

Janusz Wójtowicz
Wojciech Wasilewski
Kazimierz Żmudziński
Edmund Bonarek

INSTYTUT METALI NIEŻELAZNYCH
GLIWICE

ŁUGOWANIE SIARCZKÓW MIEDZI Z PÓŁPRODUKTÓW FLOTACYJNYCH W ŚRODOWISKU AMONIAKALNYM

1. Wprowadzenie w zagadnienie

Rudy miedzi Legnicko-Głogowskiego Okręgu mimo typowo siarczkowego charakteru należą do trudnowzbogacalnych ze względu na wyjątkowo drobną mineralizację oraz na obecność substancji organicznych, ułatwiających przechodzenie skały płonnej do koncentratu. W trakcie badań nad technologią flotacji tych rud stwierdzono, że zbituminizowane iły zawierające drobne wprysnięcia siarczków miedzi tworzą dość znaczne obiegi półproduktów skracając z jednej strony efektywne czasy flotacji, z drugiej zaś utrudniają osiągnięcie wysokich wskaźników, jeżeli bowiem produkty te przechodzą do koncentratu obniżają jego jakość, przechodząc do odpadów obniżają uzysk metalu. W badaniach półtechnicznych wielokrotnie stwierdzono istnienie silnej korelacji pomiędzy zawartością miedzi w koncentracie a zawartością miedzi w odpadach (a więc uzyskiem). Korelacja taka świadczy o istnieniu zarówno potrzeby jak też możliwości wydzielenia półproduktu trudnowzbogalnego i przerobienie go na innej drodze.

W próbach półtechnicznych wykazano, że otrzymanie uzysku = 90% przy jakości koncentratu 15-16% Cu jest w zupełności możliwe (1,4). Niezależnie od tego stwierdzono (2,3), że możliwe jest osiągnięcie koncentratu o zawartości Cu - 22% przy uzysku 86%.

Wynikający z różnicy tych wskaźników produkt przejściowy będzie miał następujące parametry:

uzysk = 4%
zawartość Cu ponad 2%

Obecnie nie jest istotny sposób wydzielenia tego produktu przejściowego. Jest kilka dróg prowadzących do tego celu a mianowicie:

- a) klasyfikacja opadów II czyszczenia i wydzielenia mułków,
- b) uzupełniająca flotacja odpadów końcowych z ewentualnym czyszczeniem otrzymanego produktu pianowego,
- c) czyszczenie koncentratu końcowego i wydzielenie odpadów tego czyszczenia.

Ważne jest, że produkt ten może być wydzielony minimalnym nakładem kosztów, jako produkcja dodatkowa nie mająca wpływu na wskaźniki procesu flotacyjnego.

Niskie zawartości miedzi w tym produkcie wskazują, że niezbędne byłoby zastosowanie w tym przypadku kombinowanych metod np. hydrometalurgicznych lub procesu segregacji. Ze względu jednak na wysoką zawartość wapnia i magnezu proces segregacji ma małe szanse przeprowadzenia. Z tego samego względu należało z góry wykluczyć wszelkie metody ługowania w środowisku kwaśnym. Pozostałaby więc metoda ługowania w środowisku amoniakalnym i w cyjankach. Ze względu na bezpieczeństwo zarówno w fazie badań jak też póź niej w ruchu nie podjęto badań nad ługowaniem cyjankami, ograniczając je do ługowania w środowisku amoniakalnym.

W praktyce światowej znane są przykłady takiego ługowania, gdzie zasadniczą rolę przypisuje się kompleksowi $\text{CuCO}_3(\text{NH}_3)_x$, który potrafi wiązać następne jony miedzi z minerału poprzez ich wymianę, wykazując nawet pewne własności utleniające w stosunku do siaroków⁵.

Amoniakalne ługowanie stosowane jest nawet w przypadku stosunkowo ubogich częściowo utlenionych rud miedzi. Przykładem mogą być zakłady Camulec Hecla - Corp. w Michigan i Kennecott Corp. - Alaska.

