

Izabela Hudyma
Zakład Przeróbki Rud
ZB i PM "CUPRUM"

PROCES SEGREGACJI RUD MIEDZI

Jednym z ważniejszych problemów metalurgicznych jest opracowanie metody odzysku metali z niskoprocentowych rud tlenkowych i tlenkowo-siarczkowych, dla których konwencjonalne metody przerobu są nieopłacalne. Ostatnio rozważa się coraz częściej zastosowanie procesu segregacji do odzysku z rud takich metali jak antymon, bizmut, kobalt, miedź, złoto, ołów, nikiel, pallad, srebro, cyna i tytan. Należy jednak zaznaczyć, że w chwili obecnej technologii przerobu wyszły poza badania laboratoryjne jedynie w przypadku rud miedzi i niklu.

Proces segregacji polega na prażeniu rudy tlenkowej z solą chlorkową i stałym czynnikiem redukcyjnym. Zawarty w mineralu metal przechodzi w lotny chlorek, który redukuje się na powierzchni węgla lub koksu w postaci wolnej. Stąd zostaje odzyskiwany metodą tradycyjną taką jak flotacja, separacja magnetyczna itp.

Z początkiem lat dwudziestych J. C. Moulden i B. Taplin otrzymali metaliczną miedź podczas prażenia chlorkowej rudy miedzi zawierającej atakmit $2\text{Cu}/\text{OH}/_2 \cdot \text{CuCl}_2$ z węglem.

Odkrycie swoje opisali i opatentowali, podając warunki przebiegu procesu, ilości dodatków chlorujących i redukujących.

Rozwój procesu segregacji zawdzięcza się pionierskim pracom prof. M. Rey'a, który opracował teoretyczne podstawy mechanizmu tworzenia lotnych chlorków miedzi oraz ich redukcji, natomiast opracowanie procesu w skali pilotowej jest zasługą E. T. Pikney'a i N. Plint'a oraz K. E. Mackey'a i N. Gobson'a.

Pierwsze pilotowe zakłady odzyskujące miedź na drodze segregacji powstają w 1931^{/1,2/} przy kopalni Alaska w Południowej Rodezji i w Katandze /Kongo Belgijskie/. Dalsze próby wprowadzenia procesu segregacji do technologii otrzymywania miedzi podjęte zostają w latach 50-tych w Akjoujt w Mauretanii, w Peru przy Lampa Mining Co. na złożach rud Berenguela^{/4,13/}.

Sposób prowadzenia procesu segregacji, wybór metody jedno- lub dwustopniowej w zależności od rodzaju rudy, dobór czasu, tem-

peratury, uziarnienia rudy, dodatków chlorujących i redukujących został dokładnie przebadany przez United States Bureau of Mines w latach 50-tych^{/5/}. Wyniki tych doświadczeń zostały sprawdzone w Arizonie, w zakładach przerabiających 175 t/dobę i 500 t/dobę. Dokonano tam również ekonomicznej oceny procesu. Najpoważniejszym problemem utrudniającym sprawne prowadzenie procesu segregacji pozostawał brak odpowiedniej aparatury, a w szczególności pieców. Problem ten został rozwiązany w metodzie zwanej technologią TORCO, a opracowanej przez anglo-amerykańską korporację działającą od 1960r w Płdn. Afryce /w Zambii/.

W metodzie tej zaproponowano użycie reaktora fluidyzacyjnego, którego przydatność sprawdzono w badaniach laboratoryjnych, poprzez pilotowe, aż do przemysłowych, przerabiających 4000 ton rudy na dobę^{/3/}.

Mechanizm procesu segregacji rud miedzi

Proces segregacji jest stosowany do otrzymywania miedzi metalicznej z rud utlenionych i tlenkowo-siarczkowych, przy czym te ostatnie powinny być wstępnie prażone przed właściwym procesem segregacji.

W całokształcie reakcji chemicznych składających się na proces segregacji można wyodrębnić trzy zasadnicze etapy:

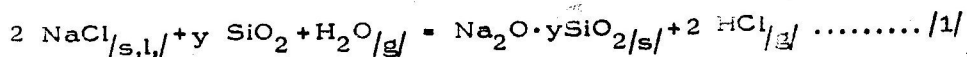
1. Wydzielenie gazowego chlorowodoru.
2. Utworzenie lotnego chlorku miedzi.
3. Redukcja chlorku miedzi do wolnego metalu.

Etap 1. Wydzielenie gazowego chlorowodoru

Podstawą procesu segregacji jest szybkie powstawanie gazowego chlorowodoru oraz jego recyrkulacja w zamkniętej przestrzeni reakcyjnej.

Gazowy chlorowódor powstaje w wyniku hydrolizy soli chlorkowej w obecności krzemionki lub glinokrzemianów^{/6,7,8,9,10,11/}. Spośród wielu halogenków, chlorek sodowy został uznany za najlepszy czynnik chlorujący w procesie segregacji rud miedzi.

