



Обзор за съвременните физико-химични методи за извличане в течна фаза на критични и стратегически метали - основни положения

Проф. д-р Маринела Панайотова
МГУ „Св. Иван Рилски“

Излужването е процес на избирателно извличане на един или няколко компонента от руда, руден концентрат или полупродукт във воден разтвор.

Избирателността се постига чрез съответния избор на реагенти и създаване на условия (концентрация на реагентите, температурата и др.), при които скоростта на излужване на компонентите се различава значително.

Излужването е хетерогенен процес, в който участват най-малко две фази - твърдо съединение и разтвор. При нееднородност на излужваното съединение, образуването на твърд продукт, участие в процеса на газообразен или твърд реагент броят на фазите може да бъде значително по-голям.

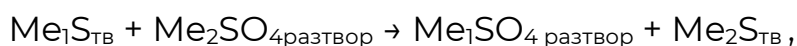
Излужването с химична реакция е най-разпространеният тип излужване, което се осъществява след предварителна подготовка или без нея; при излужването могат да протичат реакции между оксиди/сулфиди и киселини или основи, обменни или окислително-редукционни реакции.

Голямо значение за химичната селекция има селективността на излужващите реагенти. По-голяма селективност се постига чрез използването на смес от реагенти с различна агресивност спрямо минералите (но и спрямо оборудването), а също така използването на неводни разтвори на излужващите реагенти като среда за разтваряне на минералите, с оглед регулиране на агресивността на киселините и основите.

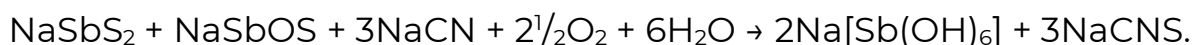


Механизмът на процесите разтваряне и излужване се определя от структурата и вида на разтворимия минерал, характера на химичните връзки в неговата кристална решетка, а също така и от целия комплекс от физико-химични свойства на разтворителя.

При разтваряне на базата на обменни реакции се образуват лесно разтворими съединения в резултат на взаимодействието на оксидите или солите на металите с киселини, основи или разтворими соли. Например, разтварянето на сулфидите в разтвори на киселини и соли:



Известни са също така и случаи, когато разтварянето на минералите е свързано с окисляването на катиона: при цианиране на златно-антимонови концентрати разтварянето на Sb_2S_3 в основен цианов разтвор протича с окисляването на антимона:



Скоростта на хетерогенните процеси като цяло се определя от скоростите на отделните стадии и тяхното съотношение. Когато някой от стадияте протича със скорост много по-малка от скоростта на останалите стадии, този стадий определя общата скорост на реакцията. В зависимост от това хетерогенният процес може да протича в кинетичната област на реагиране, когато скоростта на химичната реакция $v_{\text{хим}}$ е много по-малка от скоростта на дифузия $v_{\text{диф}}$ или в дифузионната област на реагиране, ако $v_{\text{хим}} \gg v_{\text{диф}}$.

Определящият признак за контролиране на процеса на излужване от външната дифузия е зависимостта на скоростта на излужване от скоростта на движение на течността спрямо повърхността на излужвания материал. В този случай кинетиката на процеса се определя от законите на дифузията. Преносът на



реагиращите вещества към повърхността, където се осъществява реакцията или на разтворимите продукти от повърхността, където е протекла реакцията към обема на излужващия реагент или на разтвора е обусловено от наличие на концентрационен градиент и се определя от законите на молекулната дифузия – първия и втория закон на Фик.

При стационарна дифузия непосредствено до междуфазовата граница се образува неподвижен слой с дебелина δ_1 (с големина от порядъка на няколко молекулни диаметъра). През този слой веществото се транспортира само благодарение на дифузията. Дебелината на слоя намалява при интензивно разбъркване, т.е при увеличаване на относителната скорост на движение на течността спрямо твърдото тяло.