W pierwszym ługuje się 8000 t/dobę odpadów o zawartości 0,45% Cu roztworem zawierającym 6% NH_3 , 4% CO_2 i 3% Cu z uzyskiem 80%.

Kennecott Copper Corp. - ługuje również odpady flotacyjne zawierające 0,4% siaroków i 0,9% węglanów miedzi. Roztwór ługujący zawiera 3,5% Cu i 7% NH_3 . Po ługowaniu wzbogaca się on do 5% Cu. Straty amoniaku wynoszą 0,6 kg na t odpadów, a uzysk Cu osiąga 75%.

Ługowanie siaroków miedzi jest procesem trudniejszym wymaga bowiem uprzedniego ich utlenienia. Nieliczne publikacje z tego zakresu wykazują możliwość ługowania siaroków w środowisku amoniakalnym przy czym siarozki utlenia się nadsiaroczanem, podchlorynem, tlenem powietrza lub czystym tlenem pod ciśnieniem. Z ciekawszych prac na uwagę zasługują badania M.H. Stańczyka i C. Rampaćka⁶. Badali oni parametry ługowania czystych siaroków miedzi, chalkozynu, chalkopirytu, bornitu i kowelinu. Największy wpływ na wyniki ługowania obok stężenia amoniaku posiada dodatek siaroczanu amonu, ciśnienie, temperatura i intensywność mieszania a więc aeracji. Najoporniejszy na utlenianie i rozwarzanie jest chalkopiryt, natomiast pozostałe siarozki ługują się dobrze. W optymalnych warunkach tj. w temp. 75°, przy ciśnieniu parcyjnym tlenu 8-10 atm. przy użyciu wolnego NH_3 ok. 1 kg i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,75 kg na kg miedzi zawartej w siarokach uzysk miedzi w roztworze wynosił ponad 96%. Podobne wyniki otrzymano również przy ługowaniu koncentratów flotacyjnych. Czas ługowania wynosił 60-90 min.

F.A. Forward i V.N. Mackin⁷ przeprowadzili badania laboratoryjne i półtechniczne ługowania flotacyjnego koncentratu niklu zawierającego 12-16% Ni, 1-2% Cu, 0,2-0,5% Co, 33-40% Fe, 28-34% S.

Ługowanie prowadzono w środowisku amoniakalnym pod ciśnieniem tlenu 1,5-3 atm w temp. 120-150°. Proces prowadzono głównie dla odzysku Ni i Co, dlatego z roztworu po ługowaniu wydzielono Cu przez wytrącenie jej w postaci siarczków. W kraju badania kinetyki bezciśnieniowego ługowania siarczków miedzi oraz stałych równowag reakcji zachodzących w trakcie tego procesu prowadzili W. Mulak i J. Niemiec w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiałtków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej⁸.

W badaniach tych jako utleniaczy używano podchlorynu, chloranu, nadsiarczuanu i innych oraz tlenu pod zwiększonym ciśnieniem.

W IMN wykazano jednak, że pod normalnym ciśnieniem możliwe jest utlenienie i wylugowanie siarczków miedzi w szczególności chalkozynu, dzięki zdolności migracji jonów miedzi z głębi kryształu do powierzchni⁹. Stwarzało to perspektywy opracowania metody bezciśnieniowego amoniakalnego ługowania trudnoflotujących produktów przejściowych.

2. Cel badań

Celem badań było określenie podstawowych parametrów procesu ługowania oraz określenie jego wskaźników, takich jak uzysk miedzi, zawartość miedzi w roztworze, które byłyby podstawą do wstępnej analizy ekonomicznej.