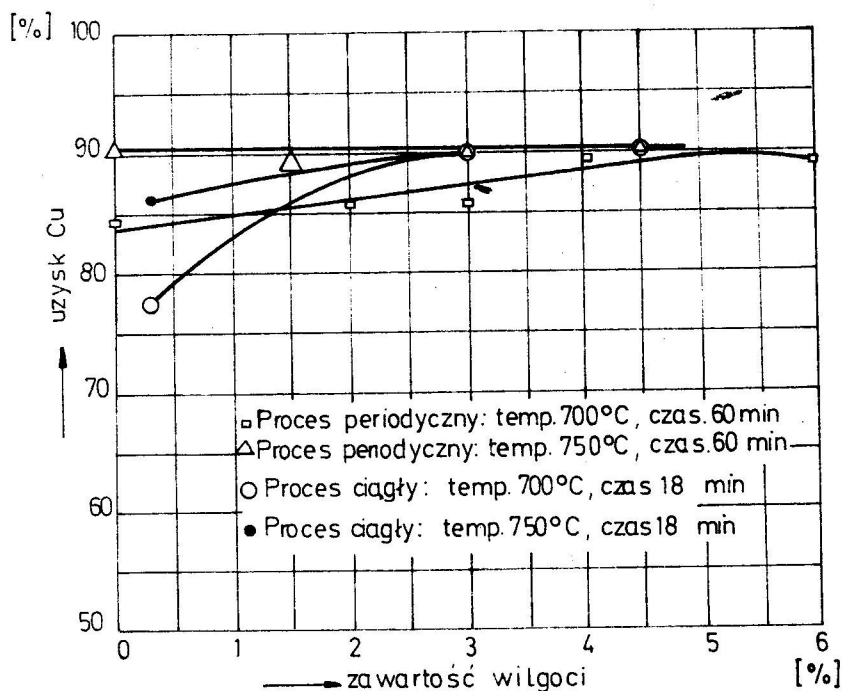
Kinetyka reakcji hydrolizy chlorku sodowego w obecności krzemionki i pary wodnej została przebadana w zakresie temperatur od 600-1000°C przez W. N. Hanfa i M. J. Sole^{/6/}.



Prześledzili oni wpływ struktury krzemionki na powstawanie gazowego chlorowodoru oraz ustalili, że produktem reakcji w temperaturze procesu segregacyjnego /ok. 750°C/ jest obok chlorowodoru dwukrzemian sodu /stosunek SiO₂ do Na₂O jest bliski 2/. Chociaż reakcja tworzenia chlorowodoru jest w pierwszej chwili niekorzystna termodynamicznie, to jednak tworzący się krzemian jest rozpuszczalny w krzemionce^{/9/}, co korzystnie przesuną równowagę reakcji w stronę tworzenia produktów,

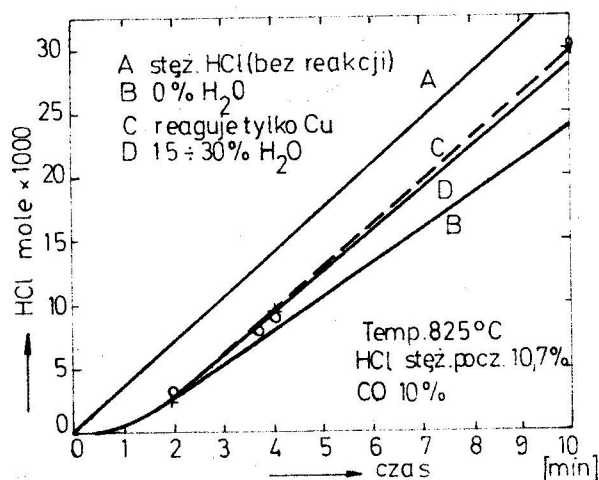
Utworzenie gazowego chlorowodoru jest uwarunkowane obecnością wody, która zazwyczaj wchodzi w skład skały płonnej, minerałów glinowych, koksu, węgla itp.

Minimalna ilość pary wodnej, zapewniająca sprawny przebieg segregacji wynosi 3% obj. fazy gazowej. Stwierdzono, że zawartość pary wodnej można regulować w szerokich granicach i nawet jej 20% dodatek nie wywiera ujemnego wpływu na uzysk metalu /rys. 1/.



Rys. 1. Wpływ zawartości wilgoci na uzysk miedzi w procesie segregacji /wg C. Rampack'a i in.^{/5/}.

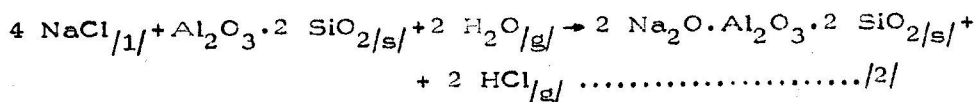
Rola pary wodnej w procesie segregacji nie ogranicza się jedynie do wytworzenia gazowego chlorowodoru. Zapobiega ona skutecznie wydzielaniu się metalicznego żelaza obok miedzi, gdyż w warunkach procesu segregacji następuje hydroliza związków żelaza.



