

SREĆKO STOPIĆ*, BERND FRIEDRICH*IME Process Metallurgy and Metal Recycling, RWTH Aachen University, Aachen, Germany*

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:504.75.03/06:669.058.4

doi:10.5937/ZasMat1601128S



Zastita Materijala 57 (1)

128 – 135 (2016)

Uloga hidrometalurgije i nanotehnologije u zaštiti životne sredine

IZVOD

Hidrometalurgija, ponekad nazvana luženje, uključuje selektivno rastvaranje metala iz njihovih ruda, koncentrata i otpadnih materijala. Dobijanje metala zahteva jedan optimiziran proces zasnovan na prihvatljivoj produktivnosti kao i visoku selektivnost procesnih koraka. Odluka da li ćemo primeniti pirometalurški tretman ili hidrometalurgiju zavisi od uticaja na životnu sredinu i operacionih troškova. Hidrometalurgija nudi širok spektar alternativa dopuštajući čistiju sredinu i koristeći metodologiju sa visokom kontrolom zagađivanja životne sredine. U poređenju sa pirometalurškim metodama količina izlaznih gasova je znatno smanjena. Saglasno Agenciji za zaštitu životne sredine "Nanotehnologija nudi mogućnost menjanja proizvodnog procesa na dva načina: 1) znatno smanjivanje otpadnih produkata preko kontrolisanog procesa i 2) korišćenje nanomaterijala kao katalizatora sa visokom efikasnošću u proizvodnom procesu minimizirajući korišćenje otrovnih materijala i stvaranja međuprodukata. Raspršivanje ultrazvučnom pirolizom je svestran metod za formiranje nanočestica metala, oksida i kompozitnih materijala. Ovaj rad se bavi delimično nanočesticama srebra, bakra, železa i zlata, kao i sintezom čestica sa core-shell ("jezgro-ljuska") strukturom, kao što je RuO_2/TiO_2 dobijen ultrazvučnom pirolizom. Nanočestice metala imaju značajnu ulogu u modernom životu. Nanosrebro se koristi kao antibakterijski materijal u filterima za prečišćavanje vode i vazduha, kao i u majicama, sensorima i katalizatorima.

Ključne reci: Hidrometalurgija, metali, nanoprahovi, zaštita životne sredine.

1. UVOD

Hidrometalurški procesi kao što su rastvaranje na temperaturama ispod 100°C pri atmosferskom pritisku i do 250°C pri visokom pritisku u autoklavu, solvent ekstrakcija, cementacija i elektroliza sve se više koriste za dobijanje metala iz ruda i koncentrata. Nekad se ovi procesi koriste u kombinaciji sa termičkim razlaganjem na visokim temperaturama, gde kao finalni produkt dobijaju prahovi oksida i metala. U poslednje vreme zbog različitih primena proizvedeni prahovi se zahtevaju u submikronskoj veličini i ispod 100 nanometara. Nanoprahovi imaju veliku specifičnu površinu i koriste se kao dodaci u raznim katalitičkim procesima (RuO_2/TiO_2), za prečišćavanje otpadnih voda (železo), u borbi protiv raka i dijagnostici (zlato), i u borbi protiv raznih bakterija (bakar i srebro) [1].

U ovom radu će biti prikazani neki od najnovijih procesa za dobijanje metala u obliku njihovih hidroksida, kao i sinteza metalnih čestica i njihovih oksida ultrazvučnim raspršivanjem. Sem ovih procesa, biće prikazano i recikliranje sekundarnih materijala, koje se sve više primenjuje za dobijanje raznih oksida, koji se ponovo primenjuju u proizvodnji raznih baterija.

2. HIDROMETALURŠKI PROCESI

2.1. Dobijanje metala iz primarnih sirovina

U proizvodnji nikla iz njegovih lateritnih oksidnih ruda sa sadržajem od 1 do 2 masenih procenata izdvajaju se dva procesa, koji ne zagađuju životnu sredinu. Proces se odvija u zatvorenim reaktorima, a gasovi se prevode direktno u kiseline kao što su sumporna kiselina ili azotna kiselina. To su Direct Nickel Process razvijen u Australiji, i Meta Nickel Process razvijen u Gördes u Turskoj. "META" kompanija je deo "ZORLU Group". Ispitivane rude su bogate aluminijumom i železom, koji su sastavni deo minerala Nontronite i Limonite [2].

