

Jerzy WÓDKA *

HYDROMETALURGIA CIŚNIENIOWA

Omówiono podstawy teoretyczne procesów redukcji ciśnieniowej ze szczególnym uwzględnieniem wydzielania metali z roztworów za pomocą reduktorów gazowych w warunkach hydrotermalnych. Przedstawiono możliwe obszary zastosowań procesów redukcji ciśnieniowej, a także przykłady wykorzystania tych procesów do przeróbki różnego rodzaju surowców polimetalicznych. W zwięzły sposób scharakteryzowano również procesy ługowania ciśnieniowego oraz opisano znane technologie wykorzystujące tę operację jednostkową.

WPROWADZENIE

Jednym z warunków postępu w dziedzinie chemicznej metalurgii pierwiastków rzadkich i przejściowych, a w szczególności w obszarze poszukiwań efektywnych metod odzyskiwania tych metali z ubogich surowców, półproduktów i odpadów przemysłowych, jest opracowanie i wdrożenie do praktyki przemysłowej operacji jednostkowych, które charakteryzują się wysoką intensywnością. Zastosowanie intensywnych operacji jednostkowych prowadzi do znacznego skrócenia procesów technologicznych, zwiększenia stopnia przereagowania substratów, otrzymania nowych materiałów o wysokim stopniu przetworzenia itd.

Konsekwencją tego staje się zmniejszenie objętości aparatów i urządzeń technologicznych. Do intensywnych operacji jednostkowych w technologiach hydrometalurgicznych należą niewątpliwie procesy hydrotermalne, a wśród nich wydzielanie metali lub ich związków z roztworów za pomocą reduktorów gazowych pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze. Opracowanie niniejsze zawiera zwięzły opis istoty zjawisk fizykochemicznych towarzyszących procesom wydzielania metali z roztworów za pomocą reduktorów gazowych, a także przykłady zastosowań tej operacji jednostkowej w praktyce przemysłowej.

PODSTAWY TEORETYCZNE PROCESÓW REDUKCJI METALI Z ROZTWORÓW ZA POMOCĄ WODORU

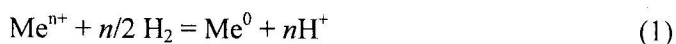
Za pomocą gazowego wodoru można z roztworów wydzielać te metale, których potencjał elektrody Me^{n+}/Me jest wyższy od potencjału elektrody wodorowej tj. są od

* Zakład Hydrometalurgii, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27.

niego bardziej „szlachetne”. Oznacza to, że na diagramie równowag E -pH linia równowagi reakcji redukcji jonu metalu znajduje się ponad prostą odpowiadającą rozkładowi wody z wydzielaniem wodoru.

Metodą redukcji ciśnieniowej wodorem można wydzielić z roztworów wodnych miedź, kobalt, nikiel, arsen, antymon, bizmut, ołów, srebro, złoto i platynowce. Niektóre metale można wydzielać z roztworów wodnych w całym zakresie pH (np. miedź, arsen, srebro, platynowce, bizmut), a inne tylko w ograniczonym przedziale pH (np. nikiel, kobalt, ołów).

Z termodynamicznego punktu widzenia redukcja jonów metali wodorem z roztworów wodnych jest możliwa w temperaturze otoczenia, jednakże wówczas szybkość procesu jest znikomo mała i dopiero w temperaturze powyżej 373 K obserwuje się mierzalne zmiany stężenia metalu w roztworze. Innym czynnikiem uniemożliwiającym redukcję jonów metali w temperaturze pokojowej jest proces aktywowania cząsteczki wodoru, przebiegający ze znaczną szybkością dopiero w temperaturach podwyższonych. Ponieważ reakcja redukcji metali wodorem



przebiega z tworzeniem się jonów wodorowych, w celu utrzymania wartości pH na poziomie umożliwiającym redukcję konieczne jest więc stosowanie roztworów buforowych. Najczęściej stosuje się w tym celu bufor amoniakalny oraz bufor octanowy (rzadziej).

Prowadzenie redukcji w temperaturze przekraczającej 373 K wiąże się ze zintensyfikowaniem procesów hydrolizy, co w konsekwencji powoduje zanieczyszczanie produktów redukcji. Aby temu zapobiec, wprowadza się do redukowanego roztworu odczynniki kompleksujące, które jednocześnie pełnią rolę buforującą. Zapewnia to przebieg redukcji w optymalnym przedziale wartości pH. Negatywnym skutkiem obecności związków kompleksujących jest zmniejszenie stężenia wolnych jonów metali, a tym samym zmniejszenie siły napędowej redukcji, jaką jest różnica potencjałów elektrod wodorowej i metalicznej. Z drugiej strony, dzięki obecności w roztworze czynników buforujących, możliwe jest związanie wydzielających się w trakcie redukcji jonów wodorowych, które hamują proces wydzielania metali z roztworów.