W szczególności badania miały na celu wyjaśnienie następujących zagadnień:

1. Określenie warunków ługowania a mianowicie dobór odpowiedniego utleniacza siarczków, dobór soli kompleksotwórczej i jej stężenia, określenie optymalnej temperatury i czasu ługowania oraz zawartości części stałych w zawieszinie.
- Oprócz tego badania te obejmowały również próby określenia wpływu intensywności mieszania i aeracji.
2. Określenie różnic podatności na utlenianie i rozтворzenie poszczególnych minerałów miedzi (chalkozynu, bornitu i chalkopirytu).
3. Rozważenie sposobu wydzielania miedzi z roztworu oraz możliwości regeneracji roztworu ługującego w celu wykorzystania z nich odczynników, głównie amoniaku.
4. Opracowanie schematu całego procesu ługowania łącznie z regeneracją roztworu i wydzielaniem z niego miedzi.
5. Orientacyjna analiza ekonomiczna dla rozstrzygnięcia potrzeby i celowości dalszych badań w większej skali.

3. Metodyka badań

Ługowaniu poddano następujące materiały:

1. Trudnoflotujące półprodukty flotacji tj. odpady oczyszczenia surowych koncentratów otrzymane w WBDWR z rudy lubińskiej (szyb Bolesław) uziarnienie 60-90% - 0,074 mm. Zawartość miedzi wynosiła w nich 1,5 - 3,0%.

Skład siarczków miedzi określony orientacyjnie na podstawie obserwacji mikroskopowych przedstawiał się następująco:

bornit	60-70%
chalkozyn	30-20%
chalkopiryt	10%

2. Wapienna ruda polkowiicka

Zawartość Cu powyżej 2% uziarnienie 80% - 0,035 mm

Skład mineralogiczny siarczków miedzi:

chalkozyn	80%
bornit	20%

nieznaczna zawartość chalkopirytu.

4. Wyniki badań

4.1. Badania wstępne

W badaniach wstępnych przebadano następujące utleniacze: NH_4NO_3 , NaNO_2 , H_2O_2 , Cl_2 . Wszystkie próby prowadzono w środowisku amoniakalnym w temperaturze wrzenia.

Najlepsze efekty uzyskano przy zastosowaniu NaNO_2 , lecz powtarzalność wyników była niezodawalająca. Otrzymano wprawdzie uzyski miedzi nawet do 70% i wyżej lecz przy bardzo dużym zużyciu odczynnika, które wynosiło około 20% w stosunku do ługowanego materiału. Nieco gorsze wyniki otrzymano przy zastosowaniu NH_4NO_3 . W tym przypadku jego zużycie było również bardzo wysokie. Stosowanie chloru gazowego pozwalało wprawdzie otrzymać wysoki uzysk miedzi, lecz następowało rozpuszczanie skały płonnej i zużywanie się NH_3 na skutek redukcji Cl_2 do HCl .

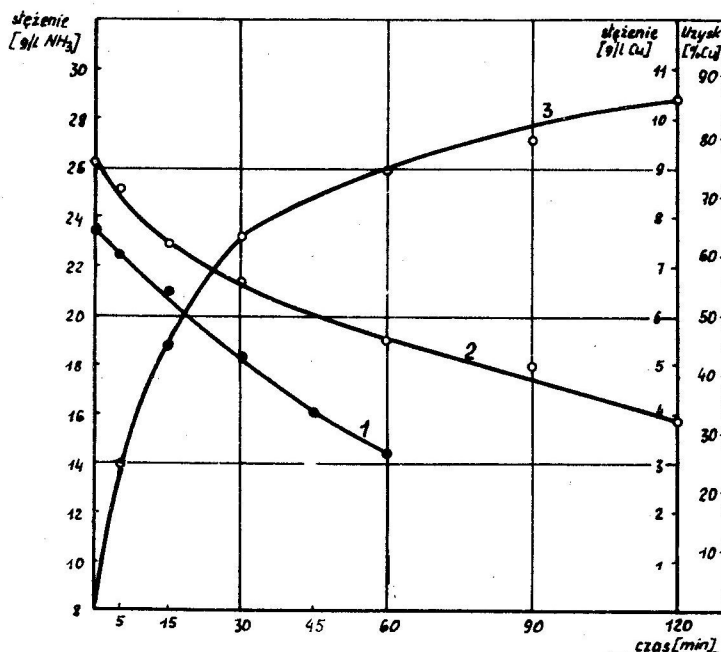
Z przebadanych soli kompleksotwórczych: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4Cl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, w zasadzie wszystkie nadawały się do ługowania.

