

Franciszek Łętowski

Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii

Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

HYDROMETALURGICZNE METODY PRZERÓBK RUD I KONCENTRATÓW MIEDZI

W referacie omówiono główne metody ługowania ubogich rud i koncentratów miedzi oraz przedstawiono najważniejsze dane o ciśnieniowej redukcji miedzi z roztworów. Opisano niektóre hydrometalurgiczne technologie przeróbki rud i koncentratów miedzi.

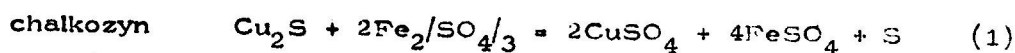
1. ŁUGOWANIE UBOGICH RUD MIEDZI

Ługowanie kwaśne

Kwas siarkowy jest najchętniej wykorzystywanym odczynnikiem do ługowania ubogich rud miedzi mimo, że jego zastosowanie ogranicza się do rud o niewielkiej zawartości dolomitów; obecność węglanów wapnia i magnez powoduje bezpowrotne straty odczynnika ługującego w reakcjach zobojętniania. Z drugiej strony zdolność kwasu siarkowego do rozpuszczania nie tylko różnych minerałów miedzi, lecz także związków innych metali i złoże powoduje, że ujemny wpływ fizycznej i chemicznej niejednorodności rudy na efekt ługowania jest drugorzędny. Ruda nie musi być doskonale rozdrobniona, a ługowanie można prowadzić w warunkach niemal prymitywnych, a więc w skruszonym złożu, w starych nieczynnych kopalniach eksploatowanych "na zawal" czy na hałdach.

Rozcieńczony kwas siarkowy jest wystarczająco skutecznym rozpuszczalnikiem w stosunku do rud tlenkowych, jednakże równoczesne wyługowanie minerałów siarczkowych wymaga dostarczenia silniejszego utleniacza niż tlen z powietrza. Rolę tę w roztworach kwasu siarkowego spełnia siarczan żelazowy, którego źródłem może być samo złoże jeżeli występują w nim rozpuszczalne w danych warunkach minerały żelaza. W odpowiednich warunkach klimatycznych, a szczegó-

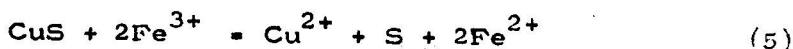
nie w temperaturach wyższych od 25°C w ługowaniu uczestniczą bakterie, aktywne w zakresie pH 2,6 - 3,6 [1,2]. W warunkach bez-tlenowych rozpuszczają się w kwasie siarkowym tlenkowe, węglano-we, siarczanowe i krzemianowe minerały miedzi. Z tlenków miedzi jedynie rozpuszczanie kuprytu Cu_2O wymaga warunków utleniających, a w obecności soli żelazowych rozpuszczają się także minerały siar-czkowe:



i znacznie trudniej chalkopiryt [3/

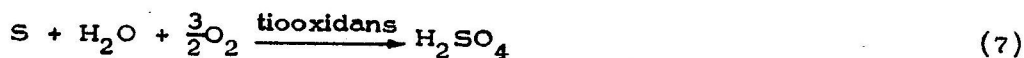
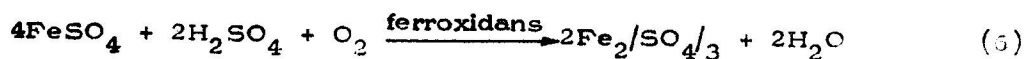


Reakcja [1/ przebiega dwustopniowo/4/

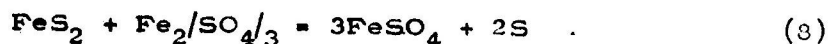


Kinetykę rozpuszczania w siarczanie żelazowym chalkozynu i kowelinu badała Mulak [5, 6/], natomiast chalkopiryty Dutrizac, McDo-nald i Ingraham [3/]. Jedynie rozpuszczanie chalkozynu hamowane jest w obszarze dyfuzyjnym.

Rola bakterii thiobacillus-ferrooxidans i ferrobacillus-ferrooxidans omawiana w wielu publikacjach [7-12/ sprowadza się w zasadzie do regeneracji siarczanu żelazowego oraz thiobacillus-tiooxidans i thio-bacillus-ferrooxidans do produkowania kwasu siarkowego z wydziela-nej w czasie ługowania siarki:



Zródłem jonów Fe^{2+} może być także zawarty w rudzie piryt, który rozpuszcza się w reakcji:



Dalsza przeróbka kwaśnych ługów potrawiennych opiera się głównie na cementacji miedzi żelazem [1/]. Badania nad szybkością cementacji na wirującym dysku prowadzili Nadkarni, Wadsworth i inni [13, 14/], Strickland i Lawson [15/ oraz Episkoposjon i Kakowski [16,

17/. Zbadano wpływ stężenia miedzi, pH, warunków utleniających. Energia aktywacji wynosi 5 kcal/mol, a reakcja cementacji hamowana jest w zakresie dyfuzyjnym /13/.

Nowsze rozwiązania stosowane jeszcze w małej skali polegają na ekstrakcji odczynnikami organicznymi typu LIX, reekstrakcji czystego siarczanu miedziowego do fazy wodnej i elektrolizie lub ciśnieniowej redukcji wodorem /18/.

Ługowanie amoniakalne

Roztwory amoniaku i siarczanu lub węglanu amonowego są znacznie rzadziej wykorzystywane do ługowania niewzbogaconych w procesach flotacji rud miedzi /1/. Stosuje się je do ługowania rud tlenkowych z małą domieszką siarczków, w których znaczna zawartość dolomitowego złoża dyskwalifikuje zastosowanie kwasu siarkowego i soli żelazowych. Rola soli amonowych sprowadza się do cofania hydrolizy roztworu i zapobiega wytrącaniu jej stałych produktów - zasadowych soli Cu/II/ i wodorotlenku Cu/OH/_2 .

W ostatnich latach wszczęto prace nad wyhodowaniem takich odmian bakterii, które byłyby aktywne także w środowisku obojętnym lub słabo zasadowym. Poszukiwania te doprowadziły do wyodrębnienia przez Maylinga bakterii *thiobacillus-thiopharus* /19/, zwanych także bakteriami γ , które utleniając siarkę siarczkową w zakresie pH od 7 do 9,5 współdziałały w amoniakalnym ługowaniu rud siarczkowych.

Ograniczenie i trudności w amoniakalnym ługowaniu ubogich rud i odpadów wynikają z następujących powodów:

- nierozpuszczalne węglanowe złoża oraz tworzące się na powierzchni ziaren materiału rudnego warstewki tlenków żelaza, glinu i innych metali znacznie utrudniają warunki dyfuzji tak miedzi z fazy stałej do roztworu jak i odczynnika ługującego z roztworu do powierzchni rozpuszczanego minerału. W tej sytuacji dla osiągnięcia pożądanej szybkości ługowania, materiał rudny musi być znacznie rozdrobniony (poniżej 0,05 mm), a ługowanie winno przebiegać w warunkach intensywnego mieszania. Wyklucza to prowadzenie ługowań w warunkach prymitywnych, dostatecznie skutecznych w ługowaniach kwaśnych.
- jednoczesne wyługowanie zawartych w rudzie siarczkowych minera-

łów miedzi, przebiega w temperaturze otoczenia znacznie wolniej niż minerałów tlenkowych i wymaga dobrego napowietrzenia pulpy reakcyjnej lub zastosowania tlenu.