Rys. 2. Krzywe miareczkowania HCl zawartego w gazach wylotowych. Wpływ pary wodnej na ilość wytworzonego chlorowodoru (wg M. I. Brittan'a i R. R. Liebenberga^{9/}).

Na rys. 2 krzywa B odpowiada aktualnemu stężeniu $[HCl]_g$ podczas chlorowania Cu i Fe /0% H₂O/. Ekstrapolowana krzywa C podaje stężenie $[HCl]_g$ w przypadku tworzenia tylko chlorku miedzi. Różnica pomiędzy krzywą B i C odpowiada ilości chlorowodoru zużytego na chlorowanie żelaza podczas nieobecności wilgoci w atmosferze pieca. Produkt hydrolizy NaCl - gazowy chlorowodor pojawia się już w temp. 500°C, ale dopiero powyżej 700°C otrzymuje się go w ilości zapewniającej sprawne chlorowanie minerałów miedziowych.

Zwrócono uwagę, że gazowy chlorowodor tworzy się o wiele łatwiej w obecności glinokorzemianów, które zazwyczaj wchodzi w skład rud miedzi^{5,8,9/}:



M. I. Brittan i R. R. Liebenberg, badając kinetykę całego zespołu reakcji składających się na proces segregacji, określili reakcję hydrolizy jako reakcję szybką, w której rozkład NaCl następuje w czasie krótszym niż 1 sek. Uzyskiwane ciśnienia parcjalne chlorowodoru są wysokie.

Tablica I. Ciśnienie parcjale HCl uzyskane podczas procesu segregacji rud Nchanga /wg M.I. Brittan i R.R. Liebenberg^{/9/}/.

Temp.	P _{HCl}	mmHg		Czas trwania min.
	O% H ₂ O	15% H ₂ O	25% H ₂ O	
750°C	14	35	34	4
800°C	28	48	51	2
850°C	66	83	94	-

W tablicy I przedstawiono ciśnienie parcjale chlorowodoru, otrzymane przy różnych zawartościach pary wodnej i przy różnych temperaturach.

Optymalne warunki tworzenia chlorowodoru uzyskuje się stosując sól o uziarnieniu 100-200 mesh, przy uziarnieniu rudy ok. 10 mesh.

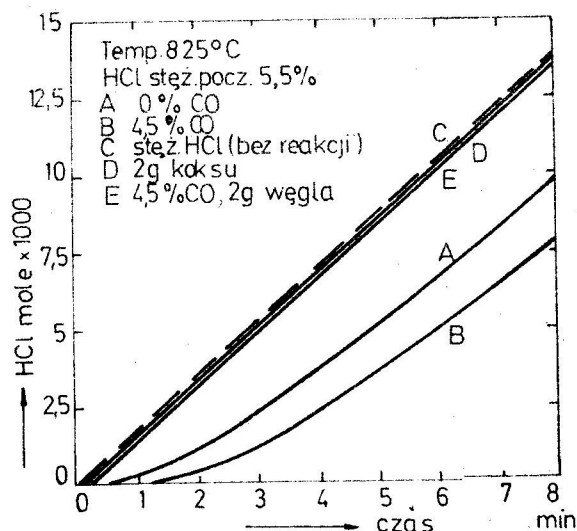
Tablica II. Optymalne warunki prażenia i wyniki metalurgiczne otrzymane podczas procesu segregacji /wg I. Iwasaki^{/11/}/.

Warunki prażenia

sól	0,1 - 1%
węgiel lub koks	1 - 1,5%
temp.	750 - 850°C
Wyniki metalurgiczne	
koncentrat	20 - 27%
uzysk	90 - 95%

Ilości chlorku sodowego dodawanego do wsadu wynoszą od 0,1 - 1% /tabl. 2/ co jest ilością wielokrotnie niższą od wyliczonej stechiometrycznie /rudy poddawane procesowi segregacji zawierały od 0,7 - 5% Cu/.

Znajduje to wytłumaczenie w tym, że wodór wytworzony podczas hydrolizy jest wielokrotnie używany do chlorowania miedzi zawartej w rudzie. Lotne chlorki miedzi redukowane gazowym wodorem na powierzchni stałego reduktora odtwarzają chlorowodór w ilości tak dużej, że zapewnia to utrzymanie wysokiego ciśnienia chlorowodoru do prowadzenia ciągłego chlorowania odkrywających się warstw tlenków miedzi.