4.2. Warunki ługowania wobec tlenu

Stosując wieloparametrowy sposób planowania eksperymentu ustalono, że optymalna temperatura ługowania tlenem leży w przedziale $80-90^\circ\text{C}$, a stężenie amoniaku winno wynosić około 15 g NH_3 /l. Stwierdzono przy tym nieistotny wpływ udziału części stałych w zawiesinie reakcyjnej, co pozwalałoby przeprowadzić ługowanie stosunkowo gęstej zawiesiny. Ustalono, że przy zachowaniu odpowiednich parametrów, uzyski ługowania są jednakowe przy zawiesinie od 100 do 600 g części stałych na 1 l.

Zachowanie właściwego stężenia amoniaku w warunkach ługowania (przy podwyższonej temperaturze oraz przepływie gazu) wymagało dodawania tego odczynnika w trakcie procesu. Aby ustalić wymagane ilości określono ubytki amoniaku w trakcie ługowania, co przedstawiono na rys. 1.

Ubytek amoniaku z czystej wody jest szybszy niż z zawiesiny żugowanej, co można wytłumaczyć powstawaniem anionów SO_4^{2-} w drodze utleniania siarczków miedzi utrzymujących amoniak w roztworze.



Rys. 1. Krzywe ubytku amoniaku w warunkach żugowania
1 - ubytek NH_3 z wody, 2 - ubytek NH_3 z zawiesiny w trakcie żugowania,
3 - kinetyka żugowania Cu

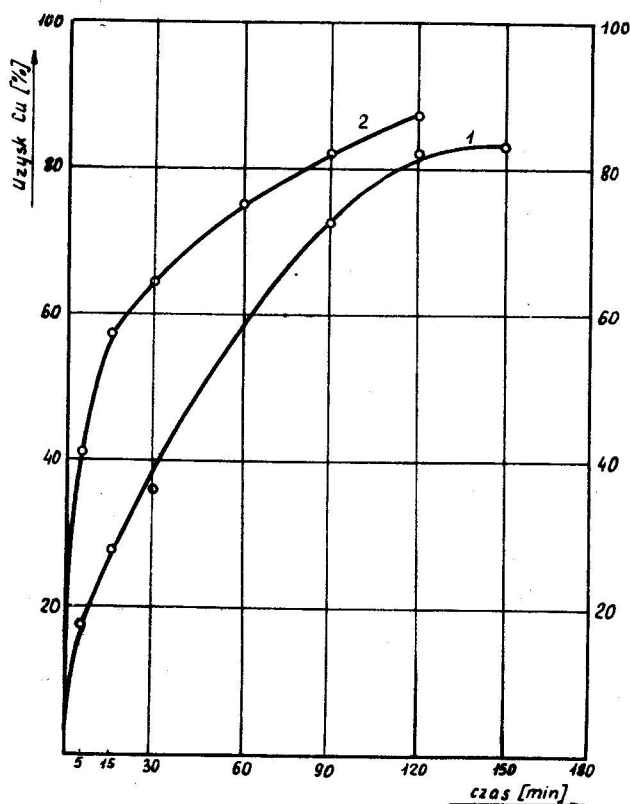
Oprócz konieczności stosowania amoniaku wykazano potrzebę stosowania soli amonowych.

