

Tomasz CHMIELEWSKI \*

## **ŁUGOWANIE METALI Z RUD, KONCENTRATÓW, PÓLPRODUKTÓW I ODPADÓW**

Ługowanie jest procesem chemicznym, w którym metal przeprowadza się z fazy stałej do roztworu. Jest to podstawowa operacja jednostkowa we wszystkich technologiach hydrometalurgicznego odzysku metali z ich surowców. W pracy omówiono najczęściej stosowane metody ługowania, kryteria doboru czynników ługujących oraz dokonano analizy warunków ługowania dla poszczególnych surowców.

### **WPROWADZENIE**

Hydrometalurgia wraz z pirometalurgią stanowią dział metalurgii zwany metalurgią ekstrakcyjną. Wspólnym celem zarówno piro-, jak i hydrometalurgii jest odzyskanie metalicznych składników użytecznych z surowców mineralnych w celu otrzymania metali, stopów metalicznych lub związków metali. O ile w pirometalurgii procesy technologiczne zachodzą w piecach, w wysokich temperaturach ciekłego żużla, o tyle odzyskiwanie metali w procesach hydrometalurgicznych następuje w temperaturach zwykle nie przekraczających 100 °C i jest prowadzone głównie w roztworach wodnych, czasem z udziałem roztworów organicznych. Znaczna liczba operacji hydrometalurgicznych zachodzi w temperaturach do 100 °C. Temperatury niektórych z nich sięgają 250 °C, a ciśnienia 50 at. Procesy prowadzone są wtedy w reaktorach ciśnieniowych – autoklawach.

Hydrometalurgia, w odróżnieniu od pirometalurgii, obejmuje więc procesy, w których metale, sole metali lub inne ich związki są otrzymywane z rud, koncentratów, półproduktów lub odpadów, z zastosowaniem procesów chemicznych. Znacznie mniejsza, w porównaniu z hutniczymi, może być w procesach hydrometalurgicznych skala operacji oraz zużycie energii. Hydrometalurgia pozwala też na odzyskiwanie metali z surowców o znacznie niższej zawartości. Są to zasadnicze, pozytywne cechy odróżniające procesy hydro- od pirometalurgicznych (Łętowski 1975, Habashi 1993, Gupta 1990, Bautista et al. 1987). Nie oznacza to, że hydrometalurgia nie ma wad, które muszą być również brane pod uwagę przy doborze metod przeróbki surowców metali.

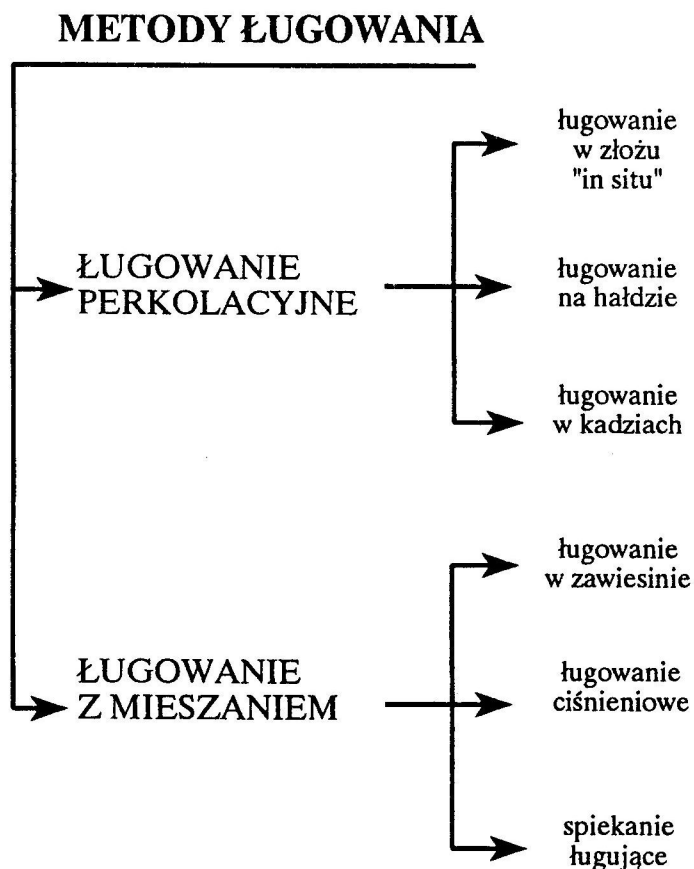
---

\* Zakład Hydrometalurgii, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław.

Operacje przeprowadzania metali z fazy stałej do roztworów nazywają się w hydrometalurgii ługowaniem. W niniejszej pracy omówiono niektóre aspekty procesów ługowania: ich rodzaje, główne parametry, zasady doboru czynnika ługującego, problemy z aparaturą, wpływ na środowisko i przykłady zastosowania.

### CZYNNIKI ŁUGUJĄCE

We wszystkich technologiach hydrometalurgicznych, po rozdrobnieniu surowca oraz jego wzbogaceniu, jeśli takie operacje są wymagane, stosuje się najpierw ługowanie, mające na celu przeprowadzenie składników użytecznych (metali) z fazy stałej do roztworu. Metody ługowania stosowane w hydrometalurgii przedstawiono schematycznie na rys. 1.



Rys. 1. Metody ługowania stosowane w technologiach hydrometalurgicznych  
Fig. 1. Methods of leaching applied in hydrometallurgy

Rodzaj użytego czynnika ługującego oraz sposób i parametry ługowania zależą od składu chemicznego, mineralogicznego i właściwości ługowanego materiału. Ogólne wymagania w stosunku do każdego czynnika ługującego są następujące:

1. Roztwieranie minerałów metalonośnych musi być na tyle szybkie, aby proces mógł być racjonalnie (zarówno technicznie, jak i ekonomicznie) stosowany w skali przemysłowej.

2. Czynnik ługujący musi być łatwo dostępny, dobrze rozpuszczalny w wodzie, tworzyć trwałe roztwory, być możliwie nietoksyczny i tani.

3. Czynnik ługujący musi być łatwy do regeneracji i zwracany do obiegu.

W tabeli 1 podano zestawienie najczęściej stosowanych czynników ługujących w hydrometalurgii oraz przykłady surowców, do których ługowania są one najczęściej używane.