Pozytywny wpływ na proces redukcji metali wodorem wywierają również sole metali alkalicznych (siarczan sodowy, siarczan potasowy itd.) dzięki wiązaniu powstających jonów wodorowych w słabiej zdysocjowane aniony, np. HSO_4^- . Wzrost stężenia tych soli prowadzi jednak do znacznego wzrostu lepkości roztworu, oraz do zmniejszenia rozpuszczalności wodoru w roztworze.

Niewielka szybkość redukcji metali wodorem w temperaturze niższej niż 373 K wynika między innymi z dużej trwałości cząsteczki wodoru. Proces redukcji rozpoczyna się od rozszczepienia cząsteczki wodoru w wyniku aktywacji polegającej na rozluźnieniu wiązania w cząsteczce wodoru. W procesie wydzielania metali reduktorami gazowymi, a zwłaszcza wodorem, możliwa jest aktywacja homogenna i heterogenna. Zdolność do heterogennej aktywacji wodoru wykazują metale o niecałkowicie zapełnionych powłokach d, np. nikiel, kobalt, miedź, platynowce itd. Zdolność do

aktywacji heterogennej wodoru ma również pewna grupa związków chemicznych, np. antrachinon, siarczan żelazawy, tioacetamid, związki chromu(II), chlorek palladowy. Bardzo dobrymi aktywatorami wodoru cząsteczkowego są związki międzymetaliczne, np. węglik wolframu, a także azotki i borki metali.

Aktywacja homogenna w procesie redukcji ma znacznie mniejsze znaczenie. Ten typ aktywacji wodoru cząsteczkowego wykazują jony Cu(I), Cu(II), Ag(I), Hg(II), Pd(II). Właściwość ta zależy również od obecności odczynnika kompleksującego i stałej trwałości powstającego związku kompleksowego. Większa stała trwałości kompleksu wiąże się ze słabszą zdolnością do aktywacji wodoru cząsteczkowego. Z odpowiednich diagramów równowag E -pH wynika, że niektóre metale (np. miedź, srebro, pallad, arsen, bizmut) można redukować z roztworów wodnych praktycznie w całym zakresie pH. Zakres pH dla redukcji innych metali (nikiel, kobalt, ołów) jest znacznie węższy.

Przebieg redukcji metali z roztworów amoniakalnych zależy od stosunku molowego metalu do amoniaku. Najkorzystniejszy przebieg redukcji miedzi osiąga się przy stosunku molowym amoniaku do miedzi równym 2, kiedy dominującymi formami występowania miedzi w roztworze są jony $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ i $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. W tych warunkach optymalna wartość pH wynosi około 6,2. W przypadku redukcji jonów Ni(II) oraz Co(II) najkorzystniejsze warunki wydzielania tych metali osiąga się przy wartości pH od 8,0 do 8,2, przy stosunku molowym amoniaku do metalu równym 2,3.

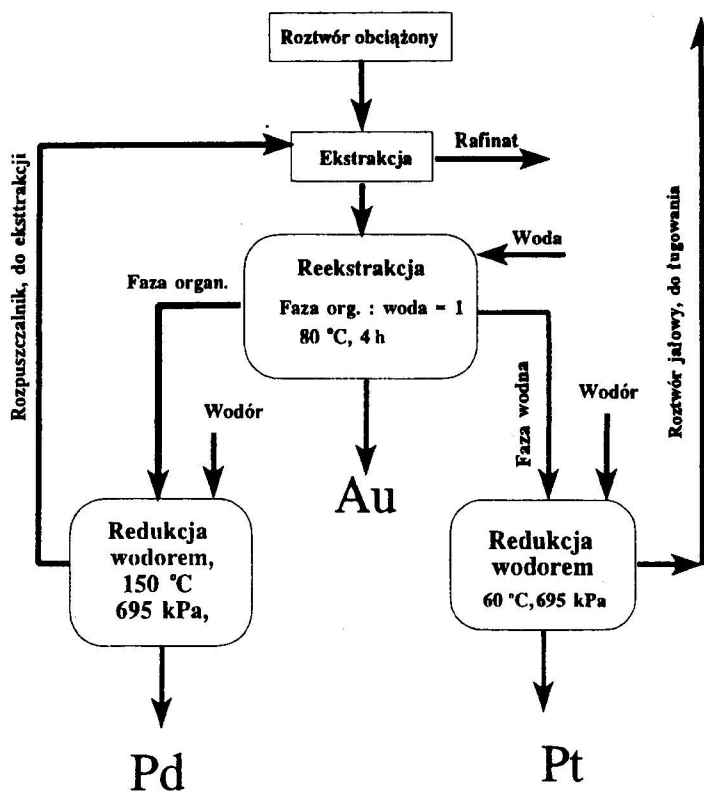
Szybkość procesu redukcji metali z roztworów zależy głównie od temperatury, ciśnienia parcjalego wodoru, stężenia metalu w roztworze, pH początkowego oraz powierzchni reakcji. Analiza wyników dotyczących badań nad wydzielaniem metali z roztworów pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

- szybkość redukcji jest z reguły wprost proporcjonalna do stężenia metalu w roztworze i powierzchni stałego katalizatora,
- zależność szybkości redukcji od ciśnienia parcjalego wodoru i pH jest bardziej złożona i zależy od rodzaju stosowanego buforu oraz warunków hydrodynamicznych (Evans 1967., Mackiv et al. 1957; Burkin, Needes 1975; Meedings et al. 1961; Gupta, Mukherjee 1990).

