

Membránová nedisperzní extrakce kovů – krok k cirkulárnímu metalurgickému průmyslu

Jiří Kroužek, Eliška Bradová, Václav Durd'ák, Kryštof Řehák, Annelie Kadlecová, VŠCHT Praha; Pavel Mašín a Ivo Hlásenský, Dekonta a.s.

jiri.krouzek@vscht.cz

Souhrn

Příspěvek představuje technologický pokrok v problematice selektivní separace zájmových kovů z kapalných průmyslových odpadních toků. V rámci výzkumu byly zkoumány specifické extrakční systémy týkající se separace jak cenných kovů z odpadních proudů včetně výluhů odpadů, tak i naopak balastních kovů z cenných lázní, které umožní významně prodloužit jejich životnost. S pomocí dostupných organofosforových extrakčních činidel včetně zástupců iontových kapalin jsme optimalizovali metody reaktivní extrakce Li, Co a dalších cenných surovin z odpadních solanek či výluhů black mass a jiného elektroodpadu. Výsledky prokázaly také efektivitu odstranění Fe, Zn aj. kovů z Ni, Cr či Zn lázně. Dále příspěvek představí vývoj technické stránky procesu v podobě membránových experimentů a vývoje inovativního membránového kontaktoru se svazky PP dutých mikrovláken včetně výsledků poloprovozního testování. Technologie představuje do budoucna perspektivní environmentálně udržitelnou metodu, která může významně pomoci zavedení cirkulárních systémů v metalurgickém průmyslu.

Úvod

S narůstajícím globálním tlakem na přechod k cirkulární ekonomice, omezováním těžby primárních surovin a s rostoucí poptávkou po kritických kovech se do popředí zájmu dostávají moderní technologie umožňující efektivní recyklaci materiálů. Průmyslová odvětví, zejména recyklace vyřazené elektroniky, vysloužilých lithium-iontových baterií (zpracovávaných do formy tzv. black mass) a procesy povrchové úpravy kovů (galvanovny), produkují značné objemy specifických odpadních a technologických kapalin. Tyto kapaliny v sobě skrývají na jedné straně obrovský ekonomický potenciál v podobě obsahu cenných kovů (Co, Ni, Li, Mn či Cu), ale na straně druhé představují technologickou výzvu kvůli vysokému obsahu solí a balastních příměsí.^{1,2}

Tradiční hydrometalurgické metody, založené na disperzní kapalinové extrakci (např. v uspořádání mixer-settler), narážejí při zpracování takto komplexních matic na zásadní provozní limity. Přímé dispergování jedné fáze do druhé často vede k nedokonalému dělení fází, k tvorbě těžko separovatelných třetích fází či k utváření vysoce stabilních permanentních emulzí. Tyto jevy nejenže snižují celkovou efektivitu separace, ale vedou především k nevratným ztrátám drahých organických extrakčních činidel, což zhoršuje ekonomickou bilanci procesu a zvyšuje environmentální zátěž.^{3,4}

Jako vysoce perspektivní, udržitelná a technologicky čistá alternativa se proto jeví nedisperzní membránová extrakce prováděná v membránových kontaktech. V tomto sofistikovaném inženýrském uspořádání nedochází k přímému mísení fází; mezifázové rozhraní je pevně imobilizováno v ústí mikropórů hydrofobní membrány, tvořené nejčastěji dutými polypropylenovými vlákny.^{5,6} Přes toto stabilní rozhraní pak dochází k efektivnímu přenosu hmoty na základě rozdílu chemických potenciálů.

Cílem tohoto příspěvku je podrobně představit základní principy a klíčové technologické aspekty této inovativní metody při jejím vývoji a aplikaci na reálné, vysoce komplexní průmyslové matrice.