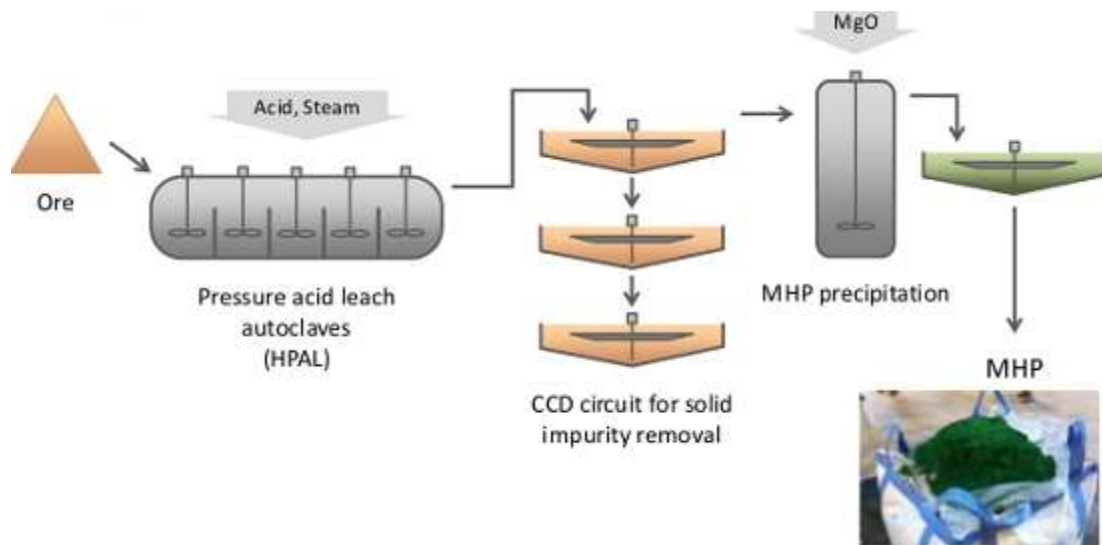
*Autor za korespondenciju: Srećko Stopić

E-mail: stopic2003@yahoo.de

Rad primljen: 14. 11. 2015.

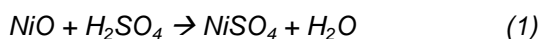
Rad prihvaćen: 10. 01. 2016.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis



Slika 1 - META Proces za dobijanje mešanog metal-hidroksidnog produkta iz rude nikla

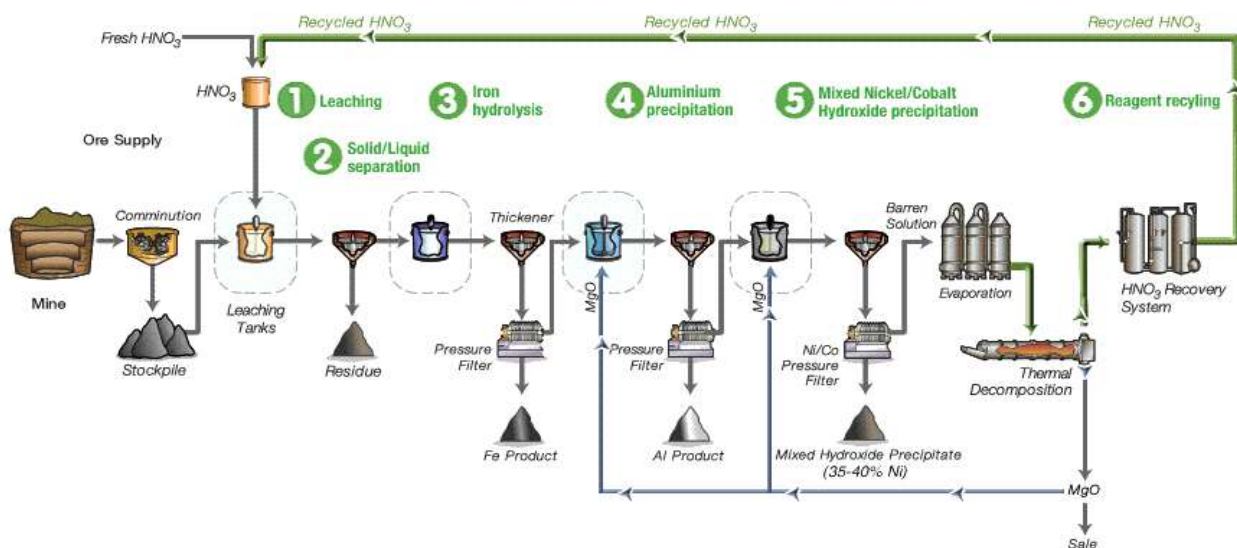
Proces za dobijanje nikla i kobalta iz oksidnih ruda nikla, prema META Procesu (slika 1), se izvodi početnim rastvaranjem niklove rude u sumpornoj kiselini u uređajima pri visokim temperaturama od 225°C do 250°C i maksimalnom pritisku vodene pare od 4 MPa (odgovara temperaturi od 250°C) u vremenu od 60 minuta, pri čemu je stepen iskorišćenja nikla oko 90 % i kobalta 97 % (jednačine 1 i 2):



Unutrašnjost autoklava je napravljena od titana, koji može da izdrži dejstvo sumporne kiseline na visokim temperaturama. Nakon rastvaranja rastvor je odvajan od čvrstog ostatka luženja (0.08 % Ni,

0.01 % Co i 51 % Fe) dekantacijom i pranjem vodom u šest stupnjeva u kolu zgušnjivača. Čvrsti ostatak je odvajan i korišćen kao železna ruda. Dobijeni rastvor sadrži nikal i kobalt, i korišćen je za dalju precipitaciju sa magnezijum oksidom u cilju proizvodnje mešanog hidroksida, u kome je sadržaj nikla do 40 %. Prednost ovog postupka je što se rastvaranje odvija u zatvorenim reaktorima, i sa malom potrošnjom sumporne kiseline i hemikalija za precipitaciju.