## METODY ŁUGOWANIA

Wybór metody ługowania surowca zależy głównie od rodzaju, wielkości i składu złoża. Surowiec, który ma być poddawany procesowi ługowania, albo pozostaje w złożu na miejscu (złoża pozabilansowe, hałdy poeksploatacyjne, zwałowiska), albo jest po wydobyciu transportowany do miejsca ługowania. Do surowców ługowanych poza złożem należą: rudy ubogie, rudy do bezpośredniego ługowania, rudy bogate oraz koncentraty. Możliwość skutecznego odzyskiwania metali z rud ubogich, nie nadających się z powodów technologicznych lub ekonomicznych do wzbogacania i przerobu hutniczego, pozytywnie wyróżnia metody hydrometalurgiczne.

Rudy do bezpośredniego ługowania (boksyty, rudy złota, lateryty, rudy uranowe) wymagają jedynie odpowiedniego rozdrobnienia i nie są poddawane procesom wzbogacania. Rudy bogate (np. siarczkowe rudy miedzi, spiekana blenda cynkowa, koncentrat Fe–Ni w ciśnieniowym procesie Sheritt Gordon) są po wydobyciu poddawane wzbogacaniu, w celu uzyskania koncentratu do ługowania.

Metody ługowania można podzielić zgodnie ze schematem przedstawionym na rys.1. Podział ten wyróżnia metody perkolacyjne (nieruchome złożo surowca, laminarny przepływ roztworu ługującego) i metody z wymuszonym, turbulentnym mieszaniem (w reaktorach).

Do metod perkolacyjnych zalicza się:

**a) ługowanie w złożu** (ługowanie *in situ*, *solution mining*) stosuje się np. do ługowania w złożu ubogich lub pozabilansowych rud miedzi, złóż niewielkich, wyeksploatowanych, np. na zawał, oraz tam, gdzie eksploatacja górnicza nie jest możliwa; obejmuje ono znaczne masy surowca i niskie szybkości reakcji, użycie powietrza lub bakterii *Tiobacillus Ferrooxidans* do regeneracji czynnika ługującego,

**b) ługowanie na hałdach i zwałowiskach** (*heap leaching* – tlenki, *dump leaching* – siarczki) – stosuje się do wydobytych ubogich surowców lub odpadów, których przeróbka innymi metodami jest nieuzasadniona; nie jest wymagane znaczne rozdrob-

nienie (niskie koszty operacyjne) ani jednorodność pod względem składu i uziarnienia; czynnik ługujący, rozpylany na szczycie hałdy, przeprowadza do roztworu ługowane metale, które wydziela się najczęściej na drodze cementacji żelazem lub w procesie ekstrakcji i elektrolizy; używa się bakterii *Tiobacillus Ferrooxidans* do regeneracji czynnika ługującego,

Tabela 1. Najczęściej używane czynniki ługujące i przykłady ich zastosowania

| Typ czynnika ługującego | Rodzaj czynnika ługującego         | Zastosowanie                                                                            |
|-------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Kwasy                   | rozcieńczony $H_2SO_4$             | tlenki miedzi, tlenki cynku                                                             |
|                         | rozcieńczony $H_2SO_4$ + utleniacz | siarczki miedzi, cynku i niklu, tlenkowa ruda uranowa                                   |
|                         | stężony $H_2SO_4$                  | siarczkowe koncentraty miedzi, lateryty                                                 |
|                         | $HNO_3$                            | siarczki miedzi, niklu i molibdenu, złom Mo, koncentraty uranowe, tlenki cyrkonu        |
|                         | HCl                                | ilmenit, kamień niklowy, kasyteryt                                                      |
| Zasady                  | NaOH                               | boksyty                                                                                 |
|                         | $Na_2CO_3$                         | tlenki uranu, szelit                                                                    |
|                         | $NH_4OH$ + sole amonowe + tlen     | siarczki miedzi, siarczki niklu, zredukowane lateryty (Ni)                              |
| Sole                    | $Fe_2(SO_4)_3$ lub $FeCl_3$        | siarczkowe koncentraty metali nieżelaznych                                              |
|                         | $CuCl_2$                           | siarczkowe koncentraty metali nieżelaznych                                              |
|                         | KCN (NaCN) + powietrze             | rudy Au i Ag, odpady Cu                                                                 |
|                         | $FeSO_4$ + tlen                    | siarczek niklu                                                                          |
| Woda chlorowa           | woda chlorowa, podchloryny         | siarczkowe koncentraty Ni, Cu, Zn, Pb, Hg, Mo, zredukowane lateryty (Ni)                |
| Woda                    | woda                               | rozpuszczalne: siarczany, chlorki, molibdeniany, wanadany, wolframiany, nadreniany itp. |

**c) ługowanie w zbiornikach (kadziach)** z nieruchomym złożem (*vat leaching*); stacjonarne złożę surowca w specjalnych zbiornikach z perforowanym dnem ługowane jest przeciwwprądowo; stosowane najczęściej do bogatszych rud.

Metody z wymuszonym mieszaniem obejmują:

**a) ługowanie w zawieszinie** (otwarte lub zamknięte reaktory z mieszaniem mechanicznym lub pneumatycznym typu pachuca); stosowane do zmielonych surowców o niskiej przesączalności i znacznej zawartości składników użytecznych; polecane w szybkich procesach kontrolowanych transportem masy na granicy faza stała/roztwór, w których nieskuteczne są inne metody ługowania,

**b) ługowanie ciśnieniowe** (autoklawy z mieszaniem mechanicznym lub parowym); bez tlenu – dla procesów nie wymagających utleniaczy, których szybkość



znacznie rośnie w temperaturach powyżej 100 °C; w obecności tlenu pod ciśnieniem – gdy tlen jest konieczny jako czynnik ługujący lub regeneruje inny czynnik, np. Fe(II),

**c) spiekanie ługujące** (warniki, mieszarki, piece obrotowe) stosowane do surowców, których ługowanie innymi metodami nie jest możliwe; ulegających zestaleniu w pierwszym etapie ługowania; spiekanie prowadzi się w temperaturze ok. 200 °C, po czym produkt ługuje się wodą.