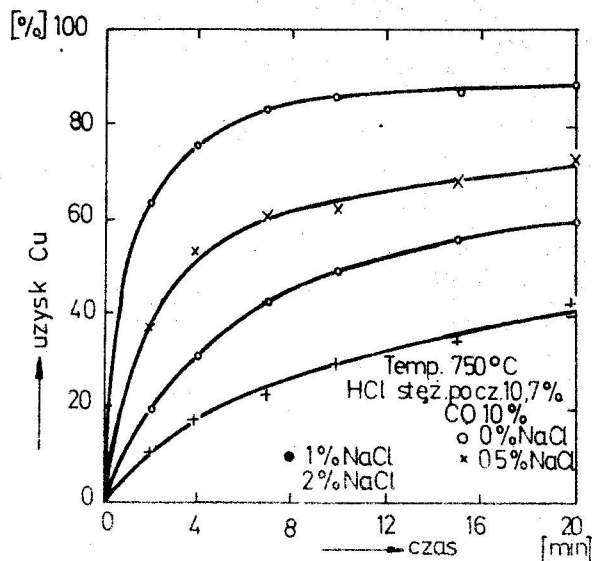
Rys. 3. Krzywe miareczkowania HCl zawartego w gazach wylotowych. Wpływ CO i reduktora węglowego na ilość wytworzonego chlorowodoru (wg M. I. Brittan'a^{8/}).

Ilości odtwarzanego chlorowodoru w koksie i węglu zostały przedstawione na rys. 3 krzywymi D i E. Stężenie chlorowodoru odpowiada stężeniu chlorowodoru na wejściu /bez reakcji z miedzią/ przedstawionemu krzywą C.

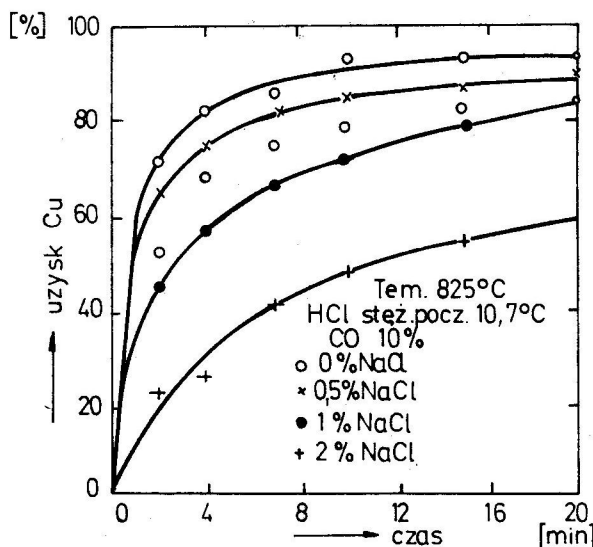
Ilość soli kuchennej wprowadzanej do segregowanych rud miedzi musi być ściśle przestrzegana. Zarówno C. Rampacek jak i M. I. Brittan zauważyli, że wprowadzenie już 2% NaCl w stosunku do wsadu rudy pogarsza znacznie uzyskiwane wyniki.

Wykonano szereg prób ze zmienną ilością soli kuchennej wprowadzanej do wsadu chlorowanego niezależnie gazowym chlorowodem^{9/}.

Uzysk miedzi uzależniony głównie od temperatury prowadzenia procesu spadł gwałtownie podczas zwiększania ilości NaCl /rys. 4 i 5/.



Rys. 4. Wpływ dodatku NaCl na uzysk miedzi krzemianowej rudy z Nchanga. 750°C (wg M. I. Brittan'a i R. R. Liebenberga^{9/})



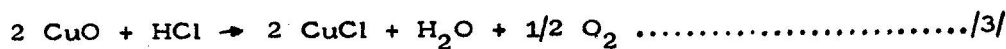
Rys. 5. Wpływ dodatku NaCl na uzysk miedzi krzemianowej rudy z Nchanga. 825° (wg M. I. Brittan'a i R. R. Liebenberga^{9/})

Wyraźne pogorszenie wydajności procesu segregacji jest spowodowane rozpuszczalnością chlorku miedziowego CuCl w chlorku sodowym. Oba chlorki tworzą roztwory stałe, odznaczające się niską prężnością par, a co za tym idzie chlorek miedzi nie może ulec migracji na powierzchnię reduktora, skąd odzyskiwany jest w postaci wolnej.

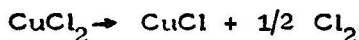
Etap 2. Utworzenie lotnego chlorku miedzi

Tylko takie metale, które tworzą lotne, trwałe i łatwo redukujące się chlorki mogą być odzyskiwane na drodze segregacji. Ażeby otrzymać lotny chlorek, miedź musi znajdować się w rudzie w postaci tlenkowej. Jeżeli przeróbce poddaje się rudy utlenione wówczas stosuje się proces jednostopniowy, polegający na bezpośrednim zmieszaniu wsadu z czynnikiem chlorującym i redukującym, a następnie ogrzaniu całości do żądanej temperatury w atmosferze beztlenowej. W przypadku rud mieszanych, tlenkowo-siarczkowych, zaleca się proces dwustopniowy. Rudę praży się wstępnie w atmosferze utleniającej w 825° - 900°C około 30 min. a następnie dodaje sól i węgiel i przeprowadza właściwy proces segregacji.