Membránová nedisperzní extrakce

Základní podstatou separace cenných kovů nebo kovového znečištění z vodných matic je jejich selektivní transfer do speciálního organického extraktantu. Cirkularitu tohoto postupu pak zajišťuje krok regenerace tohoto extraktantu, nazývaný v odborné literatuře jako stripování, k němuž se nejčastěji využívají zředěné kyseliny nebo v některých případech lze zajistit regeneraci i destilovanou vodou. Stripování tak zároveň přechází extrahované kovy znovu do vodné fáze, nicméně tato fáze již obsahuje

pouze jeden kov v koncentrované podobě, který lze následně dále zkoncentrovat, v případě cenných kovů i separovat do obchodovatelné podoby, např. srážením/krytalizací apod. U některých podobných kovů v původní matici je nutné zavést ještě kroky promývání extraktantu, nebo některé systémy odlišují krok stripování a regeneraci, při níž je po separaci kovů ještě nutné aciditu extrakčního činidla uvést do původního stavu, např. pomocí roztoku NaCl.

Klíčem k selektivní separaci je volba vhodného extrakčního systému, který se musí přizpůsobit povaze cílového kovu a rovněž cílové vodné matici. Pro separaci přechodných kovů (např. Co, Ni, Zn, Fe) se často využívají kyselá organofosforová činidla, zejména D2EHPA (kyselina bis-2-ethylhexylfosforečná) a Cyanex 272 (kyselina bis(2,4,4-trimethylpentyl)fosfinová) fungující na principu kationtové výměny, kdy je vodíkový proton z činidla vyměněn za kation kovu. V těchto případech je hybnou silou procesu a parametrem určujícím selektivitu zejména rovnovážné pH systému. Dle afinity kovů vůči těmto chelatačním činidlům lze jednotlivé kovy od sebe separovat efektivně postupně se zvyšujícím se pH, kdy např. kationty železa lze extrahovat při nízkých hodnotách, zatímco nikl při pH až 6. Naopak pro extrakci specifických alkalických prvků, jako je lithium, které se vyznačují vysokou hydratační energií, je nutné využít neutrální solvatační extraktanty, např. TBP (tributylfosfát). Tento mechanismus nevyužívá iontovou výměnu, ale nahrazuje molekuly vody v koordinační sféře kovu. Proces navíc vyžaduje přítomnost silných koextraktantů (např. iontů železa) a vysoce salinní chloridové prostředí pro tvorbu stabilních a extrahovatelných iontových párů. Samotná extrakční činidla jsou často vysoce viskózní látky, a proto musí být ředěna ve vhodných organických rozpouštědlech, která snižují viskozitu a umožňují bezpečné čerpání tenkými kapilárami. Jako optimální nosiče se pro tyto účely využívají čisté alifatické uhlovodíky s definovanou délkou uhlíkatého řetězce, které na rozdíl od běžného petroleje vykazují lepší fyzikálně-chemické vlastnosti, vyšší odolnost vůči silným kyselinám a nižší tendenci k degradaci při dlouhodobém provozu. Organická fáze je navíc často doplňována o specifické fázové modifikátory, např. MIBK (methylisobutylketon) upravující její polaritu, což zabraňuje nežádoucímu rozpadu fáze a tedy ochraně povrchu membrán.

Jádrum vyvíjené technologie jsou membránové moduly osazené svazky hydrofobních mikroporéznych dutých vláken. Pro zajištění dlouhodobé funkčnosti a prevenci zanášení (foulingu) vnitřního prostoru vláken případnými pevnými mikročásticemi je proces standardně koncipován tak, že čištěná vodná matrice protéká na vnější straně vláken (v plášti modulu), zatímco organická extrakční fáze proudí uvnitř těchto dutých kapilár. Zásadním řídicím prvkem celého procesu je přesná kontrola trans-membránového tlaku. Vodná fáze musí být neustále udržována v mírném přetlaku vůči organické fázi proudící uvnitř. Tento jemný tlakový rozdíl v řádech stovek mbar brání vytlačení organického rozpouštědla z pórů do vodného proudu, čímž je zaručena nedisperzní povaha procesu a minimalizace ztrát extraktantu. Délka vláken skrze tlakovou ztrátu navíc určuje celkový tlak v systému a spolu s jejich počtem definují výkonost procesu díky vysoké specifické mezifázové ploše. Partnerem tohoto projektu je český výrobce těchto membránových svazků firma ZENA, s.r.o., která nabízí polypropylenové duto-vláknenné svazky o vnějším průměru 530 µm do délky až 2 m, kdy jsou však standardně využívány spíše vlákna do 1 m.

