

# **Rola radiacyjnych i konwencjonalnych technik analitycznych w rozwoju procesów hydrometalurgicznych do odzysku metali krytycznych i strategicznych**

**Imię i nazwisko: MSc. Nelson Kiprono Rotich**

**Data: 09/09/2024**

## **STRESZCZENIE**

Celem tej rozprawy było wykorzystanie technik radiacyjnych i konwencjonalnych do analizy metali strategicznych i krytycznych w rudzie Ti, odpadach z przerobu rud Zn-Pb i Cu oraz opracowanie hydrometalurgicznych metod ekstrakcji metali z tych materiałów. Rozdział pierwszy przedstawia wprowadzenie, hipotezy i cele badawcze. W badaniach wykorzystano różnorodne metody analityczne, w tym przygotowanie radioznaczników wygenerowanych z badanych materiałów do badań ługowania oraz użycie zakupionego radioizotopu do badań ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Dodatkowo zbadano zastosowanie zarówno powszechnie stosowanych, jak i nowych ligandów w celu oceny efektywności odzysku wybranych metali. Metody ekstrakcyjne metali strategicznych i krytycznych uznawane są za jedne z kluczowych technologii dla rozwoju nowoczesnego przemysłu metalurgicznego. Praegląd literaturowy w rozdziale drugim dotyczy procesów hydrometalurgicznych. Zidentyfikowano szereg wyzwań badawczych związanych z ługowaniem i ekstrakcją metali ze złożonych matryc.

Wcześniejsze badania wykazały, że integracja różnych metod analitycznych może prowadzić do poprawy skuteczności procesów ekstrakcyjnych. W szczególności luki badawcze dotyczą stosowania metod radiacyjnych w celu zwiększenia efektywności ekstrakcji metali i ich odzysku. Ponadto, szereg ligandów nie zostały zbadanych pod kątem ich skuteczności w ekstrakcji różnych metali. Niniejsze badania zostały opracowane w celu wypełnienia tych luk poprzez wykorzystanie nowoczesnych technik radiacyjnych na potrzeby konwencjonalnych technik hydrometalurgicznych, w celu usprawnienia analizy elementarnej i efektywności ekstrakcji metali.

Rozdział trzeci przedstawia materiały i metody użyte w trakcie badań laboratoryjnych, ze szczegółowym przeglądem sprzętu, odczynników i technik analitycznych zastosowanych w procedurach eksperymentalnych.

Rozdział czwarty zawiera pełne wyniki analiz instrumentalnych rudy Ti oraz odpadów poprocesowych z przerobu rud Zn-Pb i Cu. Użyto następujących technik: TXRF, WDXRF, ICP-MS, przenośnego EDXRF, XRD i SEM, w celu określenia składu pierwiastkowego i strukturalny próbek. Następnie skupiono się na NAA z użyciem deuterowo-trytowego

generatora neutronów do badań offline ługowania  $^{56}\text{Mn}$ . Dodatkowo użyto również spektrometru NanoHunter II TXRF. Rozdział ten opisuje również ługowanie Zn z użyciem radioznacznika  $^{65}\text{Zn}$ , umożliwiającego śledzenie procesu w czasie rzeczywistym. Badania te zweryfikowano poprzez użycie techniki XRF na urządzeniach NanoHunter II TXRF i przenośny EDXRF. W rozdziale omówiono również analizy ICP-MS dotyczące ekstrakcji metali z dostępnych substratów przy użyciu ligandów takich jak Aliquat 336, D2EHPA, MS, TAOT, TEP i TBP. Następnie przedstawiono wyniki eksperymentów z radioznacznikiem  $^{181}\text{Hf}$  w systemie mieszalnik-rozdzielacz w celu śledzenia online ekstrakcji Hf z rudy Ti. Rozdział kończy się omówieniem wyników symulacji rozkładu czasu przebywania (RTD) w celu optymalizacji dynamiki przepływu faz, podkreślając jego znaczenie dla optymalizacji procesu hydrometalurgicznego.