Szczegółowe poszukiwania czynnika decydującego o szybkości procesu segregacji wskazały jednoznacznie na reakcję chlorowania jako na najwolniejszą reakcję całego procesu^{9, 12, 12/}



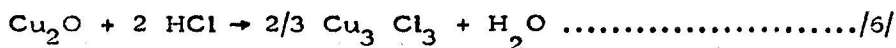
Wyklucza się istnienie chlorku miedziowego, gdyż w warunkach segregacji jest on nietrwały i rozkłada się wg reakcji:



W prawidłowo prowadzonym procesie segregacji wymaga się, ażeby miedź była przetransportowana ze złoża w postaci lotnego chlorku i wydzielala się w stanie wolnym na powierzchni reduktora.

Chlorek miedziowy charakteryzuje się zbyt niską prężnością par /0,01 mm Hg w 25° i 0,05 mm Hg w 825°/, ażeby w stosunkowo krótkim czasie trwania procesu segregacji móc przenieść całą miedź na powierzchnię reduktora węglowego. Stwierdzono, że w warunkach panujących w procesie segregacji chlorek miedziawy występuje w postaci trimeru Cu_3Cl_3 , odznaczającego się dużą prężnością par^{/8/} /17 mm Hg w 700° i 40 mm Hg w 825°C/.

Wobec powyższego reakcja chlorowania miedzi powinna przyjąć następującą postać:



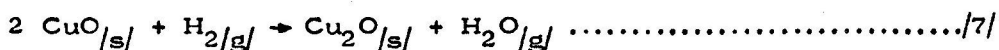
$$\Delta G_{800^\circ}^\circ = - 13,22 \text{ kcal/mol}$$

Reakcja chlorowania tylko w początkowym okresie przebiega szybko. W ciągu kilku pierwszych sekund ulega chlorowaniu ok. 75% całej miedzi. Trudności pojawiają się przy próbach dalszego podniesienia uzysku, kiedy to do fazy gazowej należy przeprowadzić miedź tworzącą trwałe związki, często powstające podczas przeróbki.

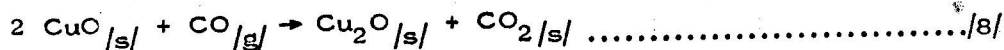
Chociaż szybkość reakcji chlorowania jest proporcjonalna do ciśnienia parcjalego chlorowodoru, to jednak możliwości wprowadzania soli chlorkowej do wsadu są ograniczone, jak o tym wspomniano poprzednio.

Poszukiwania autorów zmierzające do poprawienia kinetyki reakcji skoncentrowały się na otrzymaniu niższych tlenków miedzi, których reakcja chlorowania odznacza się korzystną zmianą potencjału termodynamicznego. /reakcja 6/. Otrzymywaniu zasadowych tlenków sprzyja łagodna atmosfera redukcyjna, którą w procesie segregacji zapewnia obecność tlenku węgla.

Tlenek miedziowy można otrzymać w wyniku redukcji wodorem lub tlenkiem węgla:



$$\Delta G_{800^\circ}^\circ = - 37,65 \text{ kcal/mol}$$



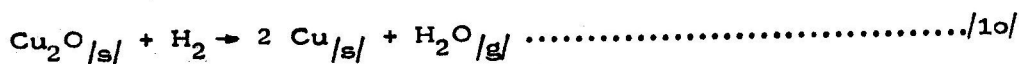
$$\Delta G_{800^\circ}^\circ = -37,94 \text{ kcal/mol}$$

Wodór w atmosferze procesu segregacji powstaje w wyniku reakcji węgla z parą wodną:

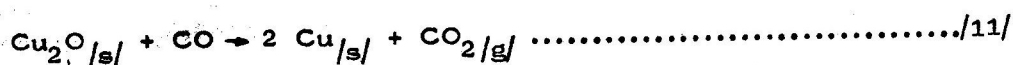


$$\Delta G_{800^\circ}^\circ = -4,13 \text{ kcal/mol}$$

Stworzenie zbyt silnej atmosfery redukcyjnej podczas procesu segregacji kryje w sobie niebezpieczeństwo uprzywilejowania reakcji "in situ", podczas których tlenki miedzi zostają przeprowadzone w postaci metaliczną na złożu:



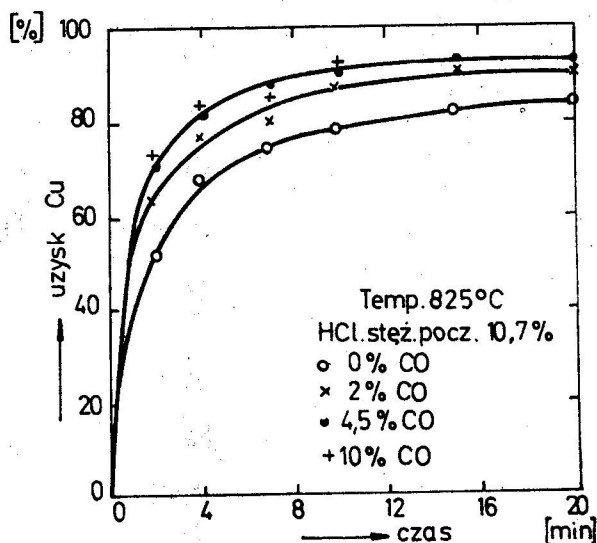
$$\Delta G_{800^\circ}^\circ = -23,35 \text{ kcal/mol}$$