Tabela 2. Metody ługowania, parametry i urządzenia

| Metoda ługowania          | Ciśnienie, kPa | Temp., °C | Mieszanie                       | Rozdrobnienie | Czas ługowania | Urządzenia                             | Przykłady                                  |
|---------------------------|----------------|-----------|---------------------------------|---------------|----------------|----------------------------------------|--------------------------------------------|
| w złożu (in situ)         | normalne       | otoczenia | bez                             | bryły         | lata           | nie wymagane                           | miedź, uran                                |
| na hałdzie                | normalne       | otoczenia | bez                             | bryły         | miesiące       | nie wymagane                           | miedź, uran, złoto                         |
| w nieruchomym złożu       | normalne       | otoczenia | bez                             | piaski        | dni            | zbiorniki (kadzie) z perforowanym dnem | miedź, uran, złoto                         |
| w zawiesinie z mieszaniem | normalne       | <100      | mechaniczne, sprężone powietrze | drobne ziarna | godziny        | mieszalniki Dorr'a, ługowniki pachuca  | miedź, złoto, ZnO, fosfaty                 |
|                           | 1000–1200      | 110–200   | mechaniczne, parowe, obrotowe   | drobne ziarna | godziny        | autoklawy                              | boksyty, lateryty, siarczki niklu          |
| spiekanie                 | normalne       | ~200      | bez                             | drobne ziarna | godziny        | warniki, piece obrotowe, mieszarki     | szlamy anodowe, piaski monacytowe, ilmenit |

W tabeli 2 zestawiono przykłady zastosowania różnych metod ługowania wraz z najważniejszymi parametrami i wymaganymi urządzeniami. Do najbardziej rozpowszechnionych w skali przemysłowej należą metody ługowania w złożu i na hałdzie. Metody te, ze względu na niewielkie wymagania pod względem rozdrobnienia i składu surowca, parametrów oraz urządzeń, są najbardziej ekonomiczne. Ujemną cechą metod ługowania w złożu i na hałdzie jest niewielka szybkość reakcji oraz stosunkowo niski stopień odzysku metali. Metody z wymuszonym mieszaniem są wprawdzie stosowane głównie do surowców bogatszych, to jednak na największą skalę zostały zastosowane w procesach ługowania cyjankowego złota (CIP lub RIP). W tabeli 3 przedstawiono przykłady zastosowania takich metod ługowania.

Tabela 3. Przykłady przemysłowego zastosowania ługowania w złożu i na hałdzie

| Zakład                     | Typ ługowania        | Zawartość Cu, % | Obecność bakterii               | Roczna produkcja Cu t/rok |
|----------------------------|----------------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------|
| Duval, Copper Basin (USA)  | na hałdzie           | 0.31            | ?                               | 23000                     |
| Duval Esperanga Mine (USA) | na hałdzie           | 0.15–0.2        | <i>Tiobacillus Ferrooxidans</i> | 2500                      |
| Bluebird Mine, Miami (USA) | na hałdzie           | 0.5             | ?                               | 6800                      |
| Degtyarsky (Rosja)         | w złożu i na hałdzie | zmienna         | <i>Tiobacillus Ferrooxidans</i> | 900                       |
| Kosaka Mine (Japonia)      | w złożu              | 0.15–0.25       | <i>Tiobacillus Ferrooxidans</i> | 800                       |
| Canaeta (Meksyk)           | w złożu i na hałdzie | zmienna         | <i>Tiobacillus Ferrooxidans</i> | 9000                      |
| Rio Tonto (Hiszpania)      | na hałdzie           | zmienna         | <i>Tiobacillus Ferrooxidans</i> | 8000                      |
| Santa Domingo (Portugalia) | w złożu              | zmienna         | <i>Tiobacillus Ferrooxidans</i> | 670                       |

### Ługowanie roztworami $H_2SO_4$ lub $HCl$ w obecności tlenu lub żelaza(III)

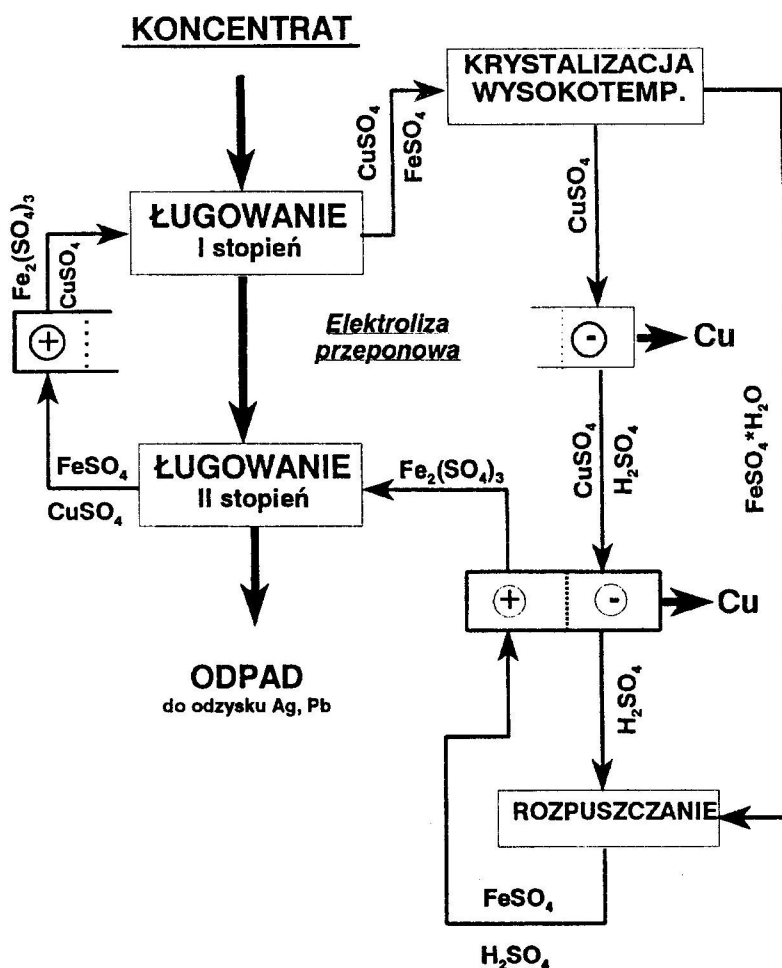
Kwaśne roztwory utleniaczy, głównie zawierające żelazo(III), są często stosowanym czynnikiem ługującym (Dutrizac 1974, Łętowski 1979). Roztwory soli żelaza należą do tanich i najbardziej skutecznych czynników ługujących, zwłaszcza siarczków miedzi, ze względu na ich wysoki potencjał redox, znaczną szybkość reakcji, łatwość regeneracji różnymi metodami oraz niską cenę. Cechą szczególnie wyróżniającą roztwory żelaza(III) jest właśnie łatwość ich regeneracji przy użyciu tlenu, mikroorganizmów lub na drodze elektrolizy przeponowej. Tlen pod ciśnieniem stanowi również skuteczny czynnik ługujący, metody stosujące tlen wymagają jednakże stosowania aparatury ciśnieniowej i temperatur przekraczających 100 °C (Chmielewski, Charewicz 1984, 1985).

