungsverfahren und die pH-abhängige Adsorption von Edelmetallionen dargestellt. Die Durchführung des Gesamtprozesses wird am Beispiel von palladiumhaltigen Prozesswässern, die von einem deutschen Hersteller der Leiterplatten erhalten wurden, dargestellt. Darüber hinaus eignet sich das gleiche innovative Adsorbentmaterial zur Dekontamination von mit Chromat verunreinigten Grundwässern und Böden. Die neuesten Untersuchungen konzentrieren sich auf die selektive Rückgewinnung von seltenen Erdmetallen aus der groß angelegten FCC-Katalysatorproduktion für Erdölraffinerien.