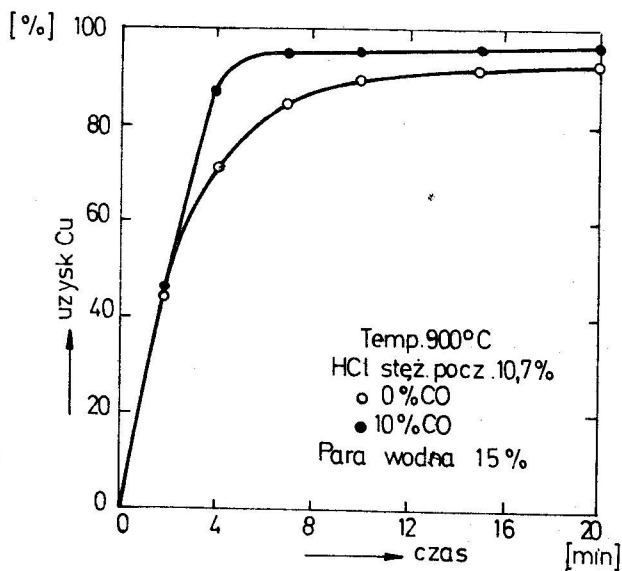
$$\Delta G^\circ = -23,64 \text{ kcal/mol}$$

Tak wydzielona miedź jest często niedostępna flotacyjnie oraz szczególnie odporna na chlorowanie. Wydzielona na skale pływnej jest w zasadzie stracona i przechodzi do odpadów.

Wykonano szereg prób, które pozwoliły ustalić maksymalne stężenie tlenku węgla, zapewniające skuteczną redukcję tlenku miedziowego do miedziawego.



Rys. 6. Wpływ CO na uzysk miedzi z krzemianowej rudy Nchanga. 825°C (wg M. L. Brittan'a i R. R. Liebenberga^{9/})



Rys. 7. Wpływ CO na uzysk miedzi z tlenkowej rudy Akjout. 750°C (wg M. I. Brittan'a i R.R. Liebenberga^{/9/})

Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono uzyski miedzi osiągnięte dla różnego rodzaju rud w zależności od zawartości tlenku węgla, przy stałym stężeniu chlorowodoru. Ruda z Nchanga jest rudą krzemianową, zawierającą wermikulit miedziowy $[Mg, Fe, Cu_3 / AlSi_3O_{10} / OH]_3 \cdot$

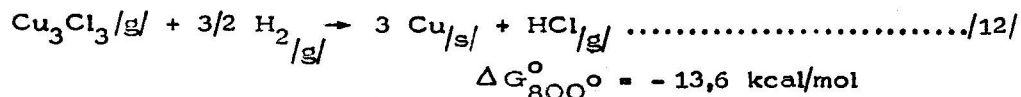
$4 H_2O$, natomiast ruda z Akjout jest rudą tlenkową, w której minerałem miedzionośnym jest malachit $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

Wprowadzając tlenek węgla do atmosfery pieca znacznie skraca się czas reakcji. Jak wynika z rys. 6, po wprowadzeniu 4,5% CO ten sam uzysk zostaje osiągnięty w czasie 5-krotnie krótszym.

Stężenie tlenku węgla można regulować w szerokich granicach: wprowadzony w ilości powyżej 20% do atmosfery pieca powoduje obniżenie uzysku segregowanego metalu.

Etap 3. Redukcja chlorku miedzi do wolnego metalu

Etap redukcji nie jest procesem dokładnie zbadanym. Przypuszcza się, że miedź jest redukowana za pomocą wodoru związanego chemicznie na powierzchni stałego reduktora.



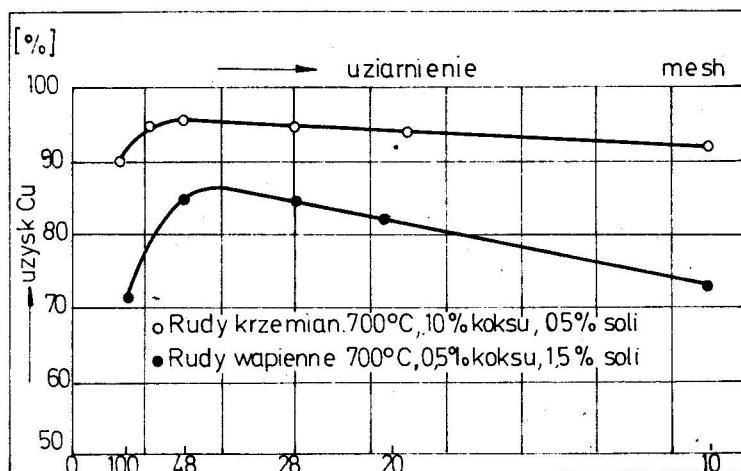
Wyniki doświadczeń przedstawione na rys. 3 wykluczają uznanie tlenku węgla jako głównego reduktora $[C = E, E \neq B]$