- trudności pogłębia fakt, lotności amoniaku, jego toksyczności i wybuchowości, przy pewnych stosunkach tlenu do amoniaku. Dodać warto, że cena amoniaku jest kilkakrotnie wyższa od ceny kwasu siarkowego.

Mimo, że istnieje możliwość elektrolitycznego wydzielenia miedzi z roztworów amoniakalnych, w praktyce przemysłowej stosuje się wytrącanie tlenku CuO na drodze termicznego rozkładu roztworu z jednoczesnym odpędzeniem gazowego NH_3 i CO_2 /1/.

Z nowoczesnych rozwiązań w grę wchodzi ekstrakcja miedzi odczynnikami organicznymi typu LIX /20/ następnie reekstrakcja do fazy wodnej zawierającej kwas siarkowy i elektroliza. W tym wypadku warunki ekstrakcji miedzi (współczynniki podziału) z roztworów amoniakalnych są znacznie mniej korzystne niż z roztworów kwaśnych /21/.

Redukcja amoniakalnych roztworów pod ciśnieniem wodoru jest jak dotychczas stosowana w przypadku roztworów bardziej stężonych, uzyskiwanych z ługowania złomu miedziowego lub z surowców bogatszych /22/.

Ługowanie cyjankami

W ostatnich latach opracowano sposoby odzysku miedzi z ubogich rud siarczkowych i z odpadów flotacyjnych na drodze ługowania cyjankami, a opisy metod dostępne są w literaturze /23, 24/. Rozpuszczanie siarczków miedzi w cyjankach przebiega w warunkach beztlenowych, np:



Możliwe jest także ługowanie w warunkach utleniających, ale nie obserwuje się korzystnego wpływu tlenu na szybkość ługowania. Prawdopodobnie tlen zużywany jest głównie na utlenianie jonów siarczkowych do siarki elementarnej



Kinetykę i mechanizm rozpuszczania Cu_2S w cyjankach badał Kakowski i Inni /25/. Najłatwiej rozpuszcza się w cyjankach Cu_2S , trudniej CuS i Cu_5FeS_4 , a najtrudniej CuFeS_2 /23/.

Ługowanie odczynnikami organicznymi

Odczynnikiem organicznym zaproponowanym do wyługowania miedzi z węglanowo-krzemianowych rud, w których miedź występuje głównie jako krzemian miedziowy - CuSiO_4 (chryzokola), jest sól sodowa kwasu etylenodwuaminocząterooctowego Na_3EDTA . EDTA tworzy z miedzią trwałe kompleksy chelatowe. Bauer i Lindstrom [26] uzyskali dobre wyniki ługowania do 60°C , już przy nieznacznym nadmiarze czynnika kompleksującego w stosunku do miedzi i w dość szerokim zakresie pH od 7,5 do 10,5. Stopień wyługowania miedzi po 4 godz. wynosi 86%, po 48 godzinach wzrasta do 99%. Miedź może być z roztworu EDTA wydzielana elektrolitycznie lub też może być wytrącana w postaci proszku pod ciśnieniem wodoru 20 do 40 atm w temperaturach 120 do 150°C . Roztwór EDTA, po zubożeniu, zwracany jest do ługowania.

Ługowanie grzybami

Wenberg i inni [27] podają o wyhodowaniu grzybów (pleśnie typu *aspergillus* i *penicillium*) nazwanych WPF-57 (White Pine Fungi), które rozkładają siarczki miedzi w środowisku słabo kwaśnym lub obojętnym. Hodowla i utrzymywanie przy życiu tych organizmów wymaga dostarczenia organicznych pożywek - sacharydów i aminokwasów, z których pleśnie czerpią węgiel i azot. Badania nad zastosowaniem do ługowania hałd materiału rudnego, prowadzone są w naturalnych warunkach, jednakże informacje o wynikach są dość skąpe.

2. ŁUGOWANIE SIARCZKOWYCH KONCENTRATÓW MIEDZI

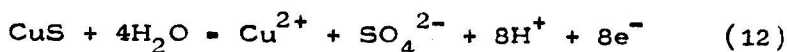
W odróżnieniu od ubogich rud miedzi i odpadów, ługowanych możliwie w prosty sposób, rozcieńczonymi roztworami niedrogich odczynników kwaśnych, zasadowych czy kompleksujących, koncentraty ługuje się roztworami stężonymi o znacznie wyższej skuteczności działania, preferując często podwyższone temperatury i ciśnienia.

Ługowanie kwaśne

Reakcje rozpuszczania minerałów siarczkowych bez jednoczesnego utleniania siarki nie są poza rozpuszczaniem w cyjankach praktycznie wykorzystywane. Siarczki utleniają się do siarki elementarnej w środowisku kwaśnym np.



a do siarczanów w środowisku kwaśnym i zasadowym



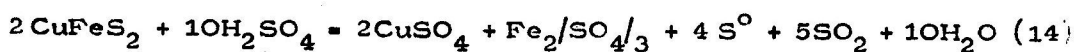
W miarę wzrostu temperatury bardziej uprzywilejowana staje się reakcja [12] (rys. 1a) [28]. Najłatwiej rozpuszczalnym siarczkiem jest chalkozyn - Cu_2S , następnie bornit - Cu_5FeS_4 i kowelin - CuS , a najtrudniej chalkopiryt - CuFeS_2 .

Wykorzystanie kwasu siarkowego jako czynnika trawiącego związane jest z prowadzeniem procesów ługowania w temperaturach 105-120°C i w obecności czynników utleniających, zwykle zwiększonego ciśnienia powietrza lub samego tlenu. Studia nad kinetyką i mechanizmem kwaśnego ciśnieniowego ługowania siarczków miedzi prowadzili m.in. Warren [29], Pawlek i współpracownicy [30], Dobrochotow [31], Czugajew [32].

Stężony kwas siarkowy w temperaturach około 200°C rozkłada siarczki z wydzieleniem siarki

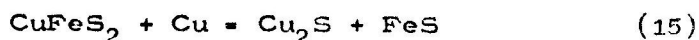


Proces można prowadzić także z wykorzystaniem utleniających własności stężonego H_2SO_4 [33]. Wydzielający się SO_2 ułatwia wtedy oddestylowanie siarki. Np. rozkład chalkopiryty w temperaturze 200°C może przebiegać wg reakcji

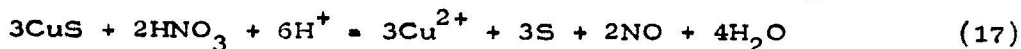
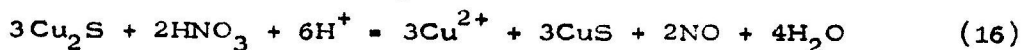


Powstający w tej reakcji siarczan żelazowy uczestniczy następnie w ługowaniu wg reakcji [3].