Roztwory kwasu siarkowego zawierające  $Fe(III)$  jako czynnik ługujący zostały zaproponowane w tzw. „kwaśnej” metodzie Politechniki Wrocławskiej do hydrometalurgicznego odzysku miedzi i metali towarzyszących z polskich koncentratów siarczkowych otrzymywanych w KGHM „Polska Miedź” S.A. (Łętowski et al. 1975, 1976, 1978). Schemat tej technologii, uwzględniający zastosowanie elektrolizy przeponowej do jednoczesnego wydzielania miedzi katodowej i anodowej regeneracji  $Fe(II)$  do  $Fe(III)$  przedstawiono na rys. 2. Drugi wariant tej technologii oparty był na zastosowaniu procesów ciśnieniowych do rozdzielania, wydzielania miedzi i regeneracji  $Fe(II)$  do  $Fe(III)$ .

### Ługowanie ciśnieniowe

Ługowanie ciśnieniowe stosuje się albo wtedy, gdy jego szybkość wyraźnie rośnie z temperaturą bez obecności tlenu lub innego utleniacza (ługowanie boksytów w pro-

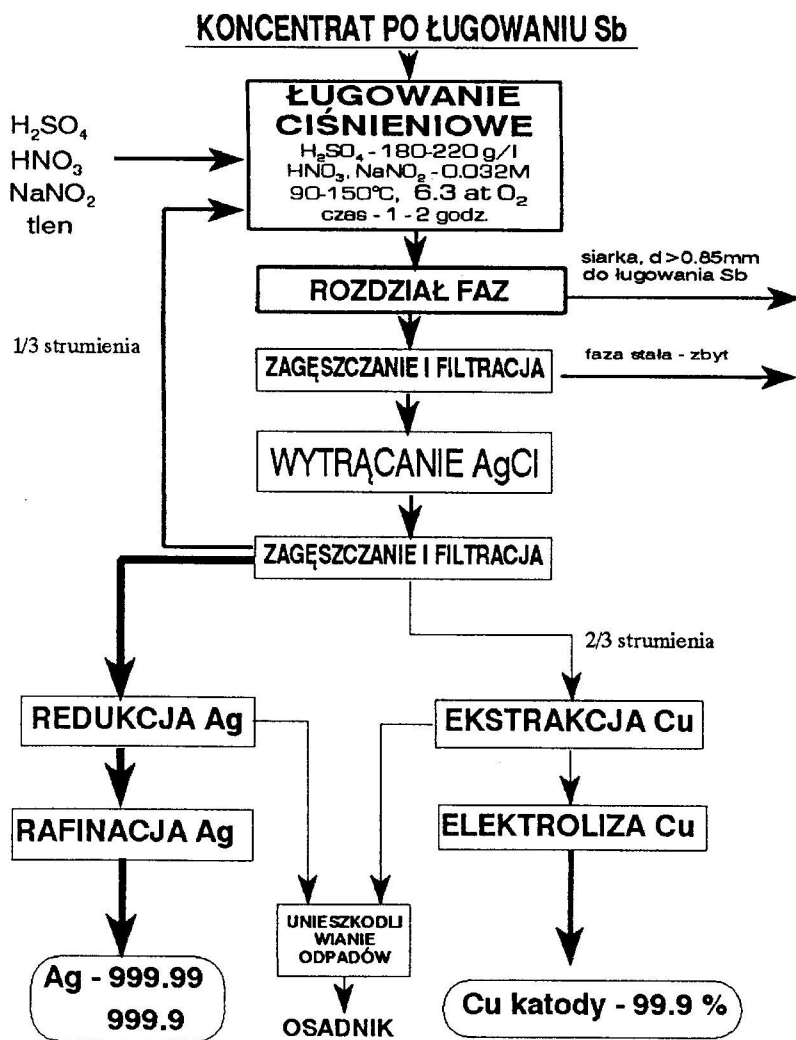
cesie Bayera, ługowanie chromitów) lub gdy tlen pod ciśnieniem stanowi czynnik ługujący względnie czynnik regenerujący, np. Fe(II) do Fe(III). Przykładem przemysłowego zastosowania ługowania ciśnieniowego jest ługowanie rud laterytowych (1,35% Ni, 0,15% Co, 47,5% Fe, 18%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) w Moa Bay na Kubie. Temperatura procesu ługowania utrzymywana jest w granicach 230–250 °C, ciśnienie 4,3 MPa, a stosowane pionowe autoklawy z mieszaniem parą mają pojemność ok. 75 m<sup>3</sup> każdy. Sherritt Gordon Mines stosuje procesy amoniakalne (80 °C,  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{O}_2$  pod ciśnieniem) do odzyskiwania niklu z koncentratów siarczkowych lub procesy kwaśne (110° C, rozcieńczony  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,4 MPa tlenu) do odzysku kobaltu.



Rys. 2. Schemat ideowy hydrometalurgicznej metody otrzymywania miedzi z koncentratu opracowanej w Politechnice Wrocławskiej

Fig. 2. Flow-sheet of hydrometallurgical process of production of copper from concentrate elaborated at the Technical University of Wrocław

Ługowanie ciśnieniowe wykorzystuje często znaczne różnice w rozpuszczalności soli różnych metali, objawiające się zwłaszcza w temperaturach powyżej 100 °C [1]. Różnice te pozwalają na rozdzielenie metali już na etapie ługowania (np.  $\text{CuSO}_4$  i  $\text{FeSO}_4$ ). W temperaturach podwyższonych występują też wyraźne różnice w hydroli-  
 zie jonów metali, dzięki czemu możliwe jest selektywne wytrącenie składników nie-  
 użytecznych już na etapie ługowania (np. żelaza(III) w formie getytu, jarosytu lub  
 hematytu).