REDUKCJA METALI Z ROZTWORÓW NIEWODNYCH

Redukcja metali wodorem z roztworów organicznych umożliwia istotne ograniczenie hydrolizy towarzyszącej procesom redukcji w roztworach wodnych. Ponadto, wykorzystanie rozpuszczalników organicznych o wysokiej temperaturze wrzenia pozwala stosować w procesie redukcji znacznie niższe ciśnienie wodoru. Wydaje się również, że wskutek zmniejszonej hydrolizy soli metali, dzięki zastosowaniu rozpuszczalników organicznych, ograniczeniu ulega aglomeracja cząstek produktów redukcji. Obecnie obserwuje się zwiększone zainteresowanie procesami wydzielania metali z roztworów niewodnych. Przyczynia się do tego znaczna selektywność rozdzielania

niklu, kobaltu i miedzi w procesie ich redukcji z roztworów niewodnych. Warunki redukcji niklu, kobaltu, miedzi i innych metali z roztworów organicznych są podobne jak w procesach wydzielania tych metali z roztworów wodnych. Najbardziej do tego celu nadają się ekstrahenty kationowe i silnie rozgałęzione w pozycji α kwasy karboksylowe. Inne substancje organiczne ulegają działaniu wodoru już w temperaturze około 373 K (Burkin 1975). Najczęściej stosuje się obecnie ekstrahenty o handlowych nazwach „Versatic”, „Kelex”, „Cyjanex”.

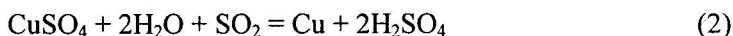


Rys. 1. Schemat technologiczny odzysku metali szlachetnych metodą redukcji ciśnieniowej wodorem

Do redukcji niklu i kobaltu, podobnie jak w roztworach wodnych, niezbędne jest zastosowanie katalizatorów, np. proszków grafitu, niklu lub kobaltu (Van der Zeeuw, Gandon 1976). Połączenie procesów ekstrakcji, zwłaszcza metali szlachetnych z procesem redukcji ciśnieniowej wodorem, pozwala na wydzielenie metalu w formie bardzo czystego proszku i równoczesną regenerację ekstrahenta w jednej operacji jednostkowej. Na rysunku 1 pokazano uproszczony schemat technologiczny otrzymywania metali szlachetnych przez ekstrakcję za pomocą Kelexu i redukcję wodorem (Demopoulos, Prud'Homme 1987).

WYDZIELANIE METALI Z ROZTWORÓW ZA POMOCĄ DWUTLENKU SIARKI

Dwutlenek siarki umożliwia wydzielanie z roztworów wodnych jedynie bardziej szlachetnych metali, jak np. miedź, arsen, platynowce. Nie można tą metodą wyredukować z roztworów np. niklu i kobaltu, na skutek dużej kwasowości roztworu rosnącej w miarę postępu reakcji redukcji. Badania nad zastosowaniem dwutlenku siarki dotyczą więc głównie miedzi. Znane są dwa sposoby wytrącania tego metalu z roztworów wodnych za pomocą dwutlenku siarki. Pierwszy z nich polega na redukcji miedzi gazowym dwutlenkiem siarki w temperaturze 423–473 K. Proces opisuje następujące równanie:



W tych warunkach jednakże redukcji ulega tylko około 50% zawartej w roztworze miedzi. Drugi sposób polega na dwustopniowej redukcji Cu(II) z roztworów amoniakalnych:



Niekorzystny wpływ kwasowości na przebieg redukcji tłumaczy się powstawaniem w roztworze w warunkach redukcji różnych postaci jonu SO_3^{2-} . W celu całkowitego wytrącenia miedzi konieczne jest utrzymanie pH w przedziale od 2,0 do 4,5 (Arbiter et al. 1975, Arbiter, Milligan 1976). Badano również kinetykę i mechanizm redukcji arsenianów gazowym dwutlenkiem siarki. Badania te miały na celu opracowanie alternatywnego sposobu usuwania arsenu obecnego w roztworach po ługowaniu.