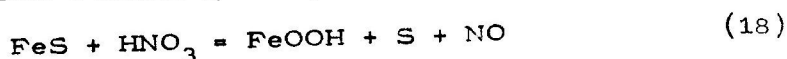
Do odzysku miedzi pozostającej w żużlu (np. z pieca zawieszynowego) Bjorling i Kolta [43] zaproponowali ługowanie kwasem azotowym. W pierwszym etapie żużel praży się w temperaturze 500-700°C w celu rozłożenia chalkopiryty w reakcji z miedzią



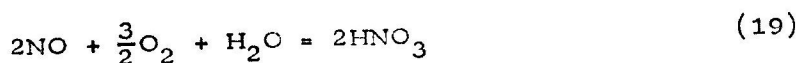
a w drugim rozdrobnioną fazą stałą poddaje się ługowaniu kwasem azotowym pod zwiększonym ciśnieniem w temperaturze około 110°C. Reakcja rozpuszczania Cu_2S przebiega prawdopodobnie dwustopniowo



choć nie wykluczone jest utlenienie siarki "siarczkowej" do siarczanów. Stężenie kwasu azotowego nie musi być zbyt wysokie, tym bardziej, że w rozcieńczonym kwasie następuje hydrolityczny rozkład FeS do tlenku FeOOH i żelazo pozostaje w fazie stałej

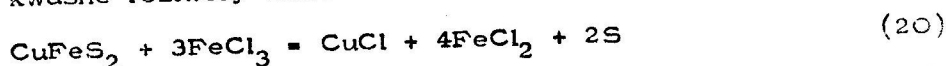


Kwas azotowy może być regenerowany już w warunkach ługowania utleniającego



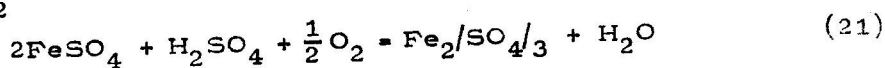
Z uwagi na swe katalityczne własności, kwas azotowy może stanowić dodatek do innego głównego czynnika ługującego (np. do kwasu siarkowego).

Dużą skutecznością ługowania koncentratów w temperaturach niższych od 100°C charakteryzują się stężone, kwaśne roztwory siarczanu żelazowego [35] (por. reakcje [9] - [11]), a jeszcze większą kwaśne roztwory chlorku żelazowego



dzięki dodatkowemu kompleksowaniu jonów miedzi jednowartościowej [36, 37].

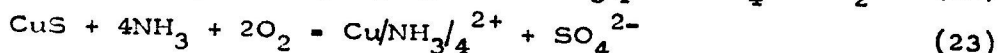
Cechą wyróżniającą sole żelazowe spośród wielu innych odczynników ługujących jest łatwość ich regeneracji na drodze utlenienia w środowisku kwaśnym w temperaturze 80-120°C i pod ciśnieniem p_{O_2} około 10 atm.



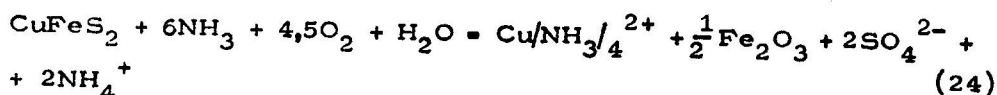
Utlenianie Fe/II/ do Fe/III/ można realizować elektrolitycznie, natomiast utlenianie bakteryjne nie spełnia tu swojej roli głównie z powodu toksyczności stężonych roztworów, w których bakterie giną.

Ługowanie amoniakalne

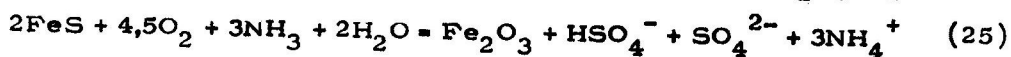
Ługowanie siarczków miedzi, roztworami amoniaku i soli amonowych opiera się na dużej trwałości powstających amminokompleksów $\text{Cu}/\text{NH}_3/4^{2+}$. Rozpuszczanie siarczków przebiega w warunkach utleniających pod ciśnieniem parcjalnym tlenu od 1 do 20 atm i w temperaturach od 80 do 130°C [38-41], np:



Rozpuszczanie chalkopirytu przebiega najwolniej przy czym pojawiająca się w czasie ługowania warstewka $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ utrudnia dyfuzję reagentów do granicy faz minerał-roztwór

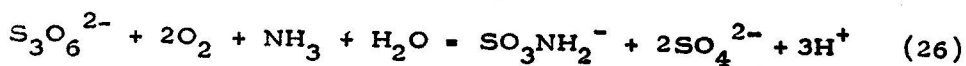
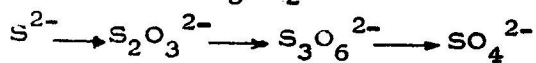


Obecne w rudach inne siarczki żelaza także nie ulegają rozpuszczeniu lecz utleniają się do wodorotlenku żelazowego $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ np.



Badania nad szybkością amoniakalnego ciśnieniowego ługowania prowadzili m.in. Forward, Pearce, Warner, i Mackiw /38, 39/ oraz Nabojczenko i Smirnow /40/. Amoniakalne ługowanie kontrolowane jest w obszarze dyfuzyjnym, na co wskazuje niewielki wpływ temperatury oraz znaczna zależność od mieszania i ciśnienia tlenu.

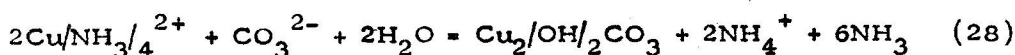
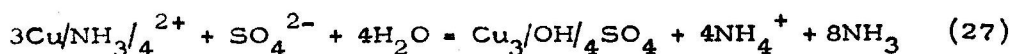
Forward i Veltman /28/, a także Sobol i Spiridonowa /41/ ustalili, że siarka zawarta w siarczках na -2 stopniu utlenienia nie przechodzi bezpośrednio do siarczanów, lecz ulega stopniowemu utlenieniu poprzez tiosiarczany i politioaniany, przy czym produktem dodatkowym mogą być jony SO_3NH_2^- :



Względne stężenie produktów pośrednich jakie ustala się po pewnym czasie jest funkcją temperatury. Z wykresu przedstawionego na rys. 1b wynika, że produkty pośrednie są najtrwalsze w temperaturach niższych od 100°C.

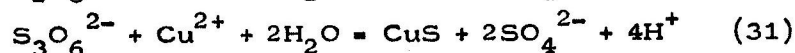
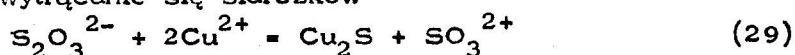
Mimo oczywistych zalet, amoniakalne ługowanie naraża także poważne trudności, gdyż w miarę wzrostu temperatury rośnie prężność parcyjna amoniaku i zmniejsza się jego stężenie w roztworze, rośnie dysocjacja kompleksów, a ich stałe trwałości maleją. W tej sytuacji zaczyna odgrywać rolę wzmożona wzrostem temperatury hydroliza; powstają akwokompleksy, które w wyniku dalszej dysocjacji powodują wytrącanie się stałych produktów hydrolizy /42/. W temperatu-

rach powyżej 100°C wytrącają się zasadowe węglany lub siarczany, np:



Sposobem przeciwdziałającym hydrolizie jest utrzymywanie w czasie ługowania wysokiego stężenia soli amonowych.

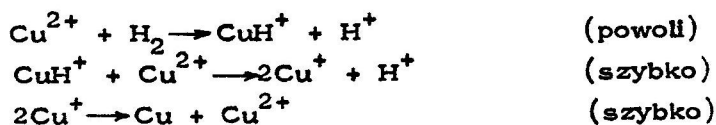
Niedostateczny nadmiar czynnika kompleksującego - NH_3 sprawia, że do głosu dochodzą reakcje z pośrednimi produktami utlenienia jonów siarczkowych, które obniżają efektywność ługowania poprzez wtórne wytrącanie się siarczków



Do wydzielania miedzi z bogatych ługów potrawiennych wykorzystywana jest głównie elektroliza /43/, a w mniejszej skali także ciśnieniowa redukcja wodorem /22, 44/.

