

## VYUŽITIE MIKROVLNNEJ ENERGIE V HYDROMETALURGII NEŽELEZNÝCH KOVOV

*Havlík T., Popovičová M.*

*Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach, Slovensko, E-mail: tomhavlikhfno.v.tuke.sk*

## USE OF MICROWAVE ENERGY FOR NON-FERROUS HYDROMETALLURGY

*Havlík T., Popovičová M.*

*Department of Non-ferrous Metallurgy and Waste Treatment  
Faculty of Metallurgy, Technical University of Kosice, Slovakia,  
E-mail: tomhavlikhfno.v.tuke.sk*

### **Abstract**

The purpose of this paper is to provide useful details concerning the applications of microwaves to leaching of non-ferrous metals from their ores and concentrates. The action of the microwave radiation on chemical systems is still under debate. A part of experts think that the observed acceleration of the reaction rates could be due to the different mode of transferring heat to the reagents and solvent. Others suggest that absorption of microwave radiation has some specific nonthermal activating effect on the reagent molecules.

It was discussed that non-ferrous leaching experiments under microwave radiation are very hopeful also from economical point of view. That is why it is necessary continue to study this event for common leaching agent and non-ferrous raw materials in order to compare observed results with those obtained under traditional conditions.

The comparison of several chalcopyrite leaching experiments under comparable leaching variables with microwave leaching of the same chalcopyrite is given in the end of paper. The last one is most favourable.

**Keywords:** hydrometallurgy, microwave energy, mechanism, leaching, chalcopyrite,

### **Abstrakt**

Cieľom tohoto článku je priblížiť niektoré detaily aplikácie mikrovlnného žiarenia na lúhovanie neželezných kovov z ich rúd a koncentrátov. Účinok mikrovlnného žiarenia nie je doteraz úplne objasnený. Časť odborníkov sa domnieva, že na urýchlenie reakčnej rýchlosti môže mať vplyv režim prenosu tepla na reagenty a do roztoku. Iná časť sa domnieva, že absorpcia mikrovlnného žiarenia má nejaké špecifické netepelné vplyvy na molekuly reagentov.

Konštatovalo sa, že experimenty lúhovania neželezných kovov z ich surovín pomocou mikrovlnného žiarenia vykazujú veľmi nádejné výsledky a tieto sú priaznivé aj z ekonomického hľadiska. Z toho vyplýva odporúčanie systematicky pokračovať v štúdiu lúhovania neželezných kovov

v zvyčajných lúhovadlách a zo zvyčajných minerálov, rúd a koncentrátov za účelom porovnania získaných výsledkov s podobnými, získanými pri tradičnom ohreve.

V závere je uvedené porovnanie výsledkov lúhovania chalkopyritu rôznymi metódami za približne rovnakých premenných procesu s lúhovaním toho istého chalkopyritu v mikrovlnnom poli. Proces lúhovania v mikrovlnnom poli je najefektívnejší.

## 1. Teoretická časť

Mikrovlnná energia je neionizujúce elektromagnetické žiarenie v rozsahu frekvencií 300 MHz - 300 GHz. Od kovových povrchov sa mikrovlny odrážajú a na rozhraní dielektrických materiálov sa lámu. Tento typ energie je odvodený z elektrickej energie s účinnosťou prevodu približne 50 % pre 2450 MHz a 85 % pre 915 MHz. Keďže rozsah frekvencií a tiež použitie mikrovlnného žiarenia je veľmi široké ( od využitia v komunikačnej sfére až po ohrev ) na medzinárodnej úrovni sa dohodlo, že pre použitie v priemyselnej, vedeckej, medicínskej a inštrumentálnej sfére sa stanovili isté frekvencie, ako aj ich rozsah v jednotlivých zemepisných oblastiach [1]. Pre oblasť Slovenska, spolu s ďalšími východoeurópskymi krajinami bolo určené používanie frekvencií v rozsahu 2375 MHz s toleranciou  $\pm 50$  MHz. Pre domáce mikrovlnné zariadenia (mikrovlnné rúry) sa v širokom rozsahu však z uvedených dôvodov používa frekvencia 2450 MHz a pre priemyselné zariadenia frekvencia 915 MHz [2].