Spośród kilku badanych i rozważanych soli wybrano węglan amonowy, ze względu na łatwość jego regeneracji oraz nie rozpuszczanie w jego obecności węglanu wapnia z rudy.

4.3. Warunki utleniania

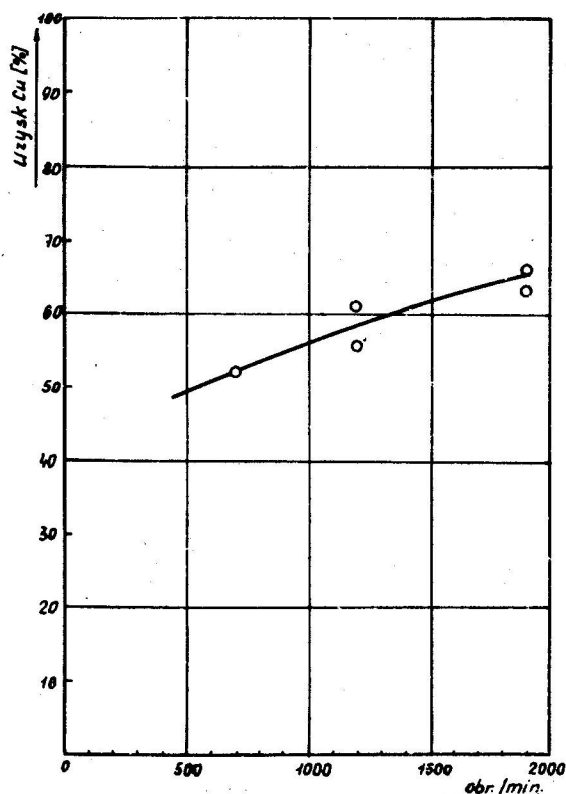
Badając warunki utleniania należało ustalić wpływ stężenia tlenu w gazie (powietrze-tlen techniczny), jego ilości i dyspersji. Rys. 2 przedstawia krzywe żugowania wobec tlenu i powietrza. Otrzymane wyniki wskazują, że przy dostatecznie długim czasie żugowania (powyżej 2,5 godz.) efekt żugowania w małym stopniu należy do stężenia tlenu w gazie. Przy wyborze utleniacza (tlenu czy powietrza) wzięto pod uwagę możliwość skrócenia czasu reakcji, możliwość obiegu zamkniętego tlenu łącznie z parami amoniaku

względnie konieczność odzysku odparowanego amoniaku w przypadku stosowania powietrza oraz niezbędne ilości gazu potrzebnego dla utlenienia siarczków w zależności od stężenia w nim tlenu.



Rys. 2. Kinetyka ługowania wobec powietrza (krzywa 1) i tlenu (krzywa 2)
Warunki: ruda polkowioka (2,25% Cu), zawartość części stałych 100 g/l, węgiel amonu 5 g/l, NH_4OH 50 ml + 1 ml co 10 minut, tlen 0,3 l/min, temp. 85°C
objętość 1 l

Zakres ilości niezbędnego tlenu badano od 0,1 do 1 l/min. i wykazano, że wystarczającą ilością tlenu (w warunkach eksperymentu) jest 0,2 l/min. Przekroczenie nawet znaczne tej ilości nie poprawia uzysku ługowania. Wyraźny natomiast wpływ na uzysk ma dyspersja tlenu jak to wykazano na rys. nr 3.



Rys. 3. Wpływ szybkości obrotów mieszadła na efekt ługowania

Warunki ługowania: ruda polkowioka (2,25% Cu), zawartość części stałych 100 g/l, $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ 5 g/l, NH_4OH 50 ml + 1 ml co 10 minut, tlen 0,3 l/min, temp. 85°C, objętość 1 l

4.4. Znaczenie składu ziarnowego i mineralogicznego materiału ługowanego

Na podstawie badań przeprowadzonych na rudzie z rejonu Lubina starano się określić ilościowo wpływ uziarnienia nadawy oraz składu mineralogicznego siarozków miedzi na uzysk ługowania. Uziarnienie nadawy oraz uzysk ługowania w poszczególnych klasach ziarnowych podaje tablica 1. Otrzymane wyniki wskazują, że im drobniejszy materiał ługowany tym wyższy jest uzysk miedzi.