Redukcje ciśnieniowe wodorem

Redukcję miedzi prowadzić można bądź to z roztworów kwaśnych zawierających CuSO_4 , bądź z roztworów amoniaków miedzi zawierających także siarczan lub węglan amonowy. Warunki redukcji są następujące: temperatura 150-200°C, ciśnienie parcjalne wodoru 18-36 atm, czas redukcji 20-120 min. Szybkość wytrącania miedzi wodorem regulowana jest homogenną i heterogenną aktywacją wodoru. W katalizie homogennej przebadanej najszerzej przez Halperna, Petersa i współpracowników /45-47/ istotną rolę odgrywają autokatalityczne własności jonów miedziowych



a w katalizie heterogennej obecność zarodków krystalizacji - np. proszku miedziowego /48/.

Najskuteczniej przebiega redukcja z roztworów kwaśnych lecz zasadniczym mankamentem jest duża agresywność roztworów, gdyż

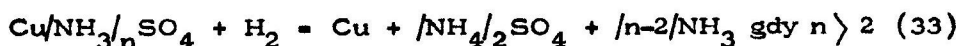
w czasie redukcji powstaje kwas siarkowy



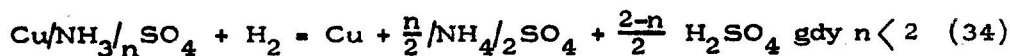
Otrzymane proszki miedzi charakteryzują się dużą czystością rzędu 99,9% Cu jeżeli wytrącane są z roztworów stężonych /49/.

Mimo tego większa ilość proszków miedziowych wytrącana jest z roztworów amoniakalnych pochodzących z ługowania złomu, koncentratów i miedzi cementacyjnej /48, 50/. Zaletą redukowania wodorem takich roztworów jest niewielka korozja aparatury, jednakże redukcji towarzyszy wytrącanie stałych produktów hydrolizy, które zanieczyszczają produkt.

Czystość proszku miedzi zależy od początkowego pH roztworu i molowego stosunku NH_3/Cu /22, 44, 48, 50/, co związane jest z trwałością amminokompleksów miedzi. Jeżeli pH początkowe jest rzędu 6,0-6,2 to podczas redukcji pH nieznacznie wzrasta lub jest stałe:



Jeżeli pH początkowe jest rzędu 5,0-5,4 to redukcja przebiega szybciej, otrzymany proszek jest czystszy, a pH ulega znacznemu obniżeniu:



3. NIEKTÓRE HYDROMETALURGICZNE METODY PRZERÓBK RUD I KONCENTRATÓW MIEDZI

Ługowanie w złożu /50-52/

Ługowanie w złożu "in situ" stosuje się w nieczynnych kopalniach eksploatowanych "na zawal" przez zalewanie ich wodnymi roztworami i odpompowywanie następnie ługów potrawiennych. Czas przesiąkania roztworów przez warstwę o grubości kilkuset metrów, w zależności od porowatości złoża może sięgać kilku tygodni.

Podziemne ługowanie prowadzi się m.in. w kilku kopalniach w USA, w Związku Radzieckim (Dżezkazgan), w Hiszpanii (Aznacollar i Rio Tinto, Huelva) i Kanadzie /1/. Z zalewanych kopalń Ray Pitts (Arizona) firmy Kennecott Copper Co odpompowywane są ługi zawierające do 10 g/dm^3 Cu. Z kolei ze starych kopalń firmy Utah Copper Co w Bingham Canyon otrzymuje się ługi do $1,5 \text{ g/dm}^3$ Cu, a średnia

zawartość miedzi w tych nie nadających się do typowej eksploatacji złożach wynosi 0,3% miedzi w postaci chalkozynu. Zasoby szacowane są na 43 mln ton Cu.

W roku 1955 amerykańska firma Kennecott Copper Co /51/ rozpoczęła wielki program nad wykorzystaniem podziemnych wybuchów nuklearnych do kruszenia złóż przeznaczonych do ługowania "in situ".

Pierwsza doświadczalna eksploatacja została zrealizowana w Safford (Arizona), na obszarze złóż porfirytowych o zasobach bilionów ton rudy zawierających średnio 0,4% Cu. Wybuchu dokonano na głębokości 400 m. Ładunek o mocy 20 kiloton powoduje powstawanie kawerny o średnicy 70-100 m i wysokości do 150 m, wypełnionej ok. 1,3 mln ton skruszonej rudy. 90% nuklidów powstających w czasie eksplozji nuklearnej gromadzi się w stopionym na dnie kawerny żużlu i nie ulega wyługowaniu. W pierwszym okresie ługowania w roztworach pojawia się krótko żyjący tryt, ale jego promieniotwórcza aktywność nie stanowi zagrożenia. Z trwałych izotopów jedynie długo żyjący ruten ^{106}Ru wytrąca się wraz z miedzią w czasie cementacji i w trakcie dalszej przeróbki może dostać się do szlamu anodowego powstającego w czasie elektorafinacji miedzi. Ponieważ problemem jest możliwość skażenia radioaktywnego wód podskórnych, duży udział stanowią koszty kontroli procesu.

Przykładem kruszenia płytkiego jest próba zrealizowana w Nowadzie /52/. Eksplozja 50-kilotonowego ładunku spowodowała skruszenie 4 mln ton rudy, o średniej zawartości 0,5% Cu, na obszarze o średnicy 300 m. Obszar eksploatacyjny zrasza się roztworem ługującym, który jest następnie wypompowywany i skierowywany do cementacji miedzi. Przewidywany czas eksploatacji ok. 10 lat. Produkcja instalacji doświadczalnej - 10 ton Cu na dobę.

Ługowanie na hałdach /53, 54/

Ługowanie rud miedzi na hałdach zraszanych kwaśnymi roztworami ługującymi przebiega najczęściej z udziałem siarczanu żelazowego i bakterii. Wielkość zwałowisk jest bardzo różna, uzależniona od aktualnych warunków i topografii terenu. Kopce zawierające od 100 do 500 tys. ton rudy, a nawet znacznie więcej, usypywane mogą być na terenie nie przepuszczającym roztworów, lekko pochyłym, wyasfal-

townym lub zabezpieczonym w inny sposób. Kawałki rudy są bardzo zróżnicowane: od kilku do kilkudziesięciu centymetrów.

Czas ługowania hałd jest rzędu kilku lat, a uzysk miedzi sięga 90%. Np. w Zakładach Rio-Tinto w Hiszpanii zawartość miedzi w hałdzie po roku ługowania spada z 1,25 do 0,35% Cu. Zaletą tego sposobu ługowania są niskie koszty ruchowe.