Wykorzystując metodę redukcji za pomocą gazowego dwutlenku siarki eliminuje się całkowicie zastosowanie cynku, jako reduktora arsenianów, co prowadziło do emisji arsenowodoru (Palmer et al. 1976). W badaniach tych wykazano, że szybkość redukcji arsenianów nie zależy od stężenia początkowego arsenianów i arseninów, zależy natomiast od stężenia kwasu siarkowego i siarczanu amonowego. Wzrost stężenia kwasu siarkowego, w przeciwieństwie do wzrostu stężenia siarczanu sodowego, prowadzi do zmniejszenia szybkości redukcji. Obserwowano również wzrost szybkości redukcji arsenianów ze wzrostem ciśnienia parcjalego dwutlenku siarki.

PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ REDUKTORÓW GAZOWYCH DO WYDZIELANIA METALI Z ROZTWORÓW

Na podstawie dostępnych danych literaturowych można wyodrębnić następujące grupy zastosowań reduktorów gazowych do wydzielania metali z roztworów:

– Redukcja ciśnieniowa, jako fragment technologii (operacja jednostkowa) w procesie przeróbki rud polimetalicznych. Ważne jest całkowite wydzielenie metali i uzyskanie produktu o maksymalnie wysokiej czystości. Wytrącony metal otrzymuje się w postaci proszku. Ten obszar zastosowań ma znaczenie głównie w technologiach odzyskiwania niklu, kobaltu, a w mniejszym stopniu miedzi.

– Otrzymywanie tzw. proszków kompozytowych, tj. substancji sproszkowanych, na których – za pomocą redukcji ciśnieniowej – jest wytrącany z roztworu metal. Uzyskane otoczki powinny być ciągłe, o jednakowej grubości i ściśle przylegające do powierzchni ziarna.

– Otrzymywanie substancji stanowiących produkty przejściowe, powstające w procesie redukcji metali z roztworów ich soli. Dotyczy to głównie wytrącania tlenu miedziawego, dwutlenku molibdenu, arseniku.