Skład mineralogiczny nadawy i odpadów oraz uzysk ługowania poszczególnych siarozków miedzi podaje tablica 2.

Tablica 1

Zależność uzysku ługowania od uziarnienia

Klasa mm	Wychód %	Zawartość miedzi		Uzysk %	Warunki ługowania
		w nadawie % Cu	w odpadach		
+0,1	12,76	1,94	0,80	58,8	zawart.cz.st.500 g/l objętość 1 l $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{NH}_4 - 16 \text{ g}$ $\text{NH}_4\text{OH} \cdot 100 \text{ ml} + 5 \text{ ml}$ co min. temp. 85°C tlen 0,3 czas 2 godz.
0,075	9,05	2,14	0,61	71,5	
0,060	8,23	2,18	0,55	74,8	
-0,060	69,96	1,78	0,27	84,3	
Nadawa obliczona		1.855	0,39		
Nadawa oznaczona		1.85	0,40	78,4	

Tablica 2

Zależność uzysku ługowania od składu mineralogicznego rudy

Klasa		Przed ługowaniem					
		bornit 1.273	chalko- zyn 0.475	chalkop. 0.102	piryt	ziarna wolne	zrosty impreg.
przed ługowa- niem	+0,1	61,0	23,0	9,0	7,0	9,0	91,0
	0,075	60,3	18,0	10,0	11,7	25,0	75,0
	0,060	61,0	19,0	9,0	11,0	25,0	75,0
	-0,060	64,0	18,0	9,0	9,0	90,0	10,0
		63,0	18,7	9,1	9,2	68,4	31,6
po ługowaniu	+0,1	64,4	4,2	18,7	12,7	+	100
	0,075	50,1	2,6	12,5	33,2	-	100
	0,06	59,8	2,5	9,6	28,1	-	100
	-0,06	30,1	2,2	13,8	53,9	-	100
		38,9	2,5	14,0	44,6	-	100
U z y s k		75,6	94,3	39,3			

Skład mineralogiczny siarczków w nadawie nie wykazuje zróżnicowania w zależności od uziarnienia. W odpadach po ługowaniu wzrósł procentowy udział pirytu i chalkopirytu i to tym bardziej im drobniejsza była klasa.

Obliczone wyniki ługowania miedzi dla poszczególnych minerałów wskazuje, że najlepiej ługuje się chalkozyn (uzysk 94,3%) następnie bornit (uzysk 75,6%) a najwolniej chalkopiryt 39,3%. Piryt praktycznie nie ulega rozpuszczeniu. Wyniki te potwierdzają przydatność naszych rud do zastosowanego sposobu ługowania z uwagi na bardzo małą zawartość chalkopirytu, nie przekraczającą praktycznie 10% w stosunku do chalkozynu i bornitu. Skład mineralogiczny rud z nowego zagięcia miedziowego jest co prawda zmienny i jest specyficzny dla danego pokładu jednak suma miedzi zawartej w chalkozynie i bornicie jest zawsze większa niż 95% w stosunku do całkowitej miedzi siarczkowej.

5. Dyskusja wyników

Przedstawiony zakres badań nie wyczerpał oczywiście całego zagadnienia, pozwolił on jednak określić podstawowe parametry procesu i stworzyć ideowy schemat, który nie będąc opracowanym we wszystkich szczegółach stanowi podstawę do rozważań nad celowością kontynuowania tego kierunku badań.