Скоростта на стационарна дифузия в посока към течната фаза се дава с израза:

$$dC / d\tau = D \cdot S \cdot (C_s - C) / (V \cdot \delta_1) , \quad (1)$$

където: C и C_s – концентрацията на веществото съответно в течната фаза и на повърхността на твърдата фаза;

S – външната повърхност на твърдото тяло;

V – обема на реакционната система;

D – коефициент на дифузия – количеството вещество, преминало за единица време през единица площ, перпендикулярна на посоката на дифузионния поток, при градиент на концентрацията равен на единица (измерва се в “дължина²/време”), много слабо зависи от температурата.

Скоростта на реакцията, протичаща в дифузионната област се представя с израза:

$$V_D = dC / d\tau = k_D \cdot (C_s - C) , \quad (2)$$

където:



$$k_D = D \cdot S / (V \cdot \delta_1) \quad (3)$$

е скоростната константа на дифузия. Тя може да бъде определена чрез използване на интегралното уравнение на реакция от първи порядък:

$$k_D = (1 / \tau) \cdot \ln [C_s / (C_s - C)], \quad (4)$$

в което концентрацията се променя от 0 до C за време от 0 до τ .

Зависимост (3) показва факторите, които влияят върху скоростта на реакцията: обемът на системата, външната повърхност на твърдото тяло, разбъкването (чрез δ_1) и температурата - чрез D, както и разликата в концентрациите на излужваното вещество в твърдата и течната фаза.

Вторият закон на Фик описва скоростта, обусловена от дифузията, при промяна на концентрацията:

$$\partial C / \partial \tau = D (\partial^2 C / \partial x^2 + \partial^2 C / \partial y^2 + \partial^2 C / \partial z^2). \quad (5)$$

Ако градиентът на концентрацията съществува само по направлението на едната ос, зависимостта се опростява до:

$$\partial C / \partial \tau = D (\partial^2 C / \partial x^2). \quad (6)$$

Увеличаването на относителната скорост на течността води до намаляване на дебелината на ефективния дифузионен слой δ_1 и следователно към увеличаване на скоростта на излужване.

Най-често разпространеният метод за ускоряване на излужването, лимитирано от външната дифузия е интензивното размесване в реактори с бъркалки или пневматично разбъркване.

Обаче в апаратите от този тип увеличаването на



интензивността на размесване на суспензията само в ограничена степен води до ускоряване на излужването, тъй като с повишаване на турбулентността на суспензията твърдите частици в по-голяма степен се увличат от потока, скоростта на движение на течността относно повърхността на частиците не нараства и дебелината на дифузионния слой не се намалява. Значително снижаване на външното дифузионното съпротивление и интензификация на излужването може да се достигне при провеждане на процеса в псевдокипящ слой, осъществяван в колони с променливо сечение по височина. Интензивното размесване и идеалното обтичане на частиците от потока на разтвора води до рязко намаляване на външното дифузионното съпротивление. Съществено ускоряване на излужването се постига чрез монтиране на механичен вибратор в разтвора над слоя от рудния материал. Перспективно за интензифициране на излужването е използването на пулсационна апаратура и предаване на пулпа на гъвкави колебания в звуков и ултразвуков диапазон.

Скоростта на излужване, контролирана от вътрешната дифузия, зависи от дебелината и структурата (плътността) на формирувания твърд продукт или обвивката на остатъчния неизлужен инертен материал. Специфичната скорост на излужване се намалява във времето вследствие на увеличаване на дебелината на слоя от формирувания продукт и е пропорционална на квадратния корен на продължителността на процеса.

При протичане на процеса във вътрешно дифузионната област скоростта на излужване не зависи от скоростта на размесването и обикновено слабо зависи от температурата.

Признак за контролиране на процеса от химичното взаимодействие на повърхността на излужвания материал е силната зависимост на скоростта на излужване от температурата (активираща енергия от порядъка на 40 - 300 kJ/mol) и независимост от условията на размесване. Вследствие на това обикновеният път за интензификация на излужването, протичащо в



кинетичната област, се състои в провеждане на процеса при повишена температура.