ZASTOSOWANIE WODORU DO WYDZIELANIA METALI Z ROZTWORÓW

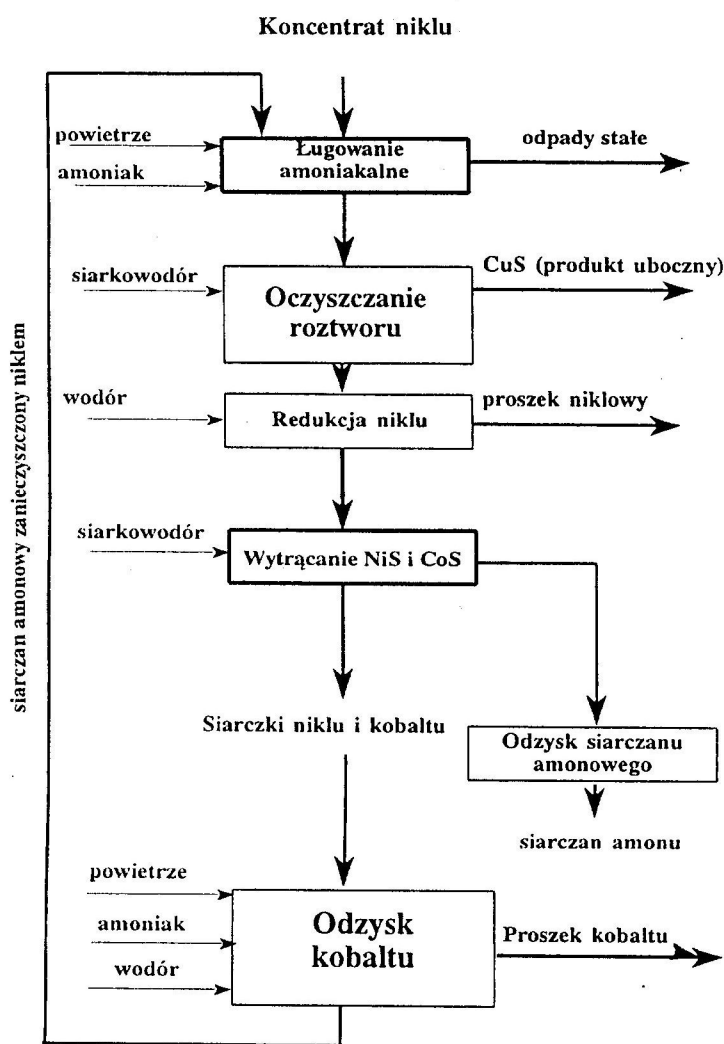
Wydzielanie niklu i kobaltu

Zarówno pierwsze badania z zakresu redukcji ciśnieniowej, jak i projektowane później instalacje przemysłowe, były związane z otrzymywaniem proszków niklu i kobaltu. Pionierem w tej dziedzinie jest firma Sherritt Gordon Mines w Kanadzie. Uruchomiona przez tę firmę w 1954 r. instalacja przemysłowa dostarczała w 1967 r. 15 tys. ton niklu rocznie. Surowcem były koncentraty siarczkowe zawierające 10–14% niklu, 0,3–0,4% kobaltu, 1–2% miedzi, 33–40% żelaza i 28–34% siarki (Evans 1967). Roztwór uzyskany na drodze amoniakalnego ługowania koncentratu poddawany był operacji wytrącania miedzi w postaci siarczku. Jony tiosiarczanowe, siarczkowe i tioniany utleniano następnie w autoklawie do siarczanów. Tak oczyszczony roztwór zawierał około 45–50 g/dm³ niklu, 1–2 g/dm³ kobaltu, 350 g/dm³ siarczanu amonowego. Z tego roztworu po ustaleniu pH za pomocą amoniaku na poziomie 8,0–8,2 prowadzono redukcję w obecności proszku niklowego jako katalizatora.

Proces redukcji prowadzono w temperaturach 453–473 K i pod ciśnieniem parcyjnym wodoru 3,5–4,0 MPa do momentu, gdy stężenie niklu w roztworze osiągnęło wartość 1,0 g/dm³. Z roztworu tego wytrącano za pomocą gazowego siarkowodoru siarczki niklu i kobaltu, a następnie rozpuszczano i utleniano je w kwasie siarkowym. Po usunięciu żelaza, w postaci tlenku żelazowego, i utlenieniu Co(II) do Co(III) wydzielano nikiel w postaci siarczanu amonowo-niklawego, a Co(III) redukowano proszkiem kobaltowym do Co(II). Otrzymany w ten sposób roztwór soli aminokobaltawych poddawano redukcji wodorem w obecności proszku kobaltowego jako katalizatora (rys.2).

Na rysunku 3 pokazano schemat przeróbki siarczków niklu i kobaltu wydzielanych siarkowodorem z roztworów po zredukowaniu niklu wodorem. W podobny sposób otrzymuje się nikiel i kobalt w instalacjach wybudowanych przez firmy Western Mi-

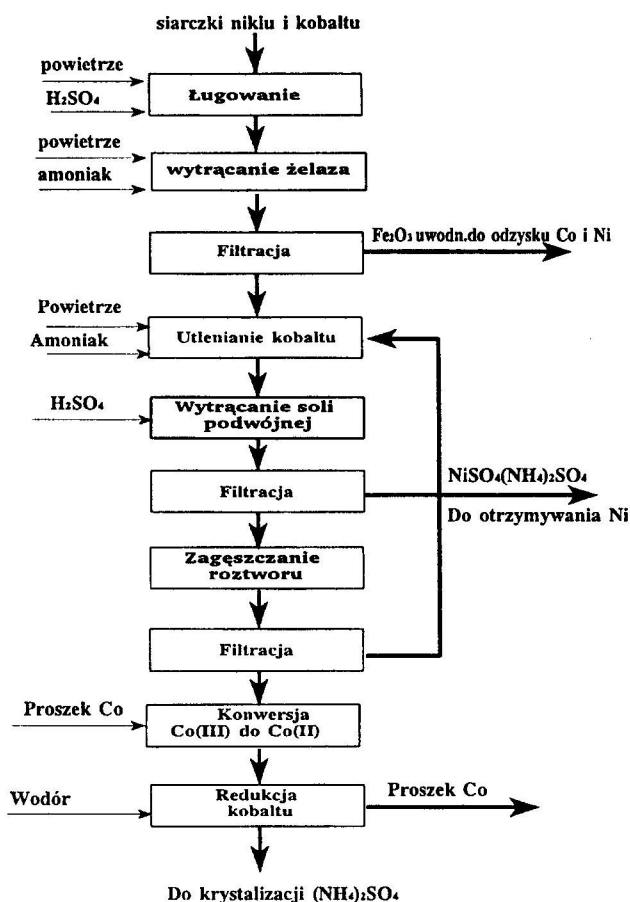
ning Corp., w Kwinana w Australii, Industr. Corp. na Filipinach, Le Nickel de France w Nowej Kaledonii i Pacific Nickel Indonesian.



Rys. 2. Schemat przeróbki koncentratu niklowego (wg Sherritt Gordon Mines)

W latach 60. opracowano technologię wydzielania niklu i kobaltu z roztworów powstałych w wyniku ciśnieniowego ługowania laterytów roztworami kwasu siarkowego. Wybudowano w tym celu instalację w Moa Bay na Kubie. W trakcie ługowania, prowadzonego w temperaturze około 500 K, do roztworu przechodzi nikiel i kobalt, a żelazo pozostaje w osadzie. Za pomocą gazowego siarkowodoru wytrącano siarczki niklu i kobaltu i po rozpuszczeniu otrzymanego koncentratu siarczkowego w roztworze kwasu siarkowego oraz po usunięciu glinu, żelaza i chromu w postaci wo-

dorotlenków uzyskiwano roztwór wyjściowy do redukcji zawierający 50 g/dm³ niklu i 5,0 g/dm³ kobaltu.