Rys. 3. Schemat ideowy hydrometalurgicznej przeróbki koncentratu Cu/Ag według technologii Sunshine Mining Co

Fig. 3. Flow-sheet of hydrometallurgical processing of Cu/Ag concentrate according to the Sunshine Mining Co method

Najnowsze rozwiązania kwaśnego ługowania ciśnieniowego wykorzystują katalityczne własności azotynów dodawanych do zawiesiny podczas ługowania. Sunshine Mining Company (Anderson, Harrison 1990, 1993) stosuje ciśnieniowe ługowanie 20 ton dziennie koncentratu siarczkowego o składzie 18% Cu, 0,8% Sb, 20% Fe, 2,6% Pb, 2,4% As i 3,8% Ag w baterii autoklawów o pojemności 15 m<sup>3</sup> każdy. Czynnikiem ługującym jest roztwór H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (~200 g/dm<sup>3</sup>) z dodatkiem 0,032 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>+NaNO<sub>2</sub>. Proces prowadzony jest w temperaturze do 150 °C w czasie 1–2 godzin, a produktami metody są srebro, miedź i siarka elementarna. Na rysunku 3 zilustrowano przebieg najważniejszych operacji metody stosowanej przez SMC.

### Ługowanie chlorkowe

Obserwowane ostatnio znaczne zainteresanie metodami hydrometalurgicznymi opartymi na ługowaniu roztworami chlorkowymi (Dutrizac 1992; Limpo et al. 1992a, 1992b) wynika z niewątpliwych zalet tych roztworów. Należą do nich głównie:

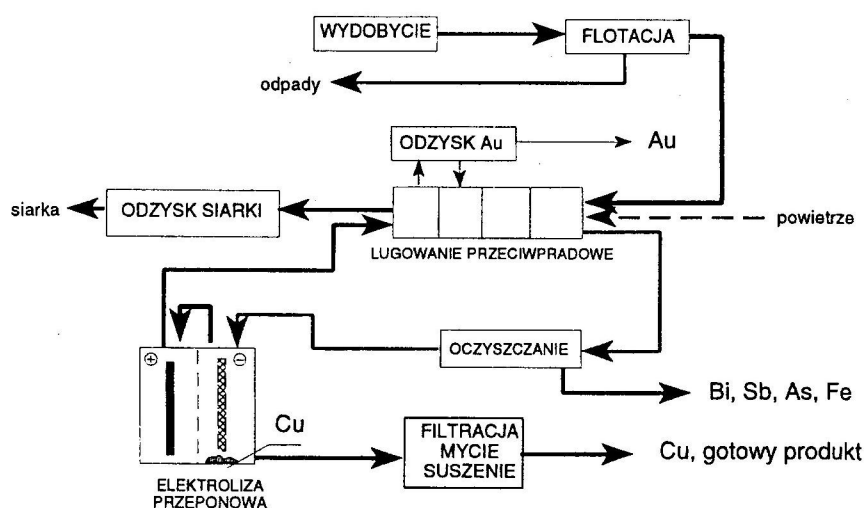
- większa rozpuszczalność chlorków w porównaniu np. z siarczanami, co pozwala operować bardziej stężonymi roztworami,
- możliwość łatwego usuwania żelaza(III) (w postaci getytu) z roztworów po ługowaniu,
- możliwość równoczesnego odzyskiwania metali towarzyszących: srebra, złota i ołowiu,
- znaczne obniżenie zużycia energii elektrycznej w procesie katodowego wydzielania miedzi z roztworów chlorkowych Cu(I).

Silnie korodujące działanie roztworów chlorkowych na aparaturę nie stanowi obecnie zagrożenia, bowiem dostęp do nowych tworzyw konstrukcyjnych, zarówno metalicznych (tytan, tantal), ceramicznych jak i tworzyw sztucznych, gwarantuje ograniczenie tego zagrożenia do minimum.

Do bardziej znanych hydrometalurgicznych technologii chlorkowych należą procesy CLEAR (Copper Leaching, Electrolysis and Regeneration)(Atwood 1974) oraz CYMET (Kruesi et al. 1973). Proces CLEAR stosuje roztwory zawierające chlorki: sodu, żelaza(III) i miedzi(II). Czynnikiem ługującym są jony Fe(III) i Cu(II). Wydzielanie miedzi z roztworu po ługowaniu (ponad 90 g Cu/dm<sup>3</sup>) prowadzi się podczas elektrolizy przeponowej z jednoczesną regeneracją Cu(I) do Cu(II) na anodzie. Żelazo jest utleniane za pomocą tlenu i wytrącane z obiegów ługowania. W procesie Cymet czynnikiem ługującym jest chlorek żelaza(III), który po ługowaniu jest regenerowany elektrolitycznie w elektrolizerach przeponowych, gdzie zachodzi równoczesne wydzielanie miedzi na katodzie.

Australijska firma Intec opracowała nowoczesną i uniwersalną metodę hydrometalurgicznego odzyskiwania miedzi, srebra, złota a także ołowiu i cynku opartą na chlorkowym ługowaniu stężonymi (~280 g/dm<sup>3</sup>) roztworami NaCl w obecności NaBr (Everett, Moyes 1992, Van Os 1993). W metodzie tej ługowanie ubogich koncentratów miedziowych (także zanieczyszczonych i nie nadających się do procesu hutniczego), prowadzi się w temperaturze 80–85 °C pod ciśnieniem normalnym a końcowymi

produktami są czysta miedź elektrolityczna w formie granulek (99,99% Cu) i elementarna siarka. Na rysunku 4 przedstawiono schemat metody chlorkowej Intec.