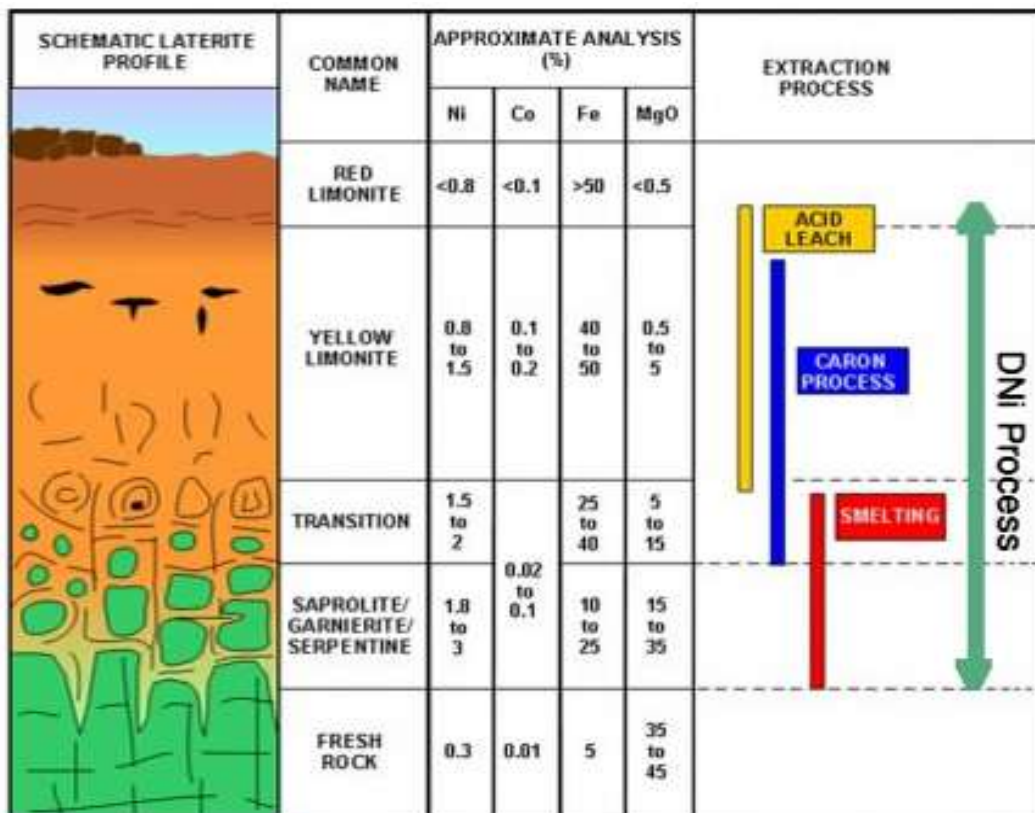
Za razliku od prethodnog procesa, Direkt Nickel Proces (slika 2) je razvijen u Australiji i rastvaranje se odvija pri nižim temperaturama tj. na 110°C. Za rastvaranje se koristi azotna kiselina, koja se reciklira tokom zadnje faze procesa i vraća na početno luženje.



Slika 2 - Direct Nickel Process [3]

Direct Nickel process čine: luženje, filtracija (odvajanje čvrstog od tečnog), hidroliza železa, precipitacija aluminijuma u obliku aluminijum hidroksida, precipitacija mešanog nikal/kobalt hidroksida i recikliranje azotne kiseline, koja je korišćena za rastvaranje niklove oksidne rude iz Indonezije. DNI process zahteva male investicije, minimalnu emisiju gasova i operacionih troškova. On je primenjiv

za sve sadržaje niklove rude, za razliku od topljenja niklove rude na feronikal (Larimna Larco, Grčka), koja zahteva od 1.5 do 3 % nikla. Hidrometalurški procesi, kao što su Caron-ov proces (luženje amonijačnim rastvorima), luženje sumpornom kiselinom pri visokim pritiscima u autoklavu (nekad Moa Bay proces na Kubi), zahtevaju manji sadržaj niklove rude, sve do 1.5 % (slika 3).