Rys. 3. Schemat przeróbki siarczków niklowo-kobaltowych

W Calera w stanie Utah wybudowano instalację do przerobu arsenowych koncentratów kobaltu zawierających 17,5% Co, 20% żelaza, 24% arsenu, 4,0% niklu oraz 0,5% miedzi (Mitchen 1956). W wyniku utleniającego ługowania koncentratu arsen pozostaje w osadzie. Po usunięciu żelaza prowadzi się cementację miedzi za pomocą proszku kobaltowego. Z tak otrzymanego roztworu wydzielano wstępnie kobalt pod ciśnieniem 5,6 MPa i w temperaturze 463 K.

WYDZIELANIE INNYCH METALI ZA POMOCĄ WODORU

Metoda redukcji ciśnieniowej wodorem znalazła ograniczone zastosowanie do odzysku miedzi głównie z surowców wtórnych i produktów przejściowych powstających

w trakcie przeróbki surowców miedziowych. W instalacji firmy Universal Minerals and Metals Inc. złom miedziowy ługuje się węglanem amonowym w temperaturze od 353 do 354 K i pod ciśnieniem normalnym. Roztwór po ługowaniu, zawierający od 140 do 160 g/dm³ miedzi, oczyszcza się z ołowiu i cyny metodą adsorpcji na siarczanie strontu, a następnie wytrąca miedź wodorem w temperaturze 453 K pod ciśnieniem 6,4 MPa (Meddings, Evans 1971).

Firma Arizona Chemicopper Corp. odzyskuje miedź z roztworów po ługowaniu zwałów rud tlenkowych miedzi kwasem siarkowym. Miedź wycementowaną za pomocą wiórów żelaznych rozpuszcza się w roztworze amoniakalnym, a następnie wytrąca pod ciśnieniem wodoru 3,0 MPa. Roztwór po redukcji zawracany jest do ługowania (Meddings, Evans 1971). W Rosji wybudowano półprzemysłową instalację do produkcji proszków miedzi o różnych właściwościach fizykochemicznych z przeznaczeniem do otrzymywania materiałów spiekanych (Bogdaszew et al. 1983).

Redukcję ciśnieniową wykorzystano w technologii przeróbki siarczkowych koncentratów ołowiu w instalacji firmy Bunker Hill Company w Kellop (USA) (Mackiv et al. 1966). Jednym ze sposobów wydzielania molibdenu z roztworów powstających w wyniku ługowania koncentratów molibdenowych sodą lub amoniakiem może być redukcja wodorem. Proces prowadzi się w temperaturze 453 K pod ciśnieniem wodoru 2,4 MPa. Wytrącony w ten sposób dwutlenek molibdenu poddawany jest dalszej redukcji wodorem w temperaturze około 1100 K.

OTRZYMYWANIE PROSZKÓW KOMPOZYTOWYCH

Dobrze pokryte proszki kompozytowe otrzymuje się wówczas, gdy substancja powlekana spełnia następujące warunki:

- wykazuje zdolność do aktywacji wodoru cząsteczkowego,
- nie ulega reakcji ze składnikami roztworu ani też nie rozpuszcza się w wodzie w warunkach redukcji,
- wykazuje większą zdolność do aktywacji wodoru niż świeżo strącony metal,
- charakteryzuje się wąską klasą ziarnową, co zapewnia równomierne pokrycie,
- jest odporna na działanie podwyższonego ciśnienia i podwyższonej temperatury.

Możliwe jest również powlekanie substancji nie wykazujących zdolności do aktywacji wodoru cząsteczkowego, po uprzednim ich aktywowaniu, za pomocą antrachinonu lub chlorku palladowego.

Zarówno pierwsze badania nad otrzymywaniem proszków kompozytowych, jak również ich produkcja są dziełem firmy Sheritt Gordon Mines. Metodą redukcji ciśnieniowej wodorem otrzymuje się całą gamę proszków pokrytych niklem, kobaltem, miedzią i molibdenem. Można w ten sposób uzyskać proszki metali, niemetałów, tlenków, węglików, azotków i borków pokrytych zwartą otoczką metalu w wyniku redukcji wodorem z roztworów odpowiednich soli. Znane są również proszki kompozytowe na osnowie diamentu, teflonu, szkła (Kunda 1971, Clegg 1981).