Mikrovlny spôsobujú pohyb molekúl iónových látok a / alebo rotáciu dipolárnych látok. Látka sa ohrieva vplyvom schopnosti látok premeniť absorbovanú elektromagnetickú energiu na teplo tak, že mikrovlnné pole núti dipóly rotovať a ióny migrovať, pričom tieto nestíhajú sledovať rýchle zmeny elektrického poľa. Mikrovlnný ohrev materiálu značne závisí od jeho rozptylového faktoru, ktorý reprezentuje pomer úbytku množstva vstupujúcej mikrovlnnej energie do materiálu a dielektrickej konštanty materiálu. Úbytok energie sa prejaví tak, že energia je v materiále rozptýlená ako teplo. Preto sa materiál s vysokým faktorom úbytku pomocou mikrovlnnej energie ľahko ohrieva [3].

Mikrovlny sa odrážajú od kovových povrchov a preto kovy neohrievajú. Kovy majú obecnú vysokú vodivosť a sú klasifikované ako vodiče a používajú sa pre mikrovlny ako vlnovody. Materiály pre mikrovlny transparentné sa klasifikujú ako izolanty a tieto sa používajú ako podložky alebo nosiče materiálov, určených na ohrev. Materiály, ktoré výborne absorbujú mikrovlnnú energiu sa ľahko ohrievajú a sú klasifikované ako dielektriká. Situáciu schématicky znázorňuje obr.1 [4]

Fig.1 Interaction of microwave with materials

Zdrojom žiarenia v mikrovlnnej rúre, bežne používanej v laboratórnej praxi, je magnetrón - oscilátor, ktorý premieňa vysokonapäťové pulzy do pulzov mikrovlnnej energie. Mikrovlny vstupujú vlnovodom do pracovného priestoru, pričom riadiaca jednotka reguluje automaticky prácu magnetrónu v polohách zapnuté / vypnuté, čo sa navonok prejaví hodnotami výkonu mikrovlnnej rúry. Typické výkony takéhoto zariadenia sa pohybujú v rozmedzí 50 - 1 000 W.

## 2. Aplikácia mikrovlnného žiarenia pri spracovaní surovín

V súčasnom období sa vo svete rozšírilo využitie mikrovlnnej energie v rôznych priemyselných odvetviach, najmä pre účely komunikácie a ohrevu. Mikrovlnný ohrev začal využívať hlavne potravinársky priemysel pri tepelnom spracovaní potravín. Neskôr sa začala mikrovlnná energia aplikovať aj v chemických procesoch, v úpravníctve, pri sušení dreva, pri spracovaní plastov a skla, vulkanizácii gumy, tavení kovov, pri spracovaní uhlia a keramických materiálov a podobne.

Z hľadiska úpravy a spracovania primárnych surovín neželezných kovov začali už v roku 1967 Ford a Pei [5] využívať mikrovlnnú energiu na ohrev priemyselne zaujímavých oxidov a sulfidov

kovov a zistili, že mnohé z nich možno v krátkom čase ohriať na vysokú teplotu. Ďalším zistením bolo, že sa látky tmavej farby ohrievajú omnoho rýchlejšie, ako látky svetlé. Mikrovlnnému ohrevu syntetických aj prírodných oxidov kovov sa postupne venovalo niekoľko autorov [6,7].

Zistilo sa, že správanie sa materiálov závisí od ich zloženia. Hlušínové minerály, ako kremeň a kalcit sa ohrievajú zle, pričom zlúčeniny kovov s obsahom Fe, Ni, Co, Cu a podobne sa ohrievajú dobre. Okrem sušenia je jedným z dôsledkom aplikácie mikrovln aj vznik tepelných pnutí a následných trhlin a prasklín počas ohrevu, čo výborne pomáha následnej dezintegrácii.

Aplikácia mikrovlnného žiarenia v rudnom úpravníctve môže mať za následok fázové premeny vplyvom termického efektu, alebo aj chemické reakcie oxidácie so vzdušným kyslíkom. Dochádza vlastne k oxidačnému, alebo v prípade zlúčenín železa, aj k magnetizačnému praženiu [8].

Využitie mikrovlnného žiarenia pre lúhovanie sa uberať viacerými cestami. Jednou zo sľubných metód získavania medi je sulfidizačný rozklad chalkopyritu podľa reakcie



ohrevom pri teplote 425°C. Vznikajúci kovelín pokrýva pyritové jadro a ľahko sa lúhuje roztokmi FeCl<sub>3</sub> alebo CuCl<sub>2</sub>. Účinnosť získania medi je nad 99 %. Sulfidizačný rozklad takto ponúka možnosť produkcie ľahko lúhovateľného materiálu s relatívne nízkymi energetickými požiadavkami, odhadovanými na 23 kWh/t chalkopyritu [9]. Keďže sa chalkopyrit v mikrovlnnom poli ľahko ohrieva, jeho sulfidizácia efektívne prebehne aj pri použití tohoto spôsobu. Z porovnania jednotkovej ceny takto získanej medi voči medi získanej bakteriálnym lúhovaním vyplýva, že cena medi získaná bakteriálnym lúhovaním je 13 - 33 krát vyššia, ako cena medi získaná lúhovaním v mikrovlnnom poli [9].