Vývoj membránových kontaktorů představuje značnou inženýrskou výzvu, kdy nestačí poskytnout nemísitelným kapalinám velkou mezifázovou plochu, ale je nutné vhodným designem zajistit skutečný kontakt obou fází na této ploše ideálně u všech vláken. Výzkum ukázal, že snahy o mechanickou chaotizaci (prostorové zvlnění) vláken, zamýšlené původně k podpoře turbulence a zlepšení prostupu hmoty, vedou k tvorbě lokálních deformací (kinků). Tyto mikrodefekty fatálně narušují integritu stěny vlákna a způsobují nežádoucí průniky fází. Technologický vývoj se proto přesměroval na využití přesně uspořádaných lineárních svazků vybavených integrovanými separačními prvky. Toto řešení zajišťuje rovnoměrné obtékání vláken, udržuje dostatečnou hydrodynamiku a zároveň garantuje absolutní mechanickou integritu nezbytnou pro bezpečný průmyslový provoz. Veškeré konstrukční plasty (např. těla modulů, potrubní trasy, těsnění) musí být navíc striktně vybírány s ohledem na extrémní chemickou zátěž, kterou představují silně kyselé vodné roztoky i organická rozpouštědla.

Výsledky a diskuze

Tento příspěvek referuje na dosavadní pokroky ve vývoji několika různých systémů, které se významně liší charakterem cílové matrice, separovanými kovy a účelem nasazení procesu extrakce. Projekt se od počátku zaměřil na dvě základní technologie: 1) znovuzískání cenných (kritických) kovů z kapalných odpadů, např. Li, Co, REE aj. a 2) odstranění balastních kovů z cenných průmyslových vodných matric, zejména odpadů z pokovování či jiných povrchových úprav z metalurgického průmyslu, např. železa či zinku z galvanických nebo mořících lázní. Technologický postup a provedení je nutné na každou aplikaci adaptovat dle cílů konkrétní aplikace.

Vyvíjená technologie prokázala značný potenciál při zpracování výluhů z tzv. black mass. Získávání cenných kovů jako kobalt a nikl pomocí kyselých extraktantů probíhá s vysokou účinností, stejně tak v případě prvků vzácných zemin (REE). Zásadní výzvou u těchto komplexních vícesložkových matric je však silná kompetice iontů a riziko tvorby pevných sraženin, které způsobují zanášení (fouling) membrán. Výzkum v rámci projektu se zaměřil zejména na řízení pH ve vodné matrici i v kontextu rizik spočívajících v nechtěném srážení kovů, které je klíčovým rizikem pro membránovou technologii. Dále klíčovou výzvou extrakce je zajištění selektivní separace z takto komplikovaných matric, kdy lze sice snadno oddělit nežádoucí železo nebo zinek, ale problémy může činit separace kobaltu od niklu. Rozsáhlé série laboratorních rovnovážných testů i membránových testů zajistily značný posun v možnostech aplikace technologie, nicméně řada výzev stále vyžaduje další výzkum.

