



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica
w Krakowie

**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I
INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ**



Metalurgia Metali Nieżelaznych

Wykład 5

Autorzy:

prof. dr hab. inż. Jan Wypartowicz

prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki

dr inż. Paweł Drożdż

dr inż. Ryszard Stachura

Hydrometalurgia miedzi