Schemat ten przedstawiony na rys. 4 oparto na następujących podstawach:

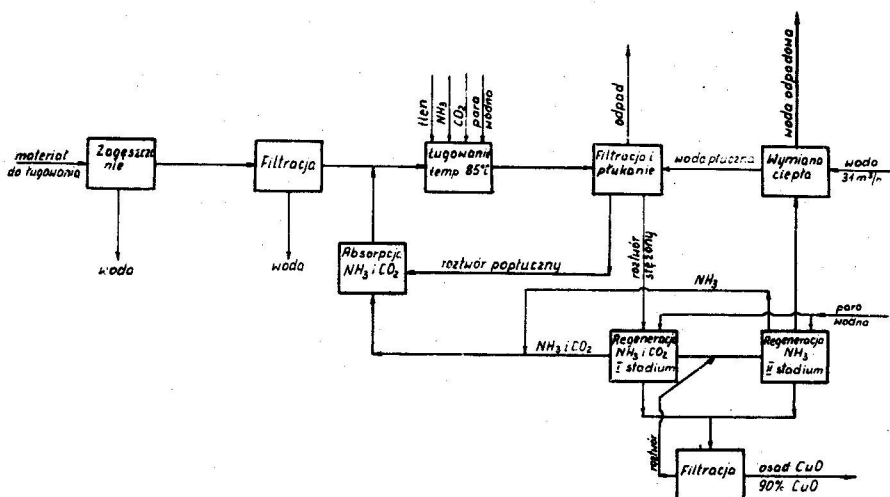
1. Warunki ługowania określone w trakcie badań przedstawiają się następująco:

gęstość zawiesiny	500-600 g/l
temperatura ługowania	85°C
czas ługowania	2 godz.
stężenie amoniaku	20 g/l NH_3
stężenie $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	15 g/l
efektywne zużycie tlenu	0,75 kg/kg
wyługowanej miedzi	

2. Utleniacz

Odnosnie tlenu istnieje problem w jakim stężeniu powinien on być zastosowany, czy w postaci powietrza czy też tlenu technicznego. Badania laboratoryjne przemawiają za użyciem tlenu technicznego, pozwala to skrócić czas reakcji oraz podwyższyć uzysk ługowania. Ponadto użycie tlenu stwarza możliwość zamknięcia obiegu gazu utleniającego, łącznie z odparowanym amoniakiem i dwutlenkiem węgla, a to wyeliminowałoby potrzebę uzupełniania tych odczynników.

Z drugiej strony w przypadku zużycia powietrza, należy liczyć się z koniecznością zapewnienia bardzo dużego przepływu gazu (wykorzystanie tlenu jest nieznaczne).



Rys. 4. Schemat ługowania chemicznego półproduktów z flotacji

Przy założeniu wykorzystania ok. 10% zawartego w powietrzu tlenu, dla wyługowania 1 t produktu zawierającego 2% Cu należy przepuścić ok. 550 m³ powietrza. Należałoby się w tej sytuacji liczyć z koniecznością odzysku amoniaku z powietrza po reakcji, nie mówiąc o stratach ciepła. Biorąc to wszystko pod uwagę wydaje się bardziej celowe zastosowanie tlenu w obiegu zamkniętym.

3. Aparatura

Ługowanie przeprowadzić można w zwykłych ługownikach stosowanych powszechnie w przemyśle chemicznym. W obecnym etapie rozważań przyjęto, że proces będzie periodyczny, aczkolwiek istnieją możliwości stworzenia procesu ciągłego. Pojemność ługownika nie powinna przekraczać w zasadzie 5 m³ a to ze względu na konieczność zapewnienia intensywnej aeracji (mieszanie) i szczelności aparatury. Oprócz ługownika należy zastosować dmuchawy zapewniające obieg wewnętrzny tlenu.