V práci [10] sa študovalo použitie mikrovln pre lúhovanie lateritických rúd obsahujúcich oxidy niklu, kobaltu a železa. Kovy z lateritov prešli do chloridovej formy mikrovlnným ohrevom v dusíkovej atmosfére tak, že sa mikrovlnnému žiareniu podrobila zmes rudy a chloridu amonného v teplotnom rozsahu 177°C - 312°C počas 4 - 5 minút. Potom nasledovalo lúhovanie vo vode pri teplote 80°C počas 30 minút. Výťažnosti niklu a kobaltu boli 70 % a 85 % a boli porovnateľné s výťažnosťami z praženia pri 300 °C v konvenčnej rotačnej peci počas 2 hodín.

Chungpeng a kol. získavali nikel [11] cestou suchej chloridizácie pentlanditového koncentráту s chloridom železitým mikrovlnným ohrevom v atmosfére chlóru počas 8 - 23 min, po čom nasledovalo lúhovanie vo vode počas 30 min. Maximálna výťažnosť niklu (~99%) sa získala zo vzorky ohrievanej počas 14 - 17 min.

Peng a Liu [12,13] aplikovali mikrovlnnú energiu v lúhovaní sfaleritu pomocou okysleného chloridu železitého, pričom študovali tieto premenné lúhovania: teplotu, veľkosť častíc a koncentráciu chloridu železitého. Výsledky ukázali, že rýchlosť lúhovania vzrastá s teplotou aj pri mikrovlnnom aj pri tradičnom ohreve. Pri mikrovlnnom ohreve bola výťažnosť zinku za podmienok použitia 1.0 M FeCl<sub>3</sub> v 0.1 M HCl počas doby 60 min mikrovlnného ohrevu 90 %. Pri podobných podmienkach konvenčného lúhovania sa dosiahla len 50 % výťažnosť zinku.

Antonucci a Correa [14] získavali meď z chalkopyritového koncentráту cestou sulfatačnej reakcie pomocou mikrovlnného ohrevu pastovitej zmesi koncentráту a kyseliny sírovej, po ktorom nasledovalo lúhovanie vo vode pri teplote 60°C a pH = 1.6 v laboratórnom aj poloprevádzkovom meradle. Dosiahli výťažnosť medi vyššia ako 96 %, pričom za výhodu možno považovať aj vznik elementárnej síry.

Weian [15] lúhoval medený sulfidický koncentrát s obsahom chalkopyritu a chalkozínu v okyslenom chloride železitom za pomoci mikrovln. Lúhovací rmut sa priamo ohrieval v mikrovlnnom poli. Dosiahla sa výťažnosť medi 99 % po 40 - 45 min mikrovlnného ohrevu. Na dosiahnutie rovnakej výťažnosti za pomoci konvenčného ohrevu bolo potrebných 120 minút. Podľa [15] mikrovlnné lúhovanie zabezpečí vyššiu rýchlosť lúhovania medi tým, že sa eliminuje brzdiaci vplyv elementárnej síry, vytvárané na lúhovacom povrchu častíc koncentráту počas lúhovacej reakcie.

### 3. Interakcia mikrovln s roztokmi

Lúhovacie roztoky v hydrometalurgii majú za úlohu vylúhovať z rúd a koncentrátov užitočnú zložku a previesť ju do roztoku. Ukazuje sa, že pôsobením mikrovln sa často proces lúhovania urýchľuje. Urýchlenie chemickej reakcie účinkom mikrovln závisí od dielektrických vlastností rozpúšťadla. Lúhovadlá, schopné priamo absorbovať mikrovlny urýchľujú reakčnú rýchlosť rozpustených reagentov. Ióny roztoku interagujú veľmi silne s mikrovlnným poľom a reagujúce systémy obsahujúce ionizované reagenty a produkty sa veľmi rýchle ohrejú, čo ďalej urýchľuje reakciu. Následkom toho sa môže stať, že reakcie, v ktorých vystupujú silné kyseliny alebo zásady alebo roztoky vysokej iónovej sily môžu veľmi búrlivo reagovať a byť potenciálne riskantné, hoci sa za normálnych okolností považujú len za mierne.