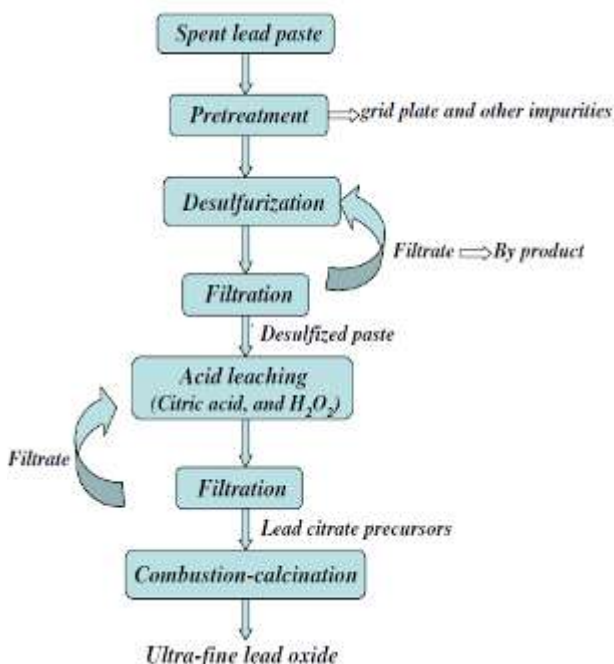
Slika 3 - Primenljivost Direkt Nickel Procesa DNI [3]

2.2. Hidrometalurški proces za preradu sekundarnih sirovina

Imajući u vidu da je potrošnja ruda i koncentrata sve veća, korišćenje sekundarnih sirovina dobija na značaju, pa se razvijaju razni hidrometalurški i pirometalurški procesi za selektivno dobijanje metala i njihovih oksida. Ovde ce biti predstavljen jedan od novijih procesa za dobijanje olovo-oksida iz olovnih pasti iz proizvodnje olovnih akumulatora (slika 4), koji je razvijen i patentiran od Vasant Kumara u Cambridge [4]. Neprekidno poboljšavanje u recikliranju baterija na raznim postrojenjima širom sveta je bilo neophodno kako bi se uskladili sa većim standardima o emisiji gasova.

Predstavljeni proces ima malu potrošnju energije i odvija se na niskim temperaturama ispod 350°C, i odlikuje se niskom emisijom gasova, kao što su sumpor-dioksid i ugljen-dioksid, za razliku od dosadašnjeg procesa pretapanja olovnih pasti na

temperaturama oko 1000°C, a koji imaju veliku emisiju gasova i proizvode metalno olovo. Nakon odvajanja mreža i drugih nečistoća iz olovnih pasti, prah koji sadrži olovo, olovosulfat, olovo (IV) oksid, olovo-karbonat i olovo-hidroksid, se podvrgava desulfurizaciji, čime se uklanja štetni sumpor. Najvažniji deo procesa je rastvaranje olovnih pasti sa limunskom kiselinom i dodatkom vodonik-peroksida, u cilju dobijanja olovnih-citrata na temperaturama od 60°C. Nakon rastvaranja, rastvor se odvaja od čvrstog ostatka u filter presama, koji se koristi za dalje dobijanje olovo-oksida termičkim razlaganjem na temperaturama ispod tačke topljenja olova, i obično je između 325° i 350°C. Predstavljena šema je proverena na Institutu za procesnu metalurgiju i recikliranje metala Tehničkog Univerziteta u Ahenu, u laboratorijskim uslovima u 2 L reaktoru (slika 5) i u 200 L reaktoru, gde je nakon filtracije proizvedeno 10 kg olovo-citrata.

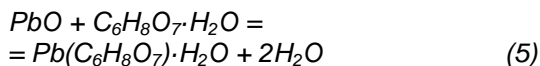
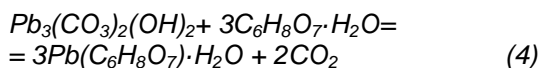
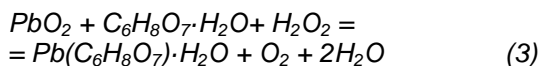


Slika 4 - Dobijanje ultra finog olovo-oksida iz olovnih pastii



Slika 5 - Luženje u 2L reaktoru

Tokom rastvaranja se odvijaju sledeće hemijske reakcije:



2.3. Hidrometalurški proces za preradu ruda i koncentrata za dobijanje elemenata retkih zemalja

U elemente retkih zemalja spada 15 elemenata u grupi lantana (lantanoidi) i dodatno skandijum i itrijum. Ovi elementi imaju veliku primenu u automobilske industriji, katalizi, kao magneti u