Piąty i szósty rozdział pracy zawiera odpowiednio podsumowanie i wnioski. Przedstawiają one kluczowe spostrzeżenia z przeprowadzonych badań oraz potencjalne zastosowania uzyskanych wyników. Ostatnia część rozprawy zawiera bibliografię, załączniki z listą rysunków i tabel, oraz listę prac naukowych opublikowanych lub zgłoszonych do publikacji w trakcie studiów doktoranckich.

**Słowa kluczowe:** Metale krytyczne, metale strategiczne, ługowanie, ekstrakcja, radiacja, neutronowa analiza aktywacyjna, radioznacznik.

# **The Role of Radiation and Conventional Techniques in the Development of Hydrometallurgical Processes for the Recovery of the Critical and Strategic Metals**

**Name: MSc. Nelson Kiprono Rotich**

**Date: 09/09/2024**

## **ABSTRACT**

The aim of this dissertation was focused on utilizing radiation and conventional techniques to analyze strategic and critical metals in Ti ore, Zn-Pb, and Cu tailings while developing hydrometallurgical extraction methods for metals in such materials. Chapter One lays down the background, hypotheses, and objectives of the research. The study utilized a variety of analytical methods, including the preparation of radiotracers derived from the materials under investigation for leaching studies and an external radioisotope for solvent extraction studies. Additionally, it explored the application of both common and novel ligands to evaluate the recovery efficiency of the selected metals.

The extraction of strategic and critical metals has been acknowledged as crucial for the technology and development of various economies. The literature in Chapter two on hydrometallurgical processes identified several issues in the leaching and extraction of metals from complex matrices. Prior research demonstrated that the integration of various methods of analysis could improve the effectiveness of metal extraction procedures. However, there are research gaps exclusively in the use of radiation-based methods to enhance the metal extraction and recovery process. Also, various ligands have not been explored for their efficiency in extracting different metals. This study was therefore designed to fill these gaps by incorporating modern radiation-based techniques with conventional hydrometallurgical techniques with the view of enhancing the elemental analysis and efficiency of metal extraction.

Chapter Three presents the materials and methods used in the study, with a detailed overview of the equipment, reagents, and analytical techniques applied in the experimental procedures.

Chapter Four provides comprehensive results for the characterization analysis of metals from Cu tailings, Ti ore, and Zn-Pb tailings using advanced techniques, including TXRF, WDXRF, ICP-MS, handheld EDXRF, XRD, and SEM, to determine elemental compositions and structural changes of the samples. Thereafter, a major focus is placed on NAA via a deuterium-tritium neutron generator for offline studies of  $^{56}\text{Mn}$  leaching, with additional insights from the NanoHunter II TXRF spectrometer. Additionally, the section addresses Zn leaching analyzed through a novel  $^{65}\text{Zn}$  radiotracer, enabling real-time tracking of Zn dissolution, verified by NanoHunter II TXRF and handheld EDXRF. The chapter also discusses ICP-MS-based analysis for batch extractions of metals from Ti ore and Zn-Pb tailings using ligands such as Aliquat 336, D2EHPA, MS, TAOT, TEP, and TBP. Thereafter, the section presents the findings from  $^{181}\text{Hf}$  radiotracer experiments in a mixer-settler system for online tracking of the extraction of Hf from Ti ore. The chapter then concludes with discussions of the

outcomes of the residence time distribution (RTD) simulations for optimizing phase dynamics, underscoring its hydrometallurgical relevance.

The fifth and sixth chapters of this work contain the summary and conclusions, respectively. They present key insights from the research conducted and the potential applications of the findings from the study. The last section of this dissertation contains the bibliographies, appendices of the list of figures, tables, and the list of scientific works published or submitted for publication during the doctoral studies is provided.

**Keywords:** Critical metals, strategic metals, leaching, extraction, radiation, neutron activation analysis, and radiotracer.