Často pozorovaný fenomén pri aplikácii mikrovln na chemické procesy je prehriatie roztoku. Za prítomnosti mikrovln sa rozpúšťadlá zvyčajne varia pri vyšších teplotách: rozdiel pre vodu je okolo 5°C a pre niektoré organické činidlá je rozdiel až 36°C [16]. Tieto rozdiely sa vysvetľujú rozdielnym režimom prívodu energie. Prenos tepla vedením z okolia, napr. z termostatu, do roztoku vnútri reaktoru ( tradičný ohrev ) je ovplyvnený nepresnosťami skleneného povrchu, ktorý aktivuje varenie. Po takomto nabudení roztoku sa roztok varí pri nižších teplotách a z tohoto pohľadu by teploty varu pre väčšinu roztokov tak, ako sú tabelované, mohli byť podhodnotené. Takáto aktivácia neprebíha pri interakcii s mikrovlnami, pretože žiarenie zasiahne objem roztoku priamo a prenos energie nie je sprostredkovaný povrchom nádoby [16].

Tento úkaz pravdepodobne zapríčiňuje vo väčšine prípadov vyššie pozorované rýchlosti lúhovania za použitia mikrovlnného žiarenia. Keďže vzrast teploty o každých 10°C zapríčiňuje približne dvojnásobný vzrast reakčnej rýchlosti [16], je vcelku pochopiteľné, ako sa chemická reakcia môže urýchliť za prítomnosti mikrovln.

Ak možno pozorovať prehriatie v otvorených nádobách, v uzatvorených nádobách môže tento fenomén viesť k vzrastu tlaku systému. Rýchly vzrast teploty pri použití mikrovln môže zapríčiniť rýchly a nekontrolovateľný vzrast vnútorného tlaku, čo môže byť nebezpečné pri používaní bežných laboratórnych zariadení. Z tohoto dôvodu sa odporúča experimentovať pri normálnych podmienkach tlaku v otvorených reaktoroch pri použití minimálnych množstiev lúhovadiel, alebo veľmi nízkych pomeroch kvapalnej ku pevnej fáze K:P resp. experimentovať so vsádzkou kašovitej konzistencie.

### 4. Niektoré problémy pri mikrovlnnom lúhovaní

Jedným z problémov aplikácie mikrovlnného lúhovania je meranie teploty, ktoré sa nemôže realizovať konvenčnými nástrojmi ( ortuťový teplomer alebo kovové termočlánky ) vzhľadom na interakciu meracích elementov s mikrovlnami. Teplotu možno merať tepelnými indikátormi alebo nepriamo tavením vhodných vzoriek.

Pomerne problematickým by mohlo byť aj miešanie roztokov. Pri použití mechanických miešadiel možno tieto vyrobiť zo skla, teflónu, alebo iných izolantov, ale je potrebné dávať pozor na únik mikrovln z pracovného priestoru okolo osky miešadla. Vo väčšine prípadov však nie je nevyhnutné homogenizovať roztok, pretože mikrovlny sa priamo dostávajú súmerne do celého objemu. Na druhej strane, lúhovací roztok sa rýchlo dostáva do varu a k premiešavaniu a teda aj homogenizácii rmutu dochádza intenzívnym varom.

### 5. Záver

Výhody využitia mikrovln v hydrometalurgických procesoch možno zhrnúť nasledovne:

- ohrev sa realizuje v celom objeme bezkontaktným spôsobom;
- veľmi vysoká rýchlosť ohrevu;

dobrá interakcia s izolantami a zlá interakcia s mnohými neželeznými kovmi alebo plynnými produktami;

reakcie môžu prebiehať tiež za sucha alebo hustej zmesi reagentu a lúhovadla;

vyššie dosahované výťažnosti kovov pri lúhovaní;

kratšie doby lúhovania pri porovnaní s konvenčným ohrevom za zrovnateľnej výťažnosti.