raznim novim izvorima energije. Oko 90 % svetske proizvodnje se odvija u Kini, pa su evropske zemlje bila primorane da preduzmu odgovarajuće korake, kako bi započele proizvodnju retkih zemalja nezavisno od drugih. Jedna od takvih mera je finansiranje Evropskog projekta EURARE, od 2013 do 2017 godine, uz učešće 23 partnera iz Grčke, Nemačke, Francuske, Italije, Švedske, Danske, Norveške i Finske. Nakon klasifikovanja četiri rude: Norra Kärr (Švedska), FEN Minerals (Norveška), Tanbrez i Kvanefjeld (Grenland), rude su podvrgnute metodama pripreme mineralnih sirovina (mlevenje, prosejavanje, magnetna i gravitaciona separacija, flotacija). Tako stvoreni koncentri (Kvanefjeld, Grenland sa oko 15 % oksida retkih zemalja) su dalje podvrgnuti luženju, precipitaciji rastvora, solvent ekstrakciji i elektrolizi u istopljenom stanju. Na Institutu za procesnu metalurgiju i recikliranje metala Tehničkog Univerziteta u Ahenu je konstruisano novo postrojenje za preradu koncentrata retkih zemalja (slika 6).

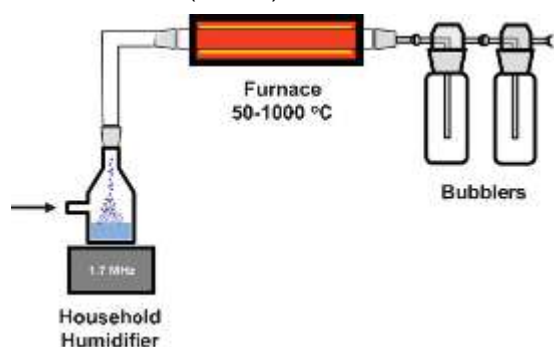


Slika 6 - Novo postrojenje za preradu ruda i koncentrata na Tehničkom Univerzitetu u Ahenu

Glavni delovi postrojenja su dva reaktora od po 100 litara za luženje i pripremu suspenzije, sistem od četiri reaktora od po 10 L, za neutralizaciju rastvora i uklanjanje raznih nečistoća kao što su železo, aluminijum i kalcijum uz regulaciju pH-vrednosti, tank od 250 litara za skladištenje dobijene suspenzije, koja se uvodi u filter presu, za razdvajanje čvrstog i tečnog ostatka. Dobijeni rastvor se dalje šalje na solvent ekstrakciju, za koju je zadužena firma MEAB Chemie Technik iz Ahena. Za preradu se koriste razne rude, koje sadrže uglavnom Eudialite mineral, a ređe bastnasite i monazite. Eudialyte mineral kao pratiocima nema uran i torijum, pa se obično koristi kao materijal za dobijanje retkih zemalja. Kao važni pratioci retkih zemalja, su cirkonijum, niobijum i hafnijum, pa su oni takođe od velikog interesa za dobijanje, što zahteva razvijanje novih procesa.

3. SINTEZA SUBMIKRONSKIH I NANOPRAHOVA METALA, OKSIDA I KOMPOZITA

U hidrometalurškim procesima nakon rastvaranja primarnih i sekundarnih sirovina i dodatnog prečišćavanja rastvora, poslednji korak je dobijanje metalnih i oksidnih prahova iz pročišćenih vodenih rastvora u zavisnosti od korišćene atmosfere (vodonik, vazduh, kiseonik) u vertikalnom ili horizontalnom reaktoru (slika 7).

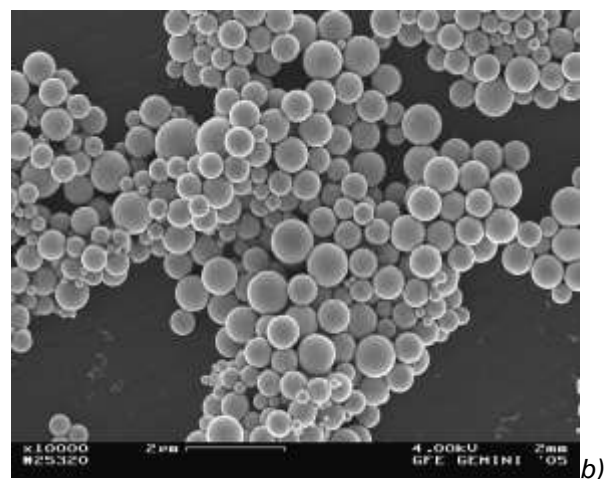
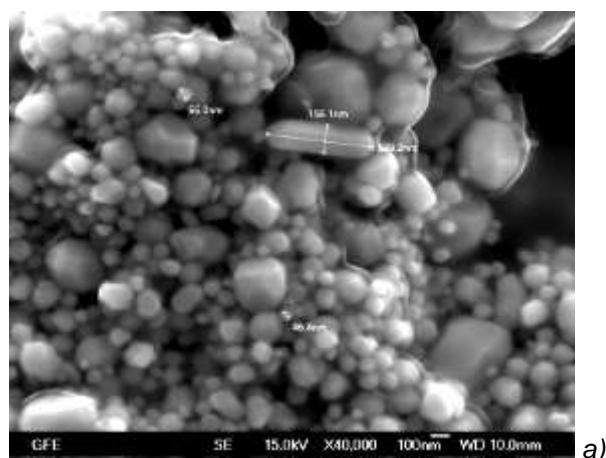


Slika 7 - Proizvodnja prahova ultrazvučnim raspršivanjem a) [7] i Prizma raspršivač b)

Prahovi se dobijaju u raznim oblicima (sfere, cilindri, prizme), i u raznim veličinama (ispod 100

nm- "nanopraho", ispod jednog mikrona- "submikron" i iznad jednog mikrona), i sa različitom specifičnom površinom. Veličina čestica i specifična površina igra značajnu ulogu u njihovoj primeni u katalizi, prečišćavanju vodenih rastvora i dijagnostici.