Ługowanie filtracyjne /55/

Przykładem tego typu ługowania jest proces realizowany w największych zakładach hydrometalurgicznych miedzi w Chuquibambilla (Chile). Dzienny przerób tlenkowej rudy, o średniej zawartości 1,7% Cu, wynosi około 20 tys. ton rudy. Krzemianowe złoża stanowią 68% SiO_2 i 16% Al_2O_3 . Ługowanie prowadzi się w ługownikach o pojemności 8-10 tys. ton rudy, roztworem zawierającym 70 g/dm^3 H_2SO_4 i 2 g/dm^3 Fe/III . Po 16 dniach przeciwprądowego, cyklicznego ługowania w baterii 14 ługowników, stężenie miedzi w roztworze wynosi około 17 g/dm^3 , a zawartość miedzi w rudzie spada z 2 do 0,1%. Minimalna szybkość przesączania - około 2 cm/godz .

Cementacja miedzi /1, 54, 56-60/

Tradycyjne metody cementacji polegające na wytrącaniu w zbiornikach lub rynnach wypełnionych złotem żelaznym odprowadzających roztwory po ługowaniu hałd, są co prawda w dalszym ciągu stosowane i usprawniane /54/, jednakże zużywają dużo złomu żelaznego, są trudne do automatyzacji i dają produkt mocno zanieczyszczony żelazem (60 - 85% Cu).

Nowoczesnym rozwiązaniem są przeciwprądowe cementatory, których schemat przedstawiono na rys. 2a /57/. Roztwór podawany jest od dołu cementatora, wypełnionego granulkami żelaza i odprowadzany przelewem przy jego górnej krawędzi. Cementator zamknięty jest pływającym dzwonem, który reguluje stopień otwarcia zaworu doprowadzającego roztwór surowy i zasuwę bunkra z granulkami żelaza w zależności od ilości wodoru powstającego w wyniku rozpuszczania żelaza. Udział tej reakcji w procesie rośnie z spadkiem stężenia miedzi w roztworze.

Od kilku lat firma Kennecott Copper Co wytrąca miedź z roztworów po ługowaniu podziemnym i na hałdach, w bardzo sprawnych

koniecznych cementatorach przedstawionych na rys. 2b /58/. Cała produkowana w tych zakładach miedź (300 tys. ton Cu rocznie) wytrącana jest w baterii 26 cementatorów o średnicy 4,27 m i wysokości 7,32 m każdy /59/. Świeży roztwór zawierający od 0,4 do 4 g/dm³ Cu jest doprowadzany do stożkowej wewnętrznej części cementatora i przez odpowiednio ustawione dysze jest wprawiany w ruch wirowy (strefa dynamiczna). Powyżej strefy dynamicznej ścianę stożka tworzy siatka przez którą wytrącana miedź przedostaje się poza strefę cementacji. Miedź wytrąca się w zetknięciu roztworu z wiórami żelaza, usypanymi w formie kopca na siatce w górnej części cementatora.

Osad wytrąconej miedzi po przedostaniu się do strefy zewnętrznej, zsuwa się do dolnej części cementatora po płaszczyźnie w formie równi pochyłej i w postaci pulpy odprowadzany jest do dalszej przeróbki. Roztwór odpadowy, zawierający od 0,002 do 0,008 g/dm³ Cu odprowadzany jest przelewem w górnej części cementatora.

Rewelacyjną intensyfikację procesu cementacji osiągniętą w instalacji pilotowej zaprezentowali Reid i Biswas /60/. Zasadniczą zmianą w stosunku do innych rozwiązań jest prowadzenie ciągłej cementacji w temperaturze bliskiej 100°C. Autorzy podają, że przy wzroście temperatury od 30 do 100°C szybkość cementacji rośnie 1000 razy, a z roztworów zawierających 35 - 60 g/dm Cu, 90-procentowy uzysk osiągają po 3,3 min. Zaletą procesu jest prawie teoretyczne zużycie żelaza 0,88 kg Fe/kg Cu oraz wysoka czystość produktu wynosząca 99,0 - 99,8% Cu.

Metoda Sherritt Gordon Mines /61/

Technologia opracowana w Sherritt Gordon Mines /38, 39, 61/ polega na ługowaniu siarczków miedzi roztworami zawierającymi siarczany amonowy i amoniak w temperaturze 80-85°C i pod ciśnieniem powietrza około 8 atm. Miedź przechodzi do roztworu w postaci amoniaków i jest następnie wytrącana pod ciśnieniem wodoru. Siarka zawarta w siarczku utlenia się do siarczanów i produktem ubocznym jest siarczan amonowy.

Metoda Arbitera /62, 63/

W roku 1974 przewiduje się zakończenie budowy nowej instalacji o przerobie 36 tys. ton miedzi rocznie, w której miedź otrzymy-

wana będzie także na drodze amoniakalnego ługowania koncentratów siarczkowych. Proces ten opracowany w firmie Anacoda Co przez Arbitera i innych [62, 63], polega na ługowaniu koncentratów w roztworach amoniaku i siarczanu amonowego w temperaturze 80°C i pod nieznacznym nadciśnieniem tlenu. Następnie roztwór po ługowaniu poddaje się ekstrakcji ciekłymi wymiennicami typu LIX [20] i z powrotem przeprowadza miedź do fazy wodnej, tym razem do roztworu kwaśnego ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$) nadającego się do elektrolizy.

Ekstrakcję odczynnikami typu LIX zastosowano dla odzysku miedzi z roztworów po ługowaniu kwaśnym w dwóch zakładach doświadczalnych: Bluebird Mine (Arizona) - 5 tys. ton Cu rocznie od roku 1969 oraz Bagdad Copper Co (Arizona) - 7 tys. ton Cu rocznie od r 1970 [21, 64, 65].

Przeróbka koncentratów metodą Duval Co [66, 67]

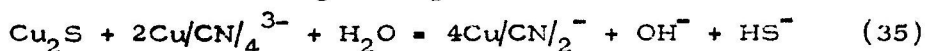
Metoda realizowana od 1971 roku w skali półtechnicznej, dotyczy odzysku miedzi z siarczkowych koncentratów zawierających CuFeS_2 [36, 66, 67]. Ługowanie prowadzi się kwaśnym roztworem FeCl_3 . W temperaturze $100-106^{\circ}\text{C}$ w czasie 2 godzin z chalkopirytu do roztworu przechodzi ponad 96% Cu i 74% Fe, a 70% siarki odzyskuje się w postaci elementarnej. Miedź wydziela się na drodze cementacji z uzyskiem 97% Cu. Regeneracja odczynnika trawiącego polega na utlenianiu chlorku żelazawego chlorem otrzymywanym w czasie elektrolizy przerobionych ługów po cementacji miedzi i po wytrąceniu części żelaza w postaci krystalicznego $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Proces Cymet [68, 69]

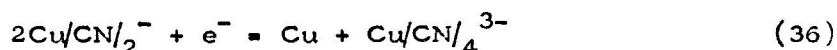
Proces Cymet opracowany przez firmę Cyprus Mines [69] polega na przeciwprądowym dwustopniowym ługowaniu siarczkowych koncentratów miedzi w kwaśnym roztworze FeCl_3 i na elektrolitycznym wydzielaniu miedzi w specjalnym przeponowym elektrolizerze. Klarowny roztwór skierowuje się do katodowej, a zagęszczoną pulę do anodowej przestrzeni elektrolizera, stanowiącej 2 stopień ługowania, w której w czasie elektrolitycznego utleniania Fe/II do Fe/III następuje ostateczne wyługowanie miedzi z fazy stałej.