4. Wydzielenie miedzi z roztworu i regeneracja odczynników

Wydzielanie miedzi z roztworów amoniakalnych jest trudniejsze niż z roztworów kwaśnych. Nie można w tym przypadku zastosować omentacji. Także ekstrakcja kwaśnymi odczynnikami, jak to wykazano w innej części niniejszej pracy¹¹ jest utrudniona ze względu na zmydlanie się stosowanych kwasów karboksylowych. Wymiana jonowa jest także operacją niewygodną ze względu na to, że wymienniki jonowe wiążą cały kompleks amoniakalny

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, co utrudnia regenerację amoniaku. Regeneracja ta zarówno w przypadku ekstrakcji jak też wymiany jonowej wymagałaby oddestylowania amoniaku.

Zatem jeśli konieczną jest termiczna obróbka roztworu, dla wstępnych rozważań przyjęto metodę wydzielania tlenku miedzi przez odparowanie z roztworu amoniaku i CO_2 działaniem przegrzanej pary wodnej¹⁵, na wzór znane- go w technologii produkcji sody metodą Solvay'a procesu regeneracji amoniaku. Proces ten pozwala zregenerować NH_3 i CO_2 z wydajnością 99,9%. Przy całkowitym odpędzeniu amoniaku miedź odzyskać można z wydajnością co najmniej 99%. W proponowanym schemacie istnieje potrzeba wprowadzenia dwustopniowego procesu.

W pierwszym stopniu odpędzać się będzie główną ilość amoniaku wolnego oraz CO_2 i amoniak związany w kompleksie węglanowym. W etapie tym wydzielili się główną część miedzi w postaci niemal czystego tlenku. W następnym etapie odzyskiwać się będzie miedź związaną w kompleksie siarczanowym. Niezbędne więc będzie dodanie wapna w ilości równoważnej występującym siarczanom. Dlatego też niewielka ilość tlenku miedzi otrzymana w tym etapie będzie zanieczyszczona związkami wapnia. Najprostszym, aczkolwiek nie najekonomiczniejszym sposobem przerobienia tlenku miedzi, jest skierowanie go do konwertora w procesie hutniczym.

Wstępne rozważania ekonomiczne¹² wykazały, że odzyskana metodą żugowania miedź, byłaby jeszcze opłacalna. Natomiast porównanie kosztów odzysku z metodami hutniczymi daje wynik problematyczny, ze względu na metale towarzyszące. W drodze żugowania nie odzyskuje się bowiem srebra, a odzysk innych metali będzie przypuszczalnie niższy niż odzysk ich w drodze hutniczej.

Dlatego też, nie odrzucając perspektywicznej celowości badań nad metodami żugowania, należy podkreślić, że o ewentualnym zastosowaniu tego typu metod zdecydują najprawdopodobniej w przyszłości odzysk i cena metali towarzyszących.

LITERATURA

¹Żmudziński K., Wójtowicz J., Olender K., Dobrowolski L., Rudy i Metale Nieżelazne 11, 560 1968 r.

²Mączka W., Sprawozdanie WBDWR nr 1/TW/68.

³Wójtowicz J., Sprawozdanie IMN nr 1230/V/68.

⁴Olender K., Sprawozdanie WBDWR nr 7/TW/68.

⁵Techniques de L'ingenieur Metalurgie, 1957 r. M 2 250 s. 21.

⁶Stańczyk M.H., Rampacek C., Bureau of Mines, Report of investigations nr 6808 (1966).

⁷Forward F.A., Magkiw V.N., Transactions AIME, 203, 457 (1955).

⁸Sprawozdanie Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich. Wrocław 1967.

⁹Grzebieluch Z., Lekki J., Wasilewski W., Prace Instytutów Hutniczych 20, 181, (1968).

¹⁰Wójtowicz J., Wasilewski W., Żmudziński K., Bonarek E., Sprawozdanie IMN nr 1359/69/I.

¹¹Krynicki J., Kurpas J., Sprawozdanie IMN nr 1359/69/II.

¹²Głuchowski H., Trojan R., Sprawozdanie IMN nr 1359/69/III.