Opracowano również technologię pośredniego nanoszenia otoczek miedziowych na proszki srebra, platyny, grafitu, fluorku wapnia, dwusiarczku molibdenu, w wyniku wstępnego pokrycia tych proszków warstwą niklu w procesie redukcji wodorem, i zastąpienia jej otoczką miedziową na drodze cementacji (Kunda 1971). Proszki kompozytowe mają szerokie zastosowanie przy otrzymywaniu różnego rodzaju stopów metali, taśm porowatych, wykorzystywanych jako elektrody w bateriach kadmo-niklowych, materiałów łożyskowych o niskim współczynniku tarcia, jako uszczelnienia w turbinach lotniczych lub jako powłoki mające praktyczne zastosowanie w procesie regeneracji zużytych części maszyn metodą napyłania plazmowego.

ŁUGOWANIE CIŚNIENIOWE

W ostatnich latach obserwuje się znaczący rozwój technologii wykorzystujących procesy ciśnieniowe (a więc i autoklawy) w przeróbce różnego rodzaju surowców metodami hydrometalurgicznymi. Rozwój ten dotyczy także ługowania ciśnieniowego. Zastosowanie autoklawów umożliwia intensyfikację procesów ługowania prowadzonych w warunkach podwyższonego ciśnienia i podwyższonej temperatury. Często warunki, w jakich prowadzi się proces ługowania ciśnieniowego, pozwalają na wyeliminowanie z procesu technologicznego wstępnej obróbki surowców, polegającej np. na prażeniu nasiarczającym, obróbce termicznej itd.

Dzięki zastosowaniu autoklawów można odzyskiwać z różnych surowców trudno rozpuszczalne związki oraz realizować reakcje, których szybkość w temperaturach niższych niż 373 K i pod ciśnieniem normalnym jest znikomo mała. Wiadomo, że np. wzrost temperatury do 394 K i ciśnienia parcjalego do 0,35 MPa w autoklawach z mieszaniami powoduje 10-krotny wzrost szybkości ługowania. Autoklawy umożliwiają też prowadzenie procesów ługowania, w których utleniaczem jest sprężony gaz (głównie tlen).

Podwyższone ciśnienie i podwyższona temperatura przesuwają również w pożądanym kierunku równowagi procesu ługowania. Mechanizmy procesów ługowania ciśnieniowego, ze względu na specyficzne warunki są z reguły złożone i możliwa jest jedynie identyfikacja niektórych produktów reakcji. Analiza równowag procesów ługowania ciśnieniowego możliwa jest dzięki wykorzystaniu diagramów równowag Eh-pH.

Ujmując rzecz historycznie, pierwszą technologią wykorzystującą procesy ługowania ciśnieniowego była opracowana na początku XX-tego wieku metoda Bayera otrzymywania tlenku aluminium z boksytów ługowanych roztworami alkalicznymi w temperaturze od 423 K do 453 K i pod ciśnieniem od 414 kPa do 828 kPa (Gupta, Mukherjee 1990). Ługowanie ciśnieniowe zastosowano do przeróbki koncentratów cynku metodą Sheritt Gordon Mines (Forward, Veltman 1959). Koncentraty cynku poddaje się w niej kwaśnemu ługowaniu utleniającemu w temperaturze 383 K i przy ciśnieniu parcjale tlenku 0,23 MPa. Po 6 godzinach do roztworu przechodzi do 98% cynku, a siarka wytrąca się w postaci elementarnej. Roztwór po ługowaniu zawierający 150 g Zn/dm³ oczyszcza się od miedzi, żelaza, niklu i kobaltu i przez elektrolizę

wydziela metaliczny cynk o dużej czystości. W 1981 r. firma Cominco Ltd. uruchomiła w Trail w Nowej Kolumbii zakład przeróbki koncentratu cynkowego metodą ługowania ciśnieniowego produkując cynk elektrolityczny i siarkę w postaci płynnej (Gupta, Mukherjee 1990).

Znana jest również technologia wykorzystująca proces ługowania ciśnieniowego do przeróbki siarczkowych koncentratów ołowiu (Mackiv et al. 1966). W metodzie tej koncentraty ołowiu traktuje się wodą w autoklawie w temperaturze 478 K do 500 K przy ciśnieniu parcjalnym tlenu od 0,4 do 0,8 MPa. W czasie ługowania siarczek ołowiu(II) przechodzi w siarczan ołowiu (II) i pozostaje w fazie stałej. Siarczan ołowiu ekstrahuje się aminami organicznymi, wytrąca dwutlenkiem węgla węglan ołowiu i poddaje go redukcji wodorem do metalu.

Ługowanie ciśnieniowe wykorzystano również do przeróbki koncentratów molibdenowych (Kunda, Rudyk. 1965; Fassel, Wadsworth 1954). Koncentrat molibdenowy poddaje się ługowaniu węglanami w temperaturze 473 K do 503 K przy ciśnieniu parcjalnym tlenu 0,1 MPa. Po zakończeniu procesu ługowania do roztworu przechodzi do 98% molibdenu. Po oczyszczeniu roztworu wydziela się z niego, metodą redukcji ciśnieniowej wodorem, dwutlenek molibdenu. Związek ten redukuje się następnie wodorem w temperaturze 1223 K.