Extrakce lithia metodou solvatační extrakce se také ukázala jako proveditelná, avšak proces vyžaduje pečlivou optimalizaci faktorů, jako je poměr fází a přítomnost specifických modifikátorů upravujících fázové chování, dále pak chlorid železitý jako koextraktant pro TBP a především vysokou koncentraci chloridů v roztoku, která udržuje železo v komplexu při stripování/regenerace extraktantu. Postup je tak využitelný zejména pro odpadní solanky z mechanické recyklace Li-ion baterií, které se používají jako vybijecí roztok, popř. jako hasební voda používaná rovněž při mokřém drcení baterií. Proces byl nejprve v laboratorním měřítku rozsáhlou sadou experimentů modelován pro nalezení optimální receptury, kdy je v rovnovážném systému možné dosáhnout až 80% účinnosti extrakce Li. To bylo následně ověřeno v rámci testů s reálnými vzorky odpadních vod a následně rovněž v rámci testů v membránovém systému. Vedle toho byl proces testován také v opakovaných cyklech, kdy pro efektivní stripování Li je nutná aplikace relativně koncentrované HCl. Nicméně s využitím D2EHPA v extrakčním systému je možné zajistit stabilitu extrakčního komplexu a efektivitu odstranění Li i při stripování vodou.

Technologie je rovněž cílena na prodloužení životnosti technologických roztoků, konkrétně jsme se v testování zaměřili na odstraňování balastního zinku a železa z niklovacích lázní, železa ze zinkovacích lázní, dále pak železa a dalších kovů z lázní k chromátování i z mořící lázně. Bylo prokázáno, že balastní kovy lze selektivně odstranit, nicméně proces vyžaduje velmi striktní regulaci pH, která může být riziková pro primární kovy dané lázně o vysoké koncentraci z pohledu jejich srážení. Příliš nízké pH zpomaluje extrakční kinetiku, zatímco neuvážené zvýšení pH vede k nežádoucí masivní koextrakci dominantního kovu z lázně (niklu) a rychlému vyčerpání kapacity extraktantu. Technologické postupy byly aplikované pro několik reálných vzorků lázní rovněž v demonstrační pilotní jednotce firmy Dekonta, a.s. Nezbytné je proto kontinuální tlumení procesu přesným dávkováním neutralizačních činidel a specifickou adaptací procesu na konkrétní materiál. Významným aspektem při vývoji je také téměř online analýza organické i vodné fáze pomocí přenosného XRF analyzátoru.

Aplikací matematických modelů (model odporů v sérii) bylo zjištěno, že rychlost limitujícím krokem nedisperzní extrakce bývá ve většině případů difuze v hraniční vrstvě vodné fáze na straně pláště. Laminární charakter proudění v plášti vytváří silnou difuzní vrstvu. Optimalizace geometrie modulu, jako je například vhodná úprava hustoty osazení vlákn, se ukázala jako nejefektivnější nástroj pro zintenzivnění procesu a zvýšení koeficientu přestupu hmoty. Dlouhé moduly mohou navíc vykazovat pokles průměrného koeficientu v důsledku neobnovování difuzní vrstvy podél vlákna, zatímco u příliš krátkých modulů může docházet k negativním okrajovým efektům a nerovnoměrné distribuci toku. Klíčovým prvkem designu je pak křížný tok kontaktovaných kapalin, tj. kolmý nátok vodné fáze na povrch a směr aplikace membránových svazků. V rámci projektu byl vyvinut speciální nový design membránového modulu, který umožňuje dosáhnout efektivního kontaktu, je modulární ve formě

v podstatě patrové kolony a navíc může být aplikován ve velmi flexibilním uspořádání s různými extraktanty a rovněž pro jejich stripování/regeneraci.

Pro udržitelnost a ekonomickou smysluplnost procesu je nutné nasycenou organickou fází opakovaně regenerovat. Laboratorní i poloproduční testy prokázaly, že zpětná extrakce (stripování) zachycených kovů do silných roztoků anorganických kyselin (např. kyseliny sírové či chlorovodíkové) probíhá s vysokou výtěžností. Extrakční činidla nevykazují při opakovaných cyklech výraznou degradaci a metoda umožňuje zakoncentrování cílových kovů do čisté vodné fáze vhodné k dalšímu využití. V některých aplikacích může být limitní zejména složení stripovacího činidla, které obsahuje příliš vysokou koncentraci silné kyseliny, která může být agresivní pro materiál membrán, zejména potting. Je tedy nutné i tuto stránku procesu zahrnout do optimalizace procesu pro konkrétní matici, potíže mohou nastat zejména při extrakcích z velmi kyselých roztoků, které lze efektivně provádět i za pH blízkých se nule, nicméně stripování pak vyžaduje ještě kyselější činidlo, které tak může být již za hranou možností membránové technologie i přes její vysokou rezistenci. Naopak pokud není stripování účinné 100%, zbytkové znečištění extraktantu se v dalších krocích extrakce kumuluje a významně snižuje účinnost opakované extrakce. Vývoj procesu stripování se tak stává nedílnou součástí efektivního systému nedisperzní separace kovů