Reakcja redukcji chlorku miedzi wodorem jest reakcją uprzywilejowaną termodynamicznie i przebiega momentalnie. Odtwarzający się w tej reakcji chlorowódor powstaje o wiele szybciej, niż wydzielający się w wyniku hydrolizy.

Należałoby oczekiwać, że znaczny wzrost prężności par chlorowodoru mógłby spowodować chlorowanie wydzielającej się miedzi.

Obserwacje potwierdzają jednak znaczną odporność wydzielonej segregacyjnie miedzi na chlorowanie, nawet przy ciśnieniach chlorowodoru wynoszących 30 mm Hg. Wyższe ciśnienia parcjale chlorowodoru wymagałyby stosowania aktywniejszych reduktorów np. węgla drzewnego.

Do rud krzemianowych wprowadza się zazwyczaj od 0,5 - 1% koksu o uziarnieniu od 20 do 48 mesh [rys. 8/.



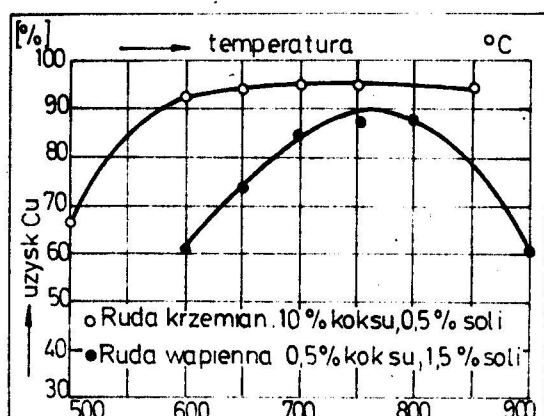
Rys. 8. Wpływ uziarnienia koksu na uzysk miedzi 700° (wg C. Rampacek'a i in./5/)

Stosowanie czynnika redukcyjnego o drobniejszym ziarnie może spotęgować atmosferę redukcyjną i stworzyć warunki do wydzielania się miedzi "in situ". Natomiast koks o ziarnie grubszym nie posiada dostatecznie wielu zarodków selektywnej redukcji. W procesie redukcji ważnym jest typ reduktora oraz rozwinięcie jego powierzchni. Decyduje to o formie wydzielonej miedzi.

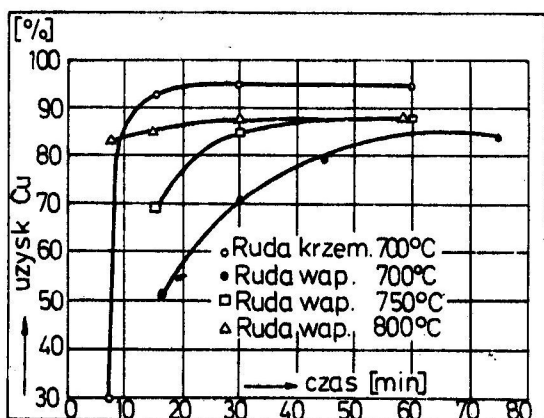
C. Rampacek stwierdził, że w procesie ciągłym 75% węgla znajduje się w koncentracji flotacyjnym. Oznaczałoby to, że 25% wprowadzanego węgla zużywa się w procesie segregacji.

Najważniejszymi parametrami decydującymi o wysokim uzysku metalu

są temperatura i czas prowadzenia procesu. Wielkości te są różne w zależności od przerabianej rudy /rys. 9 i 10/.