Rys 4. Schemat ideowy technologii Intec odzyskiwania miedzi i metali towarzyszących z koncentratów z zastosowaniem roztworów chlorkowych

Fig. 4. Flow-sheet of hydrometallurgical method Intec for recovery of copper and base and precious metals from concentrates using chloride solutions

Proces ługowania jest prowadzony wielostopniowo i przeciwpładowo w obecności powietrza, w celu wytrącenia żelaza w postaci getytu –  $\text{FeOOH}$ . Podczas ługowania zachodzi skuteczne rozpuszczanie miedzi, srebra i złota, a także innych metali towarzyszących (Pb, Zn, Sb). Roztwory po ługowaniu są oczyszczane i kierowane do przestrzeni katodowej elektrolizera przepłownego, gdzie zachodzi wytrącanie miedzi w formie granulek a następnie w przestrzeni anodowej następuje regeneracja czynnika ługującego. Zużycie energii elektrycznej jest w tym procesie o połowę niższe w porównaniu z odpowiednimi metodami stosującymi roztwory siarczanowe. Zaskakująco niskie są koszty inwestycyjne, które dla skali 200 tys. ton koncentratu rocznie zostały określone na połowę kosztów inwestycyjnych dla metody hutniczej w tej skali.

### Ługowanie amoniakalne

Ługowanie amoniakalne jest skutecznym sposobem odzyskiwania metali tworzących trwałe kompleksy amoniakalne (Cu, Ni, Co, Zn, Ag). Proces ten jest selektywny – nie powoduje bowiem przechodzenia do roztworu takich metali, jak żelazo i ołów, oraz składników płonnych, towarzyszących surowcom. Ługowanie amoniakalne może być stosowane zarówno do surowców tlenkowych (bez obecności tlenu), jak i siarczkowych (w obecności tlenu pod ciśnieniem). Sheritt Gordon Mines Ltd. (Kanada), Western Mining Corporation (Australia) i Impala Platinum Ltd. (RPA) stosują na

skalę przemysłową amoniakalne ługowanie koncentratów niklowo-kobaltowych w obecności tlenu i siarczanu amonowego. Proces prowadzony jest w temperaturze ok. 85 °C i pod ciśnieniem powietrza ok. 10 at w poziomych, wielokomorowych autoklawach.

Najnowszym przykładem przemysłowego zastosowania ługowania amoniakalnego do przeróbki chalcogenowych koncentratów miedziowych jest metoda Escondida, w której ma miejsce częściowe wylugowanie miedzi z koncentratu (proces prowadzony jest pod ciśnieniem atmosferycznym), ekstrakcja i reekstrakcja do roztworu kwaśnego oraz elektroliza bardzo czystej miedzi. Częściowo wylugowany koncentrat jest kierowany do wzbogacania flotacyjnego i dalej przerabiany metodą hutniczą.

### **Ługowanie alkaliczne**

Roztwory amoniaku z dodatkiem soli amonowych, wodorotlenku sodu, węglanu amonu są najbardziej znanymi przykładami alkalicznych czynników ługujących. Roztwory tych substancji są szczególnie przydatne w ługowaniu tych surowców, które, oprócz składników użytecznych, zawierają minerały zużywające kwasy. Roztwory amoniakalne są najczęściej stosowane do ługowania miedzi i niklu z rud utlenionych.

Najbardziej znanym przykładem przemysłowego zastosowania wodorotlenku sodowego jest nie utleniające ługowanie boksytów w metodzie Bayera. Roztwory wodorotlenku lub węglanu sodu stosuje się ponadto do ługowania takich metali, jak wanad, wolfram i molibden. Metale przechodzą w tych procesach do roztworu w formie rozpuszczalnych wanadanów, wolframianów i molibdenianów. Roztwory węglanów są też stosowane do ługowania rud uranowych.

### **Ługowanie cyjankowe**

Ługowanie cyjankowe zostało rozpowszechnione w odniesieniu do metali szlachetnych, zwłaszcza złota i srebra (Łętowski 1975, Habashi 1993, Gupta 1990, Fleming 1992, Nicol et al. 1987). Silne własności kompleksujące jonów cyjankowych (Puddephatt 1978, Hedley 1968) oraz możliwość selektywnej sorpcji kompleksów metali na węglu aktywnym (Adams, Fleming 1989) lub żywicach jonowymiennych (Fleming 1990) zdecydowały o bardzo dużym rozpowszechnieniu tego czynnika w skali przemysłowej, zwłaszcza w odniesieniu do surowców ubogich, w tym odpadów flotacyjnych.

Cyjanki są bardzo tanim czynnikiem ługującym i umożliwiają szybkie ługowanie w roztworach rozeńczonech, w temperaturach otoczenia, często bez obecności utleniaczy. Opracowanie nowoczesnych metod regeneracji oraz unieszkodliwiania cyjanów (Devuyst et al. 1991; Robbins 1994; Smith, Mudder 1995; Botz et al. 1995) stało się przyczyną kolejnej, po zastosowaniu selektywnej sorpcji na węglu i żywicach, „rewolucji” obserwowanej od kilku lat w technologiach cyjankowych. Obecnie stosowane metody odzysku lub unieszkodliwiania cyjanów gwarantują pełne bezpieczeństwo w stosowaniu metod cyjankowych, o czym świadczy ich systematyczny rozwój i skala zastosowań przemysłowych.

## Regeneracja czynnika trawiącego

Roztwory ługujące w procesach hydrometalurgicznego odzyskiwania metali z ich surowców siarczkowych muszą zawierać utleniacze (Fe(III), Cu(II), tlen), których obecność zapewnia utlenienie siarki siarczkowej. Istnieje więc konieczność regeneracji i zawracania tych czynników do obiegu ługowania. Możliwość łatwej i skutecznej regeneracji czynnika trawiącego jest jednym z podstawowych kryteriów przydatności określonej metody hydrometalurgicznej. W ocenie przydatności muszą być brane pod uwagę zarówno czynniki techniczne, jak i ekonomiczne. Metoda regeneracji czynnika trawiącego zależy od sposobu ługowania, rodzaju roztworów, ich stężenia oraz wymaganej szybkości procesu. Wyróżnia się następujące metody regeneracji:

- utlenianie Fe(II) do Fe(III) tlenem lub powietrzem; w przypadku kwaśnego ługowania w reaktorach z mieszaniem, szybką regenerację Fe(III) prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem tlenu w autoklawach (Chmielewski, Charewicz 1984); w ługowaniu na hałdzie regeneracja Fe(III) jest wolniejsza i odbywa się również w obecności tlenu z powietrza,

- utlenianie Fe(II) do Fe(III) w przestrzeni anodowej elektrolizera przeponowego; ten sposób regeneracji proponowano w kwaśnej metodzie Politechniki Wrocławskiej (Łętowski et al. 1978) oraz w metodzie chlorkowej Intec,

- utlenianie Fe(II) w obecności bakterii *Tiobacillus Ferrooxidans* (Debus 1990), stosowane najczęściej w procesach ługowania w złożu lub na hałdach i wyrobiskach.