Cyjankowe ługowanie koncentratów miedzi /70/

Cyjanki znalazły także zastosowanie do bezpośredniego ługowania bogatych w miedź koncentratów, których głównym składnikiem jest chalkozyn Cu_2S . Proces "Tre-Lix", opracowany w firmie Treadwell Co (USA), polega na rozpuszczeniu Cu_2S w roztworze cyjanomiedzianu sodowego $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$, prawdopodobnie wg reakcji



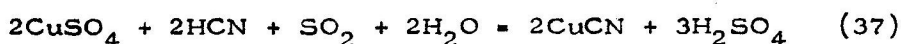
a następnie na elektrolitycznym wydzielaniu miedzi



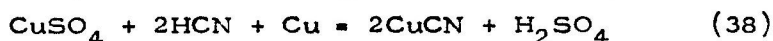
Roztwór po elektrolizie, ubogi w miedź zawracany jest do ługowania. Przy znacznej szybkości ługowania w niskich temperaturach, uzysk miedzi z chalkozynu wynosi 99%. Koncentraty zawierające chalkopiryt i kowelin rozpuszczają się znacznie wolniej toteż muszą być przed ługowaniem poddawane obróbce termicznej.

Proces Anacond-Treadwell /71/

Opracowany w roku 1967 w skali półtechnicznej proces /71/ składa się z następujących operacji: koncentrat spiekany jest ze stężonym kwasem siarkowym w temperaturze $200-220^\circ\text{C}$, a powstały siarczan miedziowy wmywany jest wodą. Następnie z roztworu w warunkach redukcyjnych wytrąca się biały, nierozpuszczalny osad CuCN . Wytrącenie można prowadzić albo w atmosferze SO_2



albo w obecności proszku miedziowego



Wytworzone brykiety CuCN rozkłada się w atmosferze wodoru w temp. $300-400^\circ\text{C}$ do czystej miedzi, a cyjanowodor zawraca do procesu.

Przeróbka koncentratu miedziowego z LGOM /72/

W Politechnice Wrocławskiej opracowano metodę przeróbki koncentratów z zastosowaniem stężonych roztworów $\text{Fe}/\text{III}/$ /72/. Koncentrat siarczkowy poddaje się w temperaturze $90-95^\circ\text{C}$ ługowaniu stężonym roztworem siarczanu żelazowego. W czasie 2-4 godz. 94-97% miedzi przechodzi do roztworu. Stopień wykorzystania czynnika lu-

gującego przekracza 95%, a zużycie kwasu siarkowego na rozkład węglanów wynosi od 0,5 do 3 kg H_2SO_4 na 1 kg wyługowanej miedzi.

Po oddzieleniu od fazy stałej roztwór zawierający około 150 g/dm³ CuSO_4 i około 400 g/dm³ FeSO_4 ogrzewa się w autoklawie do temperatury, w której 80% żelaza wytrąca się w postaci krystalicznego osadu $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Dla dalszej przeróbki roztworów potrawiennych zaproponowano dwa warianty. Wariant I polega na wytrąceniu miedzi o czystości 99,8 - 99,9% Cu wodorem pod ciśnieniem, a następnie na rozpuszczenia wykrystalizowanego uprzednio $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w ługach poredukcyjnych i utlenieniu Fe/II/ do Fe/III/ w temp. około 100°C pod ciśnieniem tlenu nie przekraczającym 10 atm. Roztwór zregenerowany w około 98% zawracany jest do ługowania (rys. 3a).

W wariantcie II (rys. 3b) będącym aktualnie w stadium projektowania zakładu pilotowego, wydzielanie miedzi wraz z jednoczesną regeneracją odczynnika ługującego realizuje się w elektrolizerach przeponowych. Czystość miedzi katodowej 99,8 - 99,9% Cu.

Odzyskiwanie z stałych odpadów srebra, resztek miedzi i siarki przewiduje się w oddzielnym procesie.

Literatura

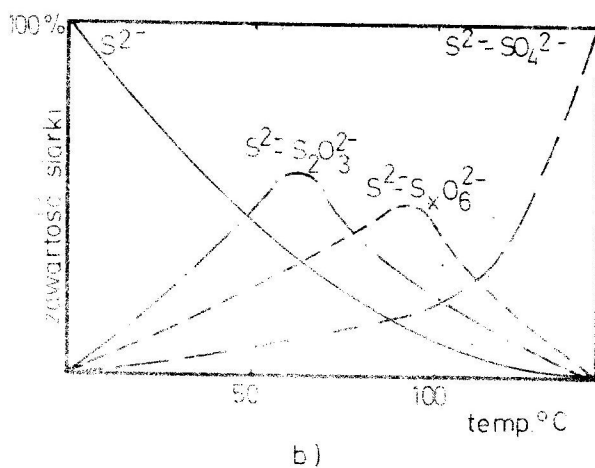
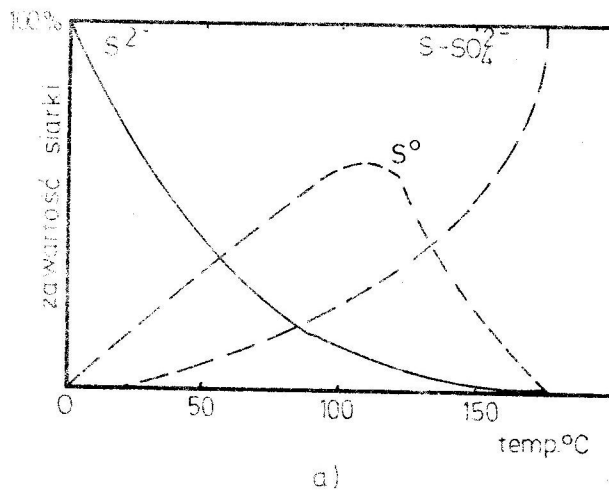
1. Mitorofanow S.I. i dr., Kombiniruwannyye metody pererabotki oksislennyyh i smeszhannyh mednyh rud, Izd. Nedra, Moskwa 1970.
2. Kuzniecov S.I. i inni, Introduction to Geological Microbiology, McGraw-Hill, New York 1963.
3. Dutrizac J.E., MacDonald R.J.C., Ingraham T.R., Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1968) 955.
4. Sullivan J.D., Trans. AIME, 106 (1933) 515.
5. Mulak W., Niemiec J., Roczniki Chem., 43 (1969) 1387.
6. Mulak W., Prace Nauk. Inst. Chemii Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, 4 (1971) 51.
7. De Kuyper J.A., Gidprometallurgia, Mat. konf. w Dallas 1963, s. 22-37, Izd. Metallurgia, Moskwa 1971.
8. Woodcock J.T., Proc. Austral. Inst. Min. Met. 224 (1967) 47.
9. Żmudziński K., Pluskota B., Rudy Metale, 14, Nr 2 (1969) 80.