Зависимостта на скоростната константа на химичните реакции от температурата се дава с уравнението на Арениус:

$$\ln k = - E_a / (R.T) + B \quad (7)$$

където: k - скоростна константа на реакцията;

E_a – активираща енергия на химичната реакция;

T – абсолютна температура;

R – универсалната газова константа,

B - константа, характерна за дадена реакция. (Съгласно закона за действие на масите, скоростта на реакцията е пропорционална на скоростната константа). За точно определена реакция е възможно обединяването на $- E_a / R$ в обща константа, характерна само за дадената реакция.

Зависимостта на коефициента на дифузия D от температурата T се дава с равенството:

$$\ln k = - E_{a, \text{диф}} / (R.T) + B' \quad (8)$$

където: $E_{a, \text{диф}}$ - активираща енергия на дифузионния процес;

B' - величина, зависеща от вискозитета на средата.

Установено е, че активиращата енергия на химичните реакции е много по-висока от тази на дифузионно-контролираните реакции.

Увеличаването на скоростта на излужване може да се постигне с повишаване на температурата на суспензията при обикновено налягане или ако се увеличи налягането (автоклавен процес). Излужването под налягане, позволява да се намали разходът на реагенти и времето на излужване, т. к. позволява процесът да се води при температури, по-високи от температурата на кипене на



водните разтвори и да се увеличи концентрацията на газообразни реагенти в разтвора. Това допълнително ускорява реакцията на излужване.

Друг път за интензифициране на процесите на излужване, контролирани от химични стадии, се състои в активиране на твърдата фаза (механично активиране, термохимично активиране). В редица случаи финото смилане се съпровожда с механохимична активация на минералите и ускорява тяхното разтваряне.

Заедно с повишаване на температурата и различните методи за активиране на минералите са възможни и някои други пътища за ускоряване на химичната реакция и разтварянето. Например, въвеждането на катализатори в течната фаза.

Селективното разтваряне се обуславя не само от термодинамични фактори, но и от кинетични предпоставки, т. е. от различия в скоростите на разтваряне или от недостатъчно време за излужване и достигане на равновесното състояние на системата.

При технологичното прилагане на излужването може да се отделят следните основни стадии (или операции):

1. Подготовка на рудния материал

Към тези операции се отнасят: а) механичната обработка на рудния материал (трошене, смилане) с цел да се разкрият ценните минерали и да се създаде по-голяма специфична повърхност на излужваната твърда фаза; б) промяната на химичния състав на изходния материал за превръщане на малко разтворимите съединения и минерали в разтворими. Такива операции се наричат разлагане или разкриване на рудния материал. Към тях се отнасят окислителното пържене на сулфидните суровини (превръшат се сулфидите в оксиди); сулфатизиращо или хлориращо пържене; редуциращо пържене, спичане със соли на алкални метали - сода, вар). При химичните подготвителни операции преобладават пирометалургичните процеси, но в някои случаи разлагането се



осъществява чрез хидрометалургични методи – например разлагането на шеелита (CaWO_4) със солна киселина и получаването на утайка от волфрамова киселина, която след това се разтваря в амонячна вода или основен разтвор.

2. Излужване

Извличане на метала от рудния материал (или продукта, получен в резултат на подготвителната операция) във воден разтвор.

3. Разделяне на твърда и течна фаза

Операция на съгъстяване, филтруване и промиване на твърдата фаза.

4. Подготовка на разтвора за отделяне от него на чисти съединения или метали

Този стадий включва: операция по почистването на разтворите от примеси с различни методи (утаяване на малко разтворими съединения, отделяне на примесите чрез йонообменни смоли, екстракция, сорбция); концентриране на разтворите чрез изпаряване, йонен обмен или екстракция с органичен разтворител.

5. Отделяне на чисти съединения или метали от разтвора.

Използват се кристализация или утаяване на малко разтворими съединения, редуциране с газообразни реагенти, цементация или електролиза. Разликата в свойствата на металите и вида на суровината определят разнообразието на методите, използвани за тяхното извличане от производствените разтвори. Познавайки общите закономерности и принципи може лесно да се приложи определена технологична схема за производството на определен вид метал.

Излужването, в зависимост от вида, зърнометрията и състава на излужвания материал, се реализира по различни методи - табл. 1.

Излужването в реактори се използва за окисни смесени руди, съдържащи над 0,5% разтворими в киселини минерали.