Okrem prehrievania roztoku a tým aj zvyšovaním teploty reakcií majú mikrovlny pravdepodobne aj iný, netepelný efekt v reakciách lúhovania. Tento nie je doteraz úplne vysvetlený, ale z hľadiska teórie procesu je potrebné mu venovať pozornosť. V každom prípade by lúhovanie za pomoci mikrovlnnej energie mohlo predstavovať významný posun v aplikácii hydrometalurgických procesov získavania neželezných kovov. Pri porovnaní doteraz publikovaných výsledkov lúhovania inými metódami, avšak za porovnateľných podmienok, pričom bol použitý ten istý koncentrát, sa ukázalo, že aplikácia mikrovlnného žiarenia dáva najlepšie výsledky tak, ako to zobrazuje obr.2. K porovnaniu s touto závislosťou boli použité výsledky prác [17 - 20].

Fig.2 A comparison of most effective chalcopyrite leaching curves by using of various leaching agents

## Pod'akovanie

Táto práca vznikla v rámci riešenia projektov Grantovej agentúry VEGA MŠ SR č. 1/6006/99 a č. 1/7462/20

## Literatúra

- [1] Cook N.P.: Microwave Principles and System, Prentice Hall, 1986
- [2] Haque K.E.: Microwave energy for mineral treatment processes - a brief review, International Journal of Mineral Processing, 57, 1999, 1-24
- [3] Toma Š.: Využitie mikrovlnného žiarenia v organickej syntéze, Chemické listy, 87, 1993, 627-644
- [4] Popovičová M.: Použitie mikrovlnného poľa pri kyslom oxidačnom lúhovaní chalkopyritu, Diplomová práca KNKaSO HF TU v Košiciach, Máj 2000
- [5] Ford J.D., Pei D.C.T.: High temperature chemical processing via microwave absorption, J. Microwave Power, 2, 2, 1967, 61-64
- [6] Chen T.T., Dutrizac J.E., Haque K.E., Wyslouzil W., Kashyap S.: The relative transparency of minerals to microwave radiation, Canadian Metallurgical Quarterly, 23, 1, 1984, 349 - 351
- [7] Walkiewicz J.W., Kazonich G., McGill S.L.: Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds, Mineral and Metallurgical Processing, 5, 1, 1988, 39 - 42
- [8] Florek I., Lovás M.: Uplatnenie mikrovln pri úprave úžitkových nerastov, Proc. Int. Conf. Environment and Mineral Processing, part. II: Mineral Processing, Ostrava, Fečko P. ed., 1994, 248-254
- [9] Bradshaw S., Beckmann A.: Microwave processing of chalcopyrite, Int. Conference on Microwave Chemistry, Prague, September 1998, OR 13
- [10] Kruesi W.H., Kruesi P.R.: Microwave in laterite processing, Proc. of CIM 25th Conf. of Metallurgists, Toronto, 1986
- [11] Chungpeng L., Yousheng X., Yixin H.: Application of microwave radiation to extractive metallurgy, Chin. J. Met. Sci. Technol, 6, 2, 1990, 121-124

- [12] Peng J., Liu C.: The kinetics of ferric chloride leaching of sphalerite in the microwave field, *Transc. of Nonferrous Metals Soc. of China*, 2, 1, 1992, 53-57
- [13] Peng J., Liu C.: Rate of temperature increase of PbS and PbO and their reaction kinetics, *J. of China Non-ferrous metals*, 2, 1, 1992, 46-49
- [14] Antonucci V., Correa C.: Sulphuric acid leaching of chalcopyrite concentrate assisted by application of microwave energy, *Proc. of the Copper 95 - Cobre 95, Int. Conf. vol. III, Santiago, Chile, 1995*
- [15] Weian D.: Leaching behaviour of complex sulphide concentrate with ferric chloride by microwave irradiation, *Rare Metals* 16, 2, 1997, 152 - 155
- [16] Fini A., Breccia A.: Chemistry by microwaves, *Pure and Applied Chemistry*, 71, 4, 1999, 573 - 579
- [17] Havlík T., Škrobán M., Petříčko F.: Lúhovanie chalkopyritu sulfátom železitým, *Acta Metallurgica Slovaca*, 2, 1996, 2, 133-142
- [18] Dvorščíková J., Šulek K., Gubric P., Laco T.: Lúhovanie chalkopyritu chloridom železitým a elementárna síra ako reakčný produkt tohto procesu, *Acta Metallurgica Slovaca*, 2, 1996, 2, 103-114
- [19] Šulek K., Havlík T.: Kyslé oxidačné lúhovanie chalkopyritu za pomoci vysokofrekvenčného indukčného ohrevu, *Acta Metallurgica Slovaca*, 4 1998, 1, 45- 54
- [20] Havlík T., Škrobán M.: Acid leaching of chalcopyrite in the presence of ozone, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 29, 2, 1990, 133-139