10. Chmielewski J., Łabużek S., Petrycka H., Fiz. Chem. Probl. Przeróbki Kopalin, Polit. Śląska, 3, (1969) 121.
11. Luchterowa A., Prace Nauk. Inst. Chemii Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, 3, (1971) 281.
12. Jońca E., Brydziak H., Sikora A., Prace Nauk. Inst. Chemii Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Polit. Wrocławskiej, 3, (1971) 295.
13. Nadkarni R.M., Wadsworth M.E., Cementation of copper with iron Proc. Symp. "Advances in Extractive Metallurgy", 17-20 April 1967, London, p. 918-941, Elsevier Publ, London 1968.
14. Nadkarni R.M., i inni, Trans. AIME, 239 (1967) 581; 1066.
15. Strickland P.H., Lawson F., Australasian Inst. Min. Metall. Proc. 236 (1970) 25; 237 (1971) 71.
16. Eliskoposyan M.L., Kakowskij L.A., Cwiet. Metale, 38 (10) (1965) 15.
17. Eliskoposyan M.L., Kakowskij L.A., Izv. wyższych Uczebn. Zawied. Cwiet. Met. 9 (I) (1966) 34.
18. Agers. D.W. i inni. Copper Recovery from Acid Solutions using Lignid Ion Exchanger, General Mills, Chem. Div., Minneapolis, Minnesota 1971.
19. Mayling A.A., Pat. USA 3455679 (1969).
20. Merigold C.R., Agers D.W., House J.E., LIX-64N- The Recovery of Copper from Ammonical Leach Solution, Proc. Intern. Solvent Extraction Conf., The Hague, April 1971.
21. Agers D.W., DeMent E.R., The Evaluation of New LIX Reagents for the Extraction of Copper, TMS Paper Selection, AIME No A 72 - 87.
22. Evans D.J.I., Production of Metals by Gaseous Reduction from Solution - Processes and Chemistry, Proc. Symp. "Advances in Extractive Metallurgy", 17-20 April 1967, London p. 831-907, Elsevier Publ, London 1968.
23. Copper leaching with cyanide - a review of five investions, Eng. Min. J., 168, No 9 (1957) 123 - 127.
24. Łętowski F., Mager J., Zastosowanie cyjanków w hydrometalurgii miedzi. Prace Nauk. Inst. Chemii Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Polit. Wrocł., 17, K2 (1973) 197 - 216.
25. Kakowski I. A., Study of Kinetics and Mechanism of Certain Hydrometallurgical Processes, Proc. 6th Intern. Congr. Mineral Processing, Cannes 1963, p. 125 - 144, Pergamon Press, Oxford 1965.

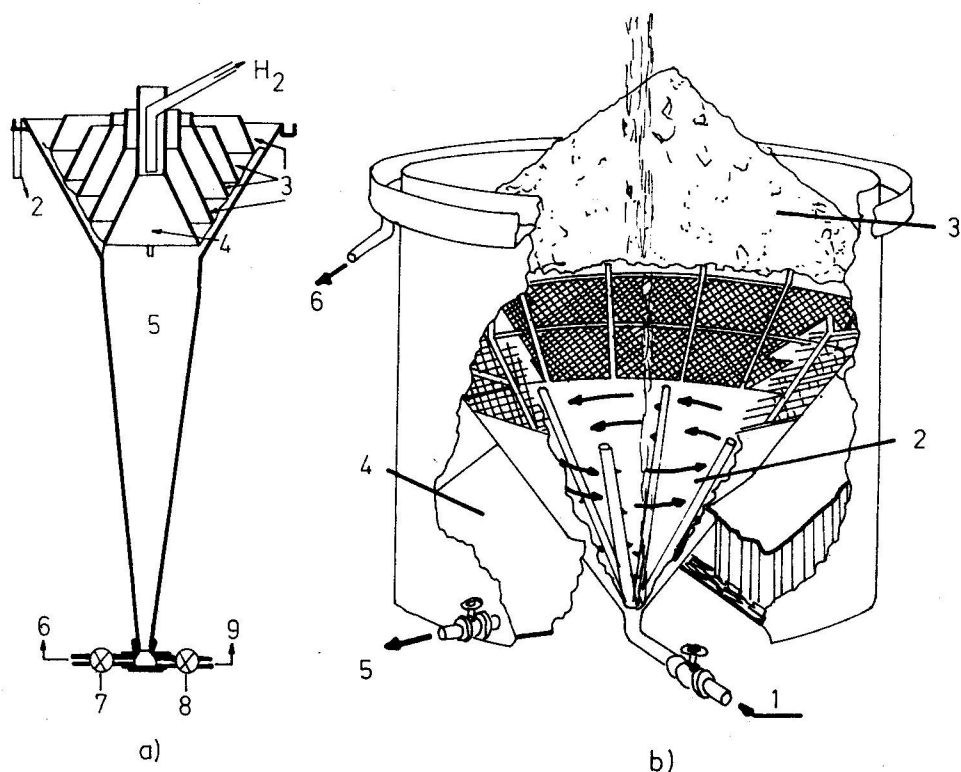
26. Bauer D., Lindstrom R.E., J. Metals, 23, No 5 (1971) 31.
27. Wenberg G.M., Erbish P.H., Volin M.E., Trans. Metall., 250, No 9 (1971) 207.
28. Forward F.A., Veltman H., J. Metals, 11, (1959) 836.
29. Warren I.H., Aust. J. Appl. Sci., 7, (1956) 346; 8, (1957) 317; 9, (1958) 36.
30. Gerlach J., Hahne H., Pawlak F., Erzmetall, 18, (1965) 73; 19 (1966) 66; 179.
31. Dobrochotow G.N., Żurn. Prikl. Chim. 32 (1959) 2456.
32. Czugajew L.W., Izv. wyższych Uczebn. Zawied. Cwict. Met. 3 (4) (1967)
33. Habashi F., Bauer E.L., Ind. Eng. Chem., Fundamentals Quart., 5, (1966) 469.
34. Bjorling G., Kolta G.A., Proc. 7th Intern. Mineral Processing Congr., Vol. 1, p. 127-139, Gordon-Breach, New York 1965.
35. Bogdanowicz H., Prace Nauk. Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich, Politechnika Wrocławska, Nr 21, Ser. K.4 (1974) (w druku).
36. Haver F.P., M.M. Wong, Recovery of Copper, Iron and Sulfur from Chalcopyrite Concentrate using a Ferric Chloride Leach, J. Metals, 23, Feb. (1971) 25.
37. Dutrizac J.E., MacDonald R.J.C., Met Trans., 2 (1971) 2311.
38. Forward F.A., Mackiw V.N., J. Metals. 7 (1955) 457.
39. Pearce R.F., Warner J.P., Mackiw V.N., J. Metals, 12 (1960) 28.
40. Naboczenko S.S., Smirnow W.L., Metallurgija Cwietnych metallow, Sb. No 155, s. 14-23, Izd. Metallurgija Moskwa 1967.
41. Sobol S.L., Spiridonowa W.L., Cwict. Met. No 3 (1955) 26.
42. Łętowski F., Prace Nauk. Inst. Chem. Nieorg. i Metal. Pierw. Rzadkich, Politechnika Wrocławska, Nr 10 (1972) 31.
43. Baumakow W., Zurin A., Elektroliz w gidrometallurgii, Metallurgizdat, Moskwa 1963.
44. Łętowski F., Mulak W., Rudy Metale. 15 (1970) 95.
45. Halpern J., Homogeneous reactions of molecular hydrogen in solution, Q. Rev. Chem. Soc., 10 (1956) 463-479.
46. Halpern J., J. Phys. Chem., 63, (1959) 393.
Peters E., Halpern J., Can. J. Chem. 34, (1956) 734
47. Hahn E.A., Peters E., J. Phys. Chem. 63, (1959) 1001.