Inne metody regeneracji są stosowane w przypadku ługowania roztworami amoniaku i cyjanków. W metodach amoniakalnych istnieje możliwość odzyskiwania amoniaku na drodze odpędzania w podwyższonej temperaturze i następnie sorpcji w wodzie. W ługowaniu cyjankowym odzyskiwanie cyjanków odbywa się albo na drodze zakwaszenia roztworu, odpędzenia cyjanowodoru i jego sorpcji w hermetycznej aparaturze w roztworze alkalicznym do KCN, NaCN czy Ca(CN)<sub>2</sub>, albo na drodze elektrolitycznej w specjalnych elektrolizerach przeponowych.

## Rozdział faz po ługowaniu

Rozdział wylugowanej fazy stałej od roztworu stanowi jeden z ważniejszych problemów w hydrometalurgii. Najczęściej stosowane metody rozdziału faz:

**Wielostopniowa filtracja z przeciwnądyfuzją odmywaniem osadu.** Zaletą filtracji jest duża wydajność, możliwość zastosowania do zawiesin o znacznym zagęszczeniu fazy stałej oraz minimalna ilość roztworu pozostającego w odfiltrowanej zawieszynie, a zawierającego rozpuszczalne składniki. Ta metoda rozdziału faz nie wymaga też znacznych objętości roztworów do przemywania; nie powoduje więc niekorzystnego dla procesu rozcieńczania roztworów.

**Przeciwnądyfuzja z myciem (repulpacja).** Dekantacja jest metodą polecaną do rozdziału faz zawiesin o niewielkim zagęszczeniu, zwłaszcza gdy ziarna rudy ulegają szybkiemu osadzaniu lub łatwej flokulacji w wyniku dodawania odpowiednich odczynników (flokulantów). Dekantacja jest prowadzona w zagęszczaczach



i prowadzi zazwyczaj do otrzymania klarownego roztworu i zawiesiny o znacznym zagęszczeniu, która może być następnie kierowana np. do procesu filtracji. Dekantacja może być też skuteczną metodą odmywania fazy stałej od roztworu zawierającego odzyskiwane składniki i jest często stosowana w połączeniu z filtracją.

Oddzielenie stałej pozostałości po ługowaniu w reaktorze z mieszaniem jest znacznie trudniejsze w porównaniu z oddzielaniem roztworu po ługowaniu metodami perkolacyjnymi, gdzie separacja faz zachodzi samoczynnie w wyniku swobodnego przepływu roztworu przez warstwę ługowanego surowca. Metody perkolacyjne mają jednak ograniczone zastosowanie, dlatego filtracja staje się najbardziej uniwersalną metodą rozdziału faz.

Głównymi czynnikami decydującymi o wyborze metody rozdziału faz po ługowaniu są:

- skala operacji,
- zawartość składników użytecznych w fazie stałej,
- filtrowalność lub zdolność do sedymentacji ługowanej zawiesiny,
- masa fazy stałej przeznaczona do operacji rozdziału faz,
- koszt i dostępność urządzeń,
- umiejętności i wiedza na temat samego procesu.

## PODSUMOWANIE

Z dotychczasowych badań z zakresu stosowania metod ługowania do odzysku metali z ich surowców wynika, że metody te okazały się skuteczne i zostały zastosowane w skali przemysłowej. Bezdyskusyjne okazało się zastosowanie ługowania, zwłaszcza w odniesieniu do rud pozabilansowych na hałdach i zwałowiskach lub odpadów, gdzie metody hutnicze są ekonomicznie bądź technicznie nieuzasadnione. Oznacza to, że hydrometalurgia nie jest w tych przypadkach konkurencyjna dla metod hutniczych. Jest ich ważnym uzupełnieniem. Rola tych metod jest bowiem doskonale widoczna tam, gdzie racjonalne podejście do problemu odzyskiwania metali stworzyło właściwe i nie kwestionowane miejsce dla hydrometalurgii.

Czy zatem metody ługowania mogą odegrać istotną rolę również w polskim przemyśle metalurgicznym? Odpowiedź jest oczywista, jeśli uwzględnić perspektywę systematycznego wyczerpywania się złóż bogatych, niekorzystne zmiany składu surowców zmuszające do poszukiwania nowych metod wydzielania metali, czy wreszcie konieczność utylizacji półproduktów i odpadów powstających w istniejących ciągach technologicznych. W niedalekiej przyszłości zadaniem dla hydrometalurgii stanie się odzyskiwanie miedzi i metali towarzyszących z rud łupkowych, których skład i właściwości odpowiadają typowym surowcom hydrometalurgicznym. Pozabilansowe złoża rud miedzi oraz wyrobiska górnicze to również możliwość zastosowania ługowania in situ jako jedynej możliwości odzyskiwania metali.

Jako technologie komplementarne do istniejących technologii hutniczych metody hydrometalurgiczne znajdują swoje miejsce np. do wydzielania arsenu, antymonu i

innych toksycznych metali z obiegów technologicznych KGHM. Ługowanie i hydrometalurgiczne metody przeróbki stanowią ponadto obiecujące rozwiązanie dla przetwarzania tych półproduktów i odpadów, których składowanie związane jest ze znacznymi kosztami i stwarza zagrożenie ekologiczne.