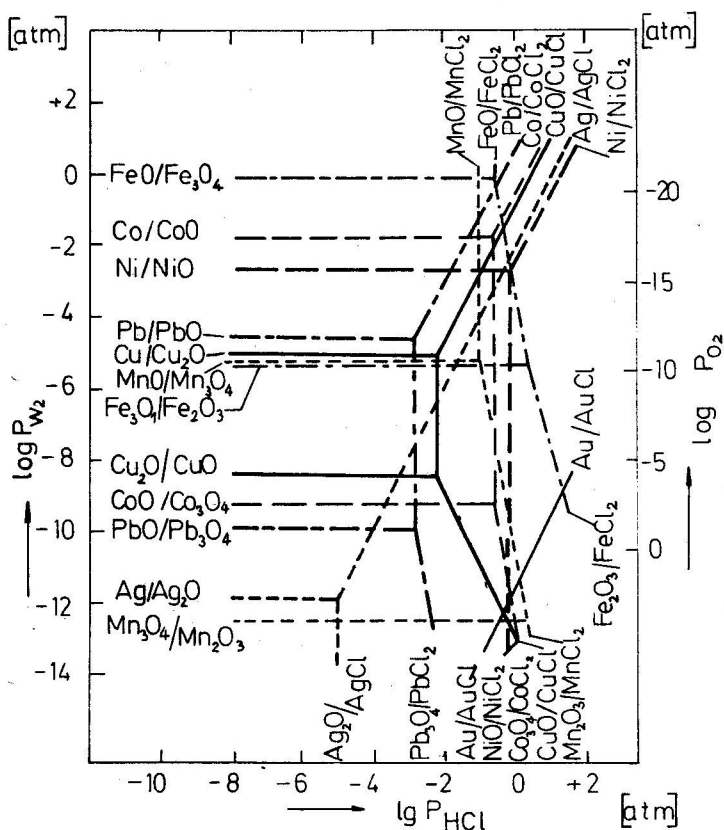
Rys. 9. Optymalna temperatura procesu segregacji dla rud krzemianowych i wapiennych (wg C. Rampack'a i in.^[5]).



Rys. 10. Określenie czasu segregacji miedzi dla rud krzemianowych i wapiennych (wg C. Rampack'a i in.^[5]).

Dla krzemianowych rud miedzi maksimum temperatury procesu segregacji wynosi od 600° do 850°C, a dla rud wapiennych ok. 750°^[5,13]. W ostatnich latach dla rud miedzi przerabianych wg technologii TORCO został opracowany przez M. I. Brittan'a^[10] model kinetyczny, pozwalający optymalizować warunki prowadzenia procesu segregacji. Zakładając, że szybkość procesu segregacji zależy głównie od reakcji chlorowania, a więc ciśnienia parcjalego chlorowodoru, temperatury i warunków redukcyjnych, autor podał równanie zawierające zmienną energię aktywacji. Model kinetyczny został opracowany jedynie dla krzemianowej rudy z Nchanga.

Proces segregacji metali może być interpretowany przy pomocy wykresu fazowego podanego przez I. Iwasaki /rys. 11/^[11].



Rys. 11. Równowagi fazowe Ag-, Au-, Co-, Cu-, Fe-, Mn-, Ni-, Pb-H₂-HCl w 750°. $p = 0,3$ atm /wg I. Iwasaki^{11/}.

W temperaturze 750° przedstawił on równowagi fazowe pomiędzy tlenkami chlorkami i wolnymi metalami dla 8 pierwiastków.

Dysponując rudą o znanym składzie można przewidzieć czy w wyniku segregacji otrzyma się wolny metal lub jego stop, określić ciśnienie chlorowodoru i wodoru potrzebnego do chlorowania i redukcji itp.

Na obecnym etapie proces segregacji stanowi ciekawe zagadnienie dla prac badawczych, a w najbliższej przyszłości można oczekiwać rozwoju tej technologii w skali przemysłowej.

Wykaz literatury

1. M.I. Rey, Trans. M.M. Section C, vol. 70, p.C 101-107
2. J.K. Wright, Miner. Sci. Engng, vol. 5, No. 2, s. 119-134.
3. E.T. Pinkney, N. Plint, Trans. I.M.M. Section C, vol. 76, 1967
p. C 114-134 /oraz Ekspres Informacja. Cwietnaja Metallurgia 141. No. 40. 1967. s. 1-18/.
4. P. Pollandt, M.T. Pease, Trans. I.M.M. vol. 69, 1959/60,
s. 687-697.
5. C. Rampacek, W.A. McKinney, P.T. Wadoleton, U.S. Bureau of
Mines. Report of Invest. No. 5501, 1959. s. 1-28.
6. W.N. Hanf, M.J. Sole, Trans. I. M. M. Section C, vol. 81, 1972.
s. 97-103.
7. M.N. Zurianow, G.A. Chlebnikowa, A.C. Masłowa, Cwietnyje
Metalle, 6, 1971, s. 52-53.
8. M.I. Brittan, J.S. Afr. Inst. Mining Metall., vol. 70, No. 7,
1970, s. 278-289.
9. M.I. Brittan, R.R. Liebenberg, Trans. I.M.M. Section C.
vol. 80, 1971, s. 156-169.
10. M.I. Brittan, Trans. I.M.M. Section C, vol. 80, 1971.
p. C 262-271.
11. Liwasaki, Min. Sci. Engng, vol. 4, No. 2, 1972, s. 14-23.
12. M.I. Brittan, Trans. I.M.M. Section C, vol. 81, 1972,
s. C 191-193. ibid. s. 258-260.
13. U.S.B.M. Charts Segregation Process. Eng. Min. J., vol.
160, No. 11, 1959, s. 98-99.
14. I. Hudyma, A. Grotowski, J. Laskowski, Poradnik Górnika
tom V, Wyd. Śląsk, Katowice /w druku/.