Závěr

Technologie nedisperzní membránové extrakce představuje vysoce slibný a ekologicky šetrný nástroj pro aplikaci hydrometalurgických postupů v rámci oběhového hospodářství. Řešení odstraňuje klíčové nedostatky disperzních metod a umožňuje bezpečné, selektivní rozdělování kovů z komplexních průmyslových kapalin a recyklátů. Výzkum prokazuje, že úspěšné nasazení technologie v průmyslovém měřítku primárně závisí na přesném inženýrském návrhu membránových modulů zajišťujících optimální hydrodynamiku a bezvadnou integritu rozhraní. Současně je nezbytná striktní kontrola procesních parametrů, zejména pH a trans-membránového tlaku, aby se zamezilo koextrakci, vzniku sraženin či průniku fází. Konkrétní systémy pro uplatnění technologie vyžadují speciální řešení procesu extrakce, aplikaci speciálních receptur extraktantů i postupu stripování/regenerace, to vše je nedílně spjaté s charakterem odpadní vodné matrice a cílem separace kovů z roztoku. Úspěšný scale-up do pilotního uspořádání dokládá vysoký potenciál metody pro budoucí nasazení při zpracování bateriového a jiného elektronického odpadu i v provozech povrchových úprav kovů. Technologii lze uvažovat jednak jako alternativu ke stávajícím procesům založeným na tradičních chemických postupech srážení či ionexových technologiích, ale také na jejich doplnění ke zvýšení efektivity separace kovů či její selektivity. Další výzkum pro plné nasazení do různorodých provozů vyžaduje experimentální ověření přímo za konkrétních podmínek producenta odpadů, zejména v galvanizovnách je nutné regeneraci adaptovat na specifika provozovaných linek.

Poděkování

Projekt byl podpořen Technologickou agenturou ČR v rámci výzkumného grantu č. FW10010462 v programu TREND, který je spolufinancován prostřednictvím Technologické agentury ČR v rámci Národního plánu obnovy z evropského Nástroje pro oživení a odolnost.

Literatura

- (1) Meshram, P.; Abhilash; Pandey, B. D. Advanced Review on Extraction of Nickel from Primary and Secondary Sources. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2019**, *40* (3), 157–193. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1514300>.
- (2) Krishnan, R.; Gopan, G. A Comprehensive Review of Lithium Extraction: From Historical Perspectives to Emerging Technologies, Storage, and Environmental Considerations. *Clean. Eng. Technol.* **2024**, *20*, 100749. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2024.100749>.
- (3) Free, M. *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*, Online-Ausg.; TMS-Wiley: Hoboken, N.J., 2013.
- (4) Sole, K. Solvent Extraction in the Hydrometallurgical Processing and Purification of Metals: Process Design and Selected Applications. *Solvent Extr. Liq. Membr. Fundam. Appl. New Mater.* **2008**, 141–200.
- (5) Soldenhoff, K.; Shamieh, M.; Manis, A. Liquid–Liquid Extraction of Cobalt with Hollow Fiber Contactor. *J. Membr. Sci.* **2005**, *252* (1–2), 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.12.008>.
- (6) Pabby, A. K.; Sastre, A. M. State-of-the-Art Review on Hollow Fibre Contactor Technology and Membrane-Based Extraction Processes. *J. Membr. Sci.* **2013**, *430*, 263–303. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.060>.