48. Evans D.J., Romanchuk S., Mackiw V.N., Canad. Min. Met. Bull., 54 (1961) 530.
49. Rumianowski S., Prace Nauk. Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich, Politechnika Wroclawska, Nr 21, Ser. K.4, (1974) (w druku).
50. Niemiec J. i inni, Freiburger Forschungshefte, 128 (1968) 19.
51. Kennecott sets sights on nuclear test for in situ recovery of copper, Eng. Min. J., 168, Nov. (1967) 116 - 122.
52. Hansen S.M., Jager A.R., How to make ore from marginal deposits, Eng. Min. J., 169 Dec. (1968) 75 - 81.
53. Woodcock I.T., Copper waste dump leaching, Proc. Austral. Inst. Min. Met., 224 (1967) 47 - 65.
54. Power K.L., Kucznoje wyszczelaczowanie miednych rud na rudniku Sibir Bieł, Gidprometallurgija, Izd. Metallurgija, Moskwa, 1971.
55. Van Arsdale, Hydrometallurgy of Base Metals, McGraw Hill, New York 1953.
56. Schackman H., Erzmetall, 22 No 6 (1969) 307.
57. Back A.E., Fisher K.E., Kocherhans J., Pat Usa 3154411 (27.10.1964).
58. Spedden H.R., Malouf E.E., Prater J.D., Cone-type precipitators for improved copper recovery, J. Metals, 18 (1966) 1137 - 1141.
59. Burt W.H., J. Metals, 18, No 7 (1966) 819.
60. Reid J.C., Biswas A.K., Trans. AIME, 82 (1973) Dec., 221.
61. Mackiw V.N., Benz T.W., Evans D.J.I., Recent developments in pressure hydrometallurgy, Metall. Rev., 11 (1966) 143 - 158.
62. Eng. Min., Febr. (1973) 74.
63. Min. Magazine, March (1973) 149.
64. Agers D.W., Swanson R.R., Annual Meeting AIME, Feb. 1964.
65. McGarr H.J., Berlin N.H., Stolk W.F.A., Eng. Min. J., 170, Dec. (1969) 66.
66. Eng. Min. J., 171, Sept. (1970) 171.
67. Duvals process, Metall. Bull., No 5522 (1970) 17.
68. Bieregowski W.I., Bioregeneracja chłapirytowego koncentratu wyszczelaczaniem w roztworze $FeCl_3$ Oświet. Metale, 5 4 (1972) 88-89.
69. Cymet Metallurgical Processes, Min. J., 278, No 7138 (1972) 476.
70. Treadwell Co, New York (dane niepublikowane).
71. Roberts E.S., Pat. USA 3321303 (24.05.1967)

71. Met. z Seminarium "Wybrane zagadnienia hydrometalurgicznej przerobu koncentratów", 1-4.06.1973, Kowary, Prace Nauk Inst. Chem. Mięrog. i Met. Pierw. Rzedkich, Politechnika Wroclawska, Nr 21, ser. K.4 (1974) (w druku).

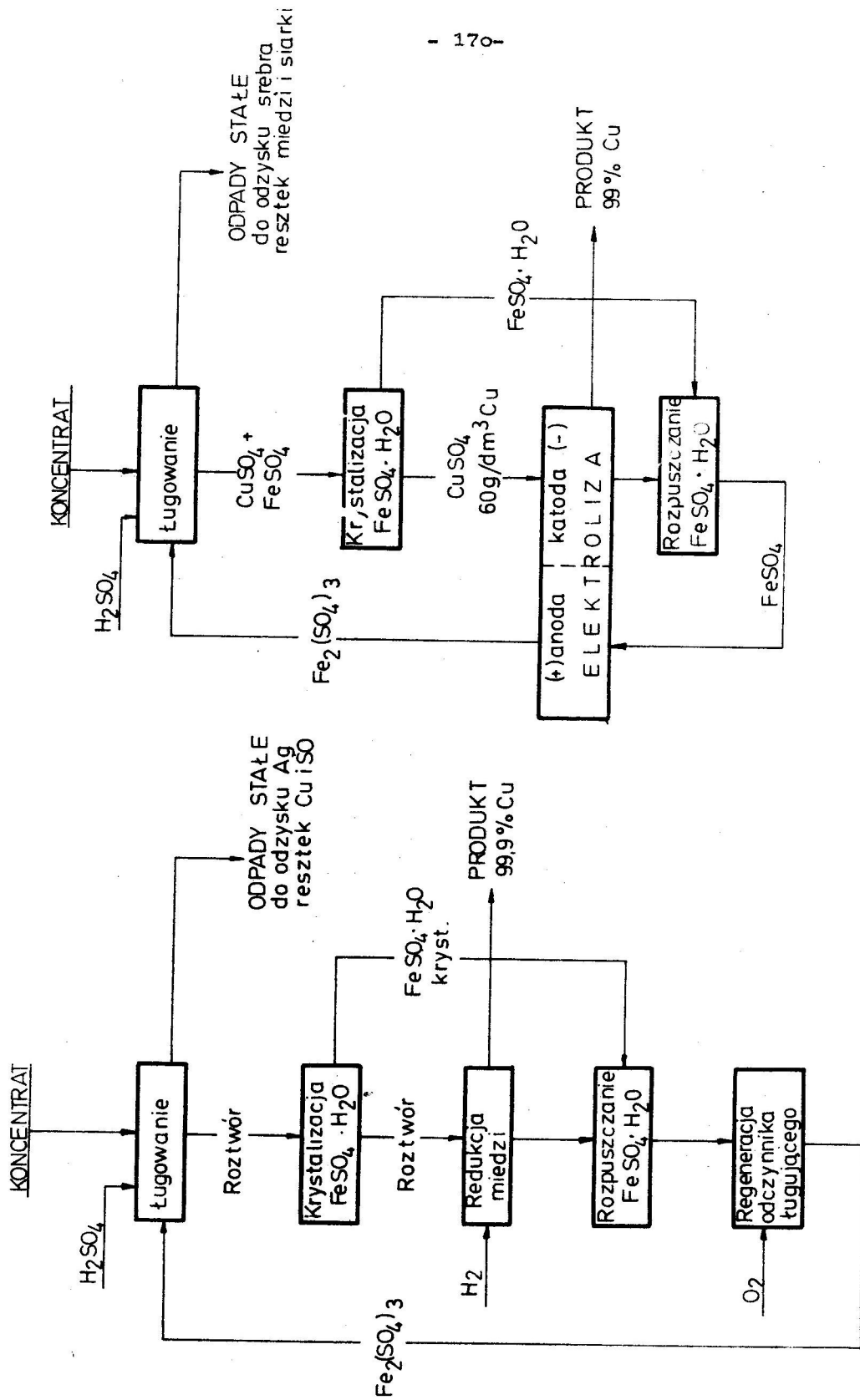


Rys. 1. wpływ temperatury na produkty utleniania siarczków
a) w środowisku kwaśnym, b) w środowisku obojętnym i zasadowym [28]



Rys. 2. Cementatory do cementacji ciągłej (Kennecott Copper Co USA) [57,58]

- a) 1 - strefa cementacji, 2 - dzwonowe zamknięcie cementatora, 3 - roztwór surowy, 4 - roztwór po cementacji, 5 - odprowadzenie pulpy wycementowanej miedzi
- b) 1 - roztwór surowy, 2 - strefa dynamiczna, 3 - wióry żelaza, 4 - strefa spokojna, 5 - odprowadzenie pulpy wytrąconej miedzi, 6 - roztwór jałowy.



Rys. 3. Schemat przeróbki koncentratów miedziowych (Politechnika Wrocławska) 72:
a) Wariant I, b) Wariant II