Glavni delovi postrojenja su ultrazvučni generator, koji u polju visokog ultrazvuka (1.7-2.4 MHz) proizvodi fine kapi aerosola, veličine između 2 i 3 μm , koje se kasnije u struji azota unose u peć, gde se vrši njihovo isparavanje, termičko razlaganje i proizvodnja prahova na temperaturama do 1000°C, i na kraju sakupljaju u vodi ili alkoholu. Za sakupljanje metalnih prahova već su razvijeni i razni elektrofilteri, u elektrostatičkom polju pri naponu od 27 KV.

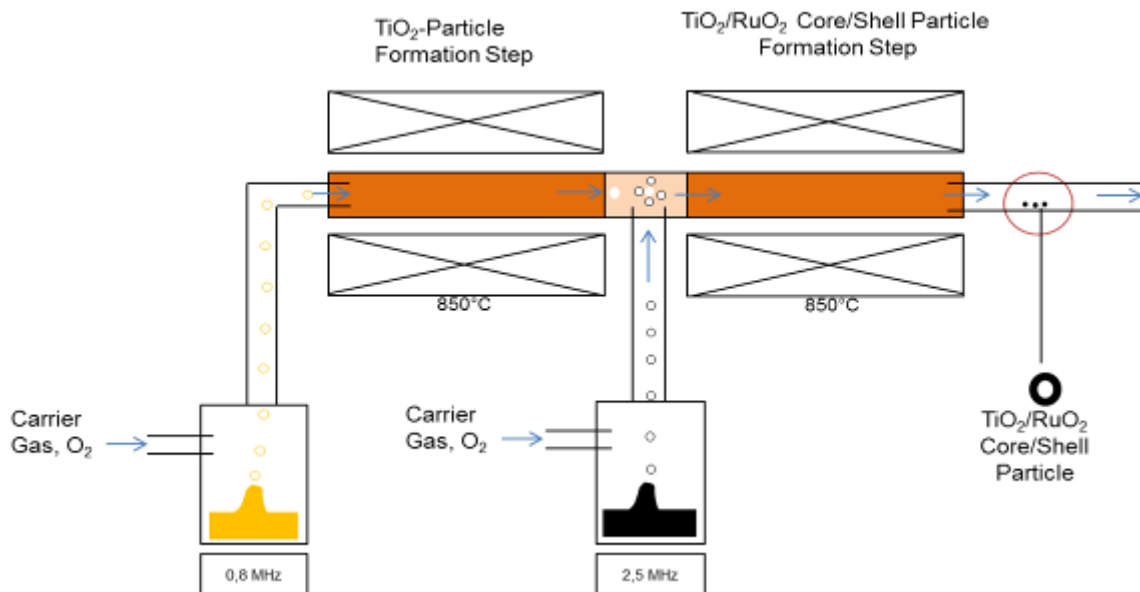


Slika 8 - Čestice zlata (a) i čestice srebra (b) proizvedene ultrazvučnom pirolizom