## LITERATURA

- ŁĘTOWSKI F. (1975), *Podstawy hydrometalurgii*, Warszawa, WNT.
- HABASHI F. (1993) *A textbook of hydrometallurgy*, Metall. Extract. Quebec, Enr.
- GUPTA C.K., MUKHERJEE T.K. (1990), *Hydrometallurgy in extraction processes*, Vol. I and II, CRC Press.
- BAUTISTA R.G., WESELY R.J., WARREN G.W. (Editors) (1987), *Hydrometallurgical reactor design and kinetics*, The Metallurgical Society, Inc.
- DUTRIZAC J.E., MACDONALD R.J.C. (1974), *Ferric ion as a leaching medium*, Min. Sci. Engng., 6(2), 59–100.
- ŁĘTOWSKI F. (1979), *Hydrometalurgia krajowych surowców miedzi*, Prace Nauk. Inst. Chemii Nieorg. i Metal. Pierw. Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Seria Monografie, 36(12).
- CHMIELEWSKI T., CHAREWICZ W. (1984), *Pressure leaching of copper sulphide concentrate with simultaneous regeneration of leaching agent*, Hydrometallurgy, 13, 63.
- CHMIELEWSKI T., CHAREWICZ W. (1985), *Ługowanie ciśnieniowe miedzi z ubożego koncentratu miedziowego*, Rudy i Metale, R30(4), 134.
- ŁĘTOWSKI F., MICHALAK S., KOŁEK A., KOŁODZIEJ B., CHMIELEWSKI T., *Sposób otrzymywania miedzi z siarczkowych koncentratów na drodze hydrometalurgicznej*, Patent PL Nr 91919 (1976).
- ŁĘTOWSKI F., KOŁODZIEJ B., ADAMSKI Z. (1978), CZERNECKI M., JĘDRZAK A., *New hydrometallurgical processing of copper concentrates using ferric sulphate*, Hydrometallurgy, 4, 169.
- ŁĘTOWSKI F., et al. (1975), *Zastosowanie metod hydrometalurgicznych do wydzielania miedzi, srebra i innych metali z koncentratów flotacyjnych*, Metal. Pierw. Rzadkich Nr 66, Politechnika Wrocławska.
- ANDERSON C.G., HARRISON K.D. (1990), *Optimization of nitric-sulfuric acid pressure leaching of silver from refractory sulfide concentrates*, Proc. 14th Int. Precious Metals Conf. and Exhibition, San Diego USA, June 1990.
- ANDERSON C.G., HARRISON K.D. (1993), *Process integration of sodium nitrite oxidation and fine grinding in refractory precious metal concentrate pressure leaching*, Proc. Annual 17th Int. Precious Metals Inst. Conf, June 1993, (Mishra R., Ed.) IPMI Publications, Alletown.
- DUTRIZAC J.E. (1992), *The leaching of sulphide minerals in chloride media*, Hydrometallurgy, 29, 1–45.
- LIMPO J.L., et al. (1992), *The CENIM-LNETI process: a new process for the hydrometallurgical treatment of complex sulphides in ammonium chloride solutions*, Hydrometallurgy 28, 149–161 (a).
- LIMPO J.L., et al. (1992), *Reactions during the oxygen leaching of metallic sulphides in the CENIM-LNETI process*, Hydrometallurgy 28, 163–178 (b).
- ATWOOD G.E., CURTISE C.H. (1974), *Hydrometallurgical process for production of copper*, US Patent No. 3,785,944, January 15, 1974.
- KRUESI R., ALLEN E.S., LAKE J.I. (1973, June), *Cymet process – hydrometallurgical conversion of base metal sulphides to pure metals*, CIM Bull., 81.
- EVERETT P.K., MOYES A.J. (1992), *The Intec copper process*, Extract. Metall. of Gold and Base Metals, 26–28 Oct., s.287–292.
- VAN OS J. (1993, April), *Australian hydrometallurgical process moves forward*, Minerals Gazette, 13.
- FLEMING C.A. (1992), *Hydrometallurgy of precious metals recovery*, Hydrometallurgy 30, 127–162.

- NICOL M.J., FLEMING C.A., PAUL R.L. (1987), *The chemistry of the extraction of gold*, in: Stanley G.G., Editor, *The extractive metallurgy of gold in South Africa*, South. Afr. Inst. Min. Metall., Ser. Monogr., M7, pp. 831–906.
- PUDDEPHATT R.J. (1978), *The chemistry of gold*, Amsterdam, Elsevier.
- HEDLEY N., TABACHNIK H. (1968, December), *Chemistry of cyanidation*, American Cyanamid Comp., No.23.
- ADAMS M.D., FLEMING C.A. (1989), *The mechanism of adsorption of auricyanide onto activated carbon*, Metall. Trans. B., 20B, 315–325.
- FLEMING C.A. (1990), *Resin-in-Pulp as an alternative process for gold recovery from cyanide leach slurries*, Proc. 23th Canadian Mineral Processors Conf., Ottawa, Jan. 1990, s.19–22.
- DEVUYST E.A., et al. (1991), *Inco's cyanide removal technology working well*, Mining Engineering, February 1991.
- ROBBINS G.H. (1994), *Historical development of the Inco SO<sub>2</sub>/air cyanide destruction process*, Presented at CIM-AGM, May 3, 1994, Toronto Canada.
- SMITH A, MUDDER T. (1995, June), *Cyanide – dispelling the myths*, Min. Environm. Management, 3(2), 4–16.
- BOTZ M.M. et al. (1995, June), *Cyanide – recovery & destruction*, Eng. & Mining Journal, 196(5), 44–47).
- CHMIELEWSKI T., CHAREWICZ W. (1984), *The oxidation of Fe(II) in aqueous sulphuric acid under oxygen pressure*, Hydrometallurgy, 12, 21–30.
- DEBUS K., H. (1990), *Mining with microbes*, Technology Review, 93(6), 52–57.

**Chmielewski T.**, Leaching of metals from ores, concentrates, by-products and waste materials, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 217–231 (Polish text)

Leaching is a principal hydrometallurgical operation involving chemical reactions and processes leading to transfer of metals from a solid phase to a solution. It is a primary unit operation in every hydrometallurgical operation leading to the recovery of metals from raw materials. Leaching appears to be a particularly effective for ores whose size of deposit, mineralogical and chemical composition, and concentration of metals make the application of the conventional mining-processing-pyrometallurgy approach inefficient. Unique properties of some deposits, particularly low concentration of valuable metals (gold ores, copper schist ore) make leaching the only technically and economically effective method of recovery of metals. Numerous by-products, metal containing solid, and liquid wastes generated during the operations in base metals metallurgy encourages application of hydrometallurgy as either a better or complementary technique. The most frequently used methods and systems of leaching, criteria of appropriate selection of leaching agents for particular raw materials as well as analysis of leaching conditions for individual metal-bearing materials were discussed in the paper.