Допълнителните разходи за трошене, пресяване и други операции се компенсират от по-високото извличане за по-кратко време, минимални загуби на разтвор и високо съдържание на полезния компонент в тях.

Табл. 1. Методи за излужване и оборудване

Метод	Налягане kPa	Температура °C	Разбъркване	Размер на рудата	Време за излужване	Оборудване	Примери
Подземно излужване	Атмосферно	Стайна	Няма	Бучки	Години	Няма	Мед, уран,
Излужване на халда или купово	Атмосферно	Стайна	Няма	Бучки	Месеци	Няма	Мед, уран, злато,
Излужване чрез перколация	Атмосферно	Стайна	Няма	Пясъчен	Дни	Съдове с фалшиво дъно	Мед, уран, злато,
Излужване в реактори с разбъркване	Атмосферно	< 100	Механично, компресиран въздух	Фин	Часове	Пачука резервоари, Дор бъркачки, резервоари	Мед, злато, ZnO, фосфати
	1,000–1,200	110–200	Механично, пара под високо налягане, въртене	Фин	Часове	Автоклави	Боксит, никелов сулфид, шеелит

Апаратите, използвани за излужване, обезпечават контакта между разтвора и твърдия материал в течение на нужното време и при оптимални за излужването условия. В съответствие с това апаратът за излужване представлява съд с устройства за размесване и за натоварване и разтоварване на материала.

Най-разпространеният тип апарат за излужване - това е реактор с механична бъркалка и парна риза или змиевик за нагриване. Вместо механично размесване понякога се използва пневматично разбъркване. Все по-голямо разпространение получават високо производителните апарати за излужване в кипящ слой.

Изброените апарати за излужване не са сложни като



конструкция и са удобни за експлоатация. Обаче те работят при атмосферно налягане, което ограничава възможността за увеличаване на скоростта за излужване по пътя на повишаване на температурата или налягането на газообразния реагент. Затова в цветната металургия твърде широко приложение е получило излужването в херметични съдове – химически реактори или т. нар. автоклави.

Излужването в автоклави се използва се за извличане на полезния компонент от концентрати и вторични суровини. Необходимо е материалът да бъде смлян до едрина $-0,1\text{ mm}$. Може да се отделят две групи автоклавни процеси.

Първата група – това са процеси, подобни на разлагането на бокситите или на шеелитовите концентрати, в които не участват газообразни реагенти и предназначението на автоклава се състои в това, да обезпечи възможност за провеждане на излужването при температура над температурата на кипене на излужващия разтвор.

Предотвратява се и излитането на пари. Основните предимства при излужването при повишени температури са: ускоряване на процеса, обусловено от повишаване скоростта на химичната реакция и скоростта на дифузия за ендотермичните реакции; придвижване на равновесието в посока на намаляване необходимият излишък от реагенти.

Към втората група автоклавни процеси се отнасят процесите на излужване, протичащи с участието на газообразни реагенти (най-често въздух или кислород). В такива случаи осъществяването на процеса в автоклав позволява да се обезпечи по-висока концентрация на газа в разтвора. Когато процесът протича с участието на кислород като окислител, парциалното му налягане най-често контролира скоростта на излужването.

Двата вида процеси може да се ускорят при добавянето на катализиращи реагенти.



“Обзор за съвременните физико-химични методи за извличане в течна фаза на критични и стратегически метали

- основни положения” е разработен по

ННП „КРИТИЧНИ И СТРАТЕГИЧЕСКИ СУРОВИНИ ЗА ЗЕЛЕН ПРЕХОД И УСТОЙЧИВО РАЗВИТИЕ“, ОДОБРЕНА С РЕШЕНИЕ НА МС № 508/18.07.2024 Г. И ФИНАНСИРАНА ОТ МОН

РП.1.4. Ефективен добив и преработка на суровини в България и потенциал за по-попътно извличане на критични суровини.

Име и № на задача: Задача 1.4.3. Излужване под налягане на руди, концентрати и металургични отпадъци и последващо третиране на продукционните разтвори за извличане на критични метали

Ръководител: проф. д-р Маринела Панайотова