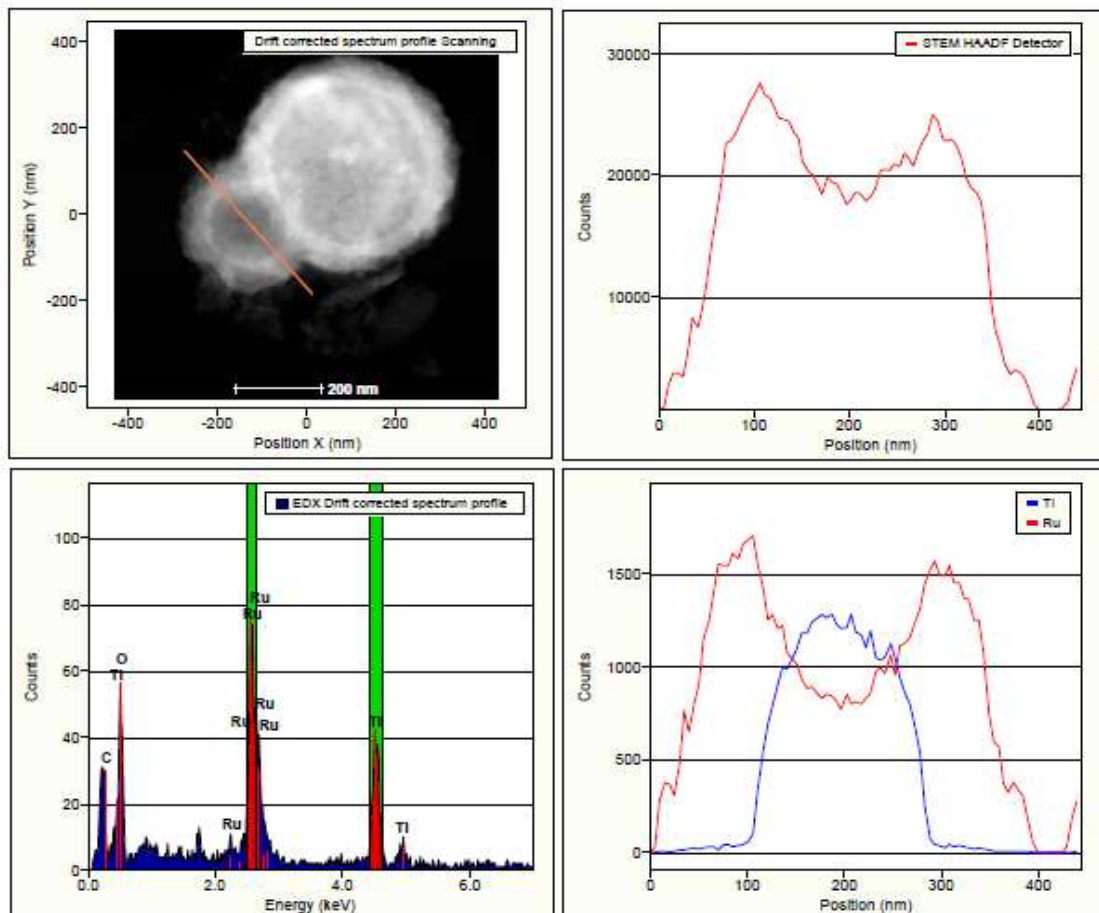
Dobijene slike 8 pokazuju da čestice zlata [8], dobijene na 280°C ultrazvučnim raspršivanjem HAuCl_4 u vodoniku, imaju različite oblike čestica, od sfernih, preko zaobljenih, sve do cilindara. Čestice srebra [9] (slika 8b) dobijene ultrazvučnim raspršivanjem srebro-nitrata na 1000°C, pokazuju idealno sferni oblik. Čestice zlata i srebra se uglavnom koriste u katalizi i dijagnostici. Za katalitičke

procesu oksidacije hlorovodonične kiseline u cilju proizvodnje hlora, koriste se čestice rutenijum (IV)-oksida proizvedene na titandioksidu. Za ovo je korišćena ultrazvučna piroliza u višestepenom pro-

cesu, razvijenom na Institutu za procesnu metalurgiju i recikliranje metala Tehničkog Univerziteta u Ahenu (slika 9).



Slika 9 - Sinteza RuO₂/TiO₂ u višestepenom ultrazvučnom raspršivanju [10]



Slika 10 - Idealne "core-shell" čestice rutenijum (IV)-oksida proizvedene na titan-dioksidu

Pošto je u jednostepenom procesu ultrazvučnog raspršivanja dobijana mešana struktura, za proizvodnju "core/shell" čestica razvijena je aparatura na slici 9. Korišćenjem generatora od 0.8 MHz u prvoj peći na 850°C su proizvedene čestice TiO₂, koje se kasnije u struji kiseonika uvode u drugi reaktor, gde se uvode aerosoli rutenijum hlorida, stvoreni ultrazvučnim generatorom od 2.5 MHz. U drugom reaktoru se proizvode čestice rutenijum (IV)-oksida proizvedene na titandioksidu. Idealna "core-shell" struktura je potvrđena na slici 10.

4. PRIMENA NANOČESTICA U MODERNOM ŽIVOTU

Nanočestice metala, oksida i kompozitnih prahova postaju sve više deo modernog života, i posebno u zaštiti životne sredine, zbog njihove velike specifične površine. Nanočestice metala imaju veliku primenu u zaštiti životne sredine. Nano železo se koristi za prečišćavanje otpadnih voda, a nano bakar ubija oko 650 bakterija, a nano srebro je dodatak u raznim majicama, gde sakuplja nečistoće i prljavštine. Otkriveno je da se nanočestice zlata koriste u borbi protiv raka, gde prvo otkrivaju ćelije obolele od raka, a potom ih uništavaju. U našim radovima je opisana sinteza nanočestica zlata, gde je potvrđeno da su ove čestice biokompatibilne u našem organizmu i nisu otrovne za ćelije [11, 12].