Procesy ługowania ciśnieniowego w podwyższonej temperaturze są szczególnie intensywnie wykorzystywane do odzysku niklu i kobaltu z koncentratów siarczkowych i rud laterytowych. Zagadnienie to zostało bardziej szczegółowo omówione w rozdziale poświęconym redukcji ciśnieniowej.

PODSUMOWANIE

Z przedstawionego w opracowaniu materiału wynika, że zastosowanie reduktorów gazowych do wydzielania metali lub ich związków z roztworów wodnych pozwala osiągnąć wysoki stopień wydzielania oraz uzyskać produkty o wysokiej czystości, charakteryzujące się interesującymi własnościami fizykochemicznymi. W odniesieniu do metali bardziej rozpowszechnionych (Cu) redukcja ciśnieniowa może stanowić cenne uzupełnienie powszechnie stosowanych technologii ogniowych i elektrochemicznych, wówczas, gdy w rachubę wchodziłaby przeróbka niewielkich ilości półproduktów i odpadów hutniczych.

Dane literaturowe i wyniki badań własnych wskazują jednoznacznie na szerokie potencjalne możliwości zastosowania reduktorów gazowych do wydzielania metali towarzyszących rudom miedzi z różnorodnych roztworów znajdujących się w obiegu technologicznych w przemyśle miedziowym, np. odmiedziowanie i usuwanie arsenu z elektrolitu porafinacyjnego, przetwarzanie siarczanu niklawego na proszek niklowy i proszki kompozytowe. Można zatem przyjąć, że podjęcie prób wprowadzenia metod redukcji ciśnieniowej do praktyki w krajowym przemyśle metali nieżelaznych jest ze wszech miar celowe.

LITERATURA

- ARBITER N., MILLIGAN D.A., CHINAY R.M. (1975), Int. Chem. E., Symp., Seria nr 42, s. 1–9.
- ARBITER N., MILLIGAN D.A., *Extractive Metallurgy of Copper*, vol. 2, Metal. Soc. A.J.M.E.
- BOGDASZEV W.F., GIELIESZWILLI T.P., Kabanov P.F., *Cvietn. Met.*, nr 4, 1983. s. 29–31.
- BURKIN A.R., NEEDES C.R.S. (1975), *Leaching and Reduction in Hydrometallurgy*, I.M.M., s. 91–96.
- BURKIN A.R. (1975), *Phys. Chem. Process. Metall.*, Richardson Conf. Pap. 1973 r. Chem. Abst r. vol.83, nr.13858.
- CLEGG M.A., *Modern Develop. Powd. Metall.* (1981), nr. 12, s. 153–175.
- DEMOPOULOS G.P., PRUD'HOMME P.J.A., Patent USA nr 4654145, 1987.
- EVANS D.J.I. (1967), *Advances in Extractive Metallurgy*. Proceedings of a Symposium held in London, 17–20 April, s. 831–907.
- FASSEL W.M., WADSWORTH M.E. (1954), *J. Metals.*, 6, s.794–800.
- FORWARD F.A., VELTMAN H. (1959), *J. Metals*, 11, s. 836–840.
- GUPTA C.K., MUKHERJEE T.K. (1990), *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, C. R.C. Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston.
- KUNDA W., *High Temp. – High Pressure* (1971), vol. 3, s. 593–612.
- KUNDA W., Patent RFN., nr 2530518.
- KUNDA W., RUDYK B., PLANSEEBE R. (1965) *Pulvermet.*, 13, s.157–168.
- MACKIV V.N., LIN W.C., KUNDA W. (1957), *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.*, 209, s. 786–793.
- MACKIV V.N., BENZ T., EVANS D.J.I. (1966), *Metall. Rev.* nr 11, s. 143–158.
- MEDDINGS B., EVANS D.J.I. (1971), *Can. Min. Metall. Bullet.* vol. 74, s. 42–51.
- MEDDINGS B., KUNDA W., MACKIV V.N. (1961), *Powder Metallurgy*, Leszynski W., (ed.), New York: Interscience, s. 775–798.
- MITCHEN J.S. (1956), *Mining Engng.*, nr 8, s. 1093–1095.
- PALMER B.R., NAMI F., FUERSTENANAU. (1976), *Metallurgical Trans.*, Sect. B, vol. 7B, nr 3, s. 385–390.
- VAN DER ZEEUW A.J., GANDON L. (1976), *Int. Chem. E. Symp.*, Seria nr 42, s.111–119.

Wódka J. (1994), *Pressure hydrometallurgy, Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 245–260 (Polish text)

The principles of the pressure reduction, especially the deposition of metals from solutions with gaseous reductors under hydrothermal conditions are described. The possible fields of applications of the pressure reduction and examples of application of the one for processing of the different raw materials are presented.

The pressure leaching and the known technologies using this unit operation are shortly characterized.