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu su prikazani najnoviji hidrometalurški procesi za preradu ruda i koncentrata ("Direkt Nickel Process" i "Meta Nickel"), kao i EURARE project za preradu silikatnih ruda u cilju proizvodnje elemenata retkih zemalja. Za preradu sekundarnih sirovina je izabran proces tretiranja olovnih pasti, razvijen od Kumara, koji je iskoristio kombinaciju rastvaranja na 60°C, i dalje razlaganje stvorenog olovo-citrata na temperaturama ispod 350°C. Za sintezu nanoprahova metala, oksida i kompozita je odabrana ultrazvučna piroliza, koja je jedan jednostavan proces sa puno mogućnosti. Dobijeni prahovi u raznim veličinama se koriste u

zaštiti životne sredine, medicini, katalizi i automobilske industriji.

6. LITERATURA

- [1] S.Stopic (2015) Synthesis of metallic nanosized particles by ultrasonic spray pyrolysis, Shaker Verlag GmbH, 120.
- [2] <http://www.metanikel.com.tr/en/gordes-nickel-mine>
- [3] <http://www.directnickel.com/>
- [4] X.Zhu, V. Kumar, et al. (2013) Preparation of lead carbonate from spent lead paste via chemical conversion, Hydrometallurgy, 134-135, 47-57.
- [5] S.Stopic, T.Träger, B.Friedrich (2015) Lead oxide battery grade synthesis via formation and decomposition of lead citrate, Proceeding of EMC Conference, Dueseldorf 14-17.June 2015, volume 1, p.389-399.
- [6] <http://www.eurare.eu/home.html>
- [7] P.Scrabalac, N.Suslick (2010) Application of ultrasound to the synthesis of nanostructured Materials, Advanced Materials, 22, 342-356
- [8] R.Dittrich, S.Stopic, B.Friedrich (2011) Mechanism of Nanogold Formation by ultrasonic Spray Pyrolysis, Proceeding of European Metallurgical Conference 2011, Duesseldorf, June 26-June 29, 2011, volume 3: Resources efficiency in the non-ferrous metals industry-optimization and improvement, p.1065-1076.
- [9] S.Stopić, B.Friedrich, P.Dvorak (2006) Synthesis of nanosized spherical silver powder by ultrasonic spray pyrolysis, Metall, 60 (6), 377-382.
- [10] S.Stopic, M.Schroeder, T.Weirich, B.Friedrich (2013) Synthesis of TiO₂ Core/RuO₂ Shell Particles using Multistep Ultrasonic Spray Pyrolysis, Materials Research Bulletin, 48(9), 3633-3635.
- [11] R.Rudolf, B.Friedrich, S.Stopic, I.Anzel, S.Tomic, M.Čolić (2012) Cytotoxicity of Gold Nanoparticles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis, Journal of Biomaterials Applications, 26 (5), 195-212.
- [12] J.Đokić, R.Rudolf, S.Tomić, S.Stopić, B.Friedrich, B.Budić, I.Anžel, M.Čolić (2012) Immunomodulatory properties of nanoparticles obtained by ultrasonic spray pyrolysis from gold scrap, Journal of Biomedical Nanotechnology, 8, 528-538.

ABSTRACT

ROLE OF HYDROMETALLURGY AND NANOTECHNOLOGY IN ENVIRONMENTAL PROTECTION

Hydrometallurgy, sometimes called leaching, includes the selective dissolution of metals from their ores, concentrates and waste materials. Metal winning requires an individually optimized process based on acceptable productivity as well as on high selectivity processing steps. The decision whether to use hydrometallurgy and pyrometallurgy depends on various concerns including an environmental impact and project costs. Hydrometallurgy offers a wide range of leaching alternatives allowing high, cleaner environment with highly effective and pollution control methodology. Compared to pyrometallurgical off gas volumes are significantly reduced, but waste water treatment becomes critical point. In this work some hydrometallurgical processes shall be described such as high pressure dissolution in an autoclave and an agitation leaching.

Nanotechnology belongs to the key innovative technology for powder production and mostly used in modern life. According to Environmental Protection Agency "Nanotechnology offers the possibility of changing the manufacturing process in two ways: 1) drastical reduction of waste products via controlled manufacturing process and 2) the use of nanomaterials as catalysts for greater efficiency in current manufacturing process by minimizing the use of toxic materials and the generation of undesirable by-products and effluents. Ultrasonic spray pyrolysis is a versatile method for the formation of nanosized particles of metals, oxides and composites. This work deals with nanoparticles of Ag, Cu and Cu and core-shell particles of RuO₂/TiO₂ formed by ultrasonic spray pyrolysis. Metallic nanoparticles have important role in modern life. Nanosilver is used as an antibacterial material in filters for air and water purification, also in t-shirts, as well as conductive nanoinks for printed circuits, sensors and catalysts.

Keywords: *Hydrometallurgy, metals, nanopowders, environmental protection.*

Scientific paper

Paper received: 14. 11. 2015.

Paper accepted: 10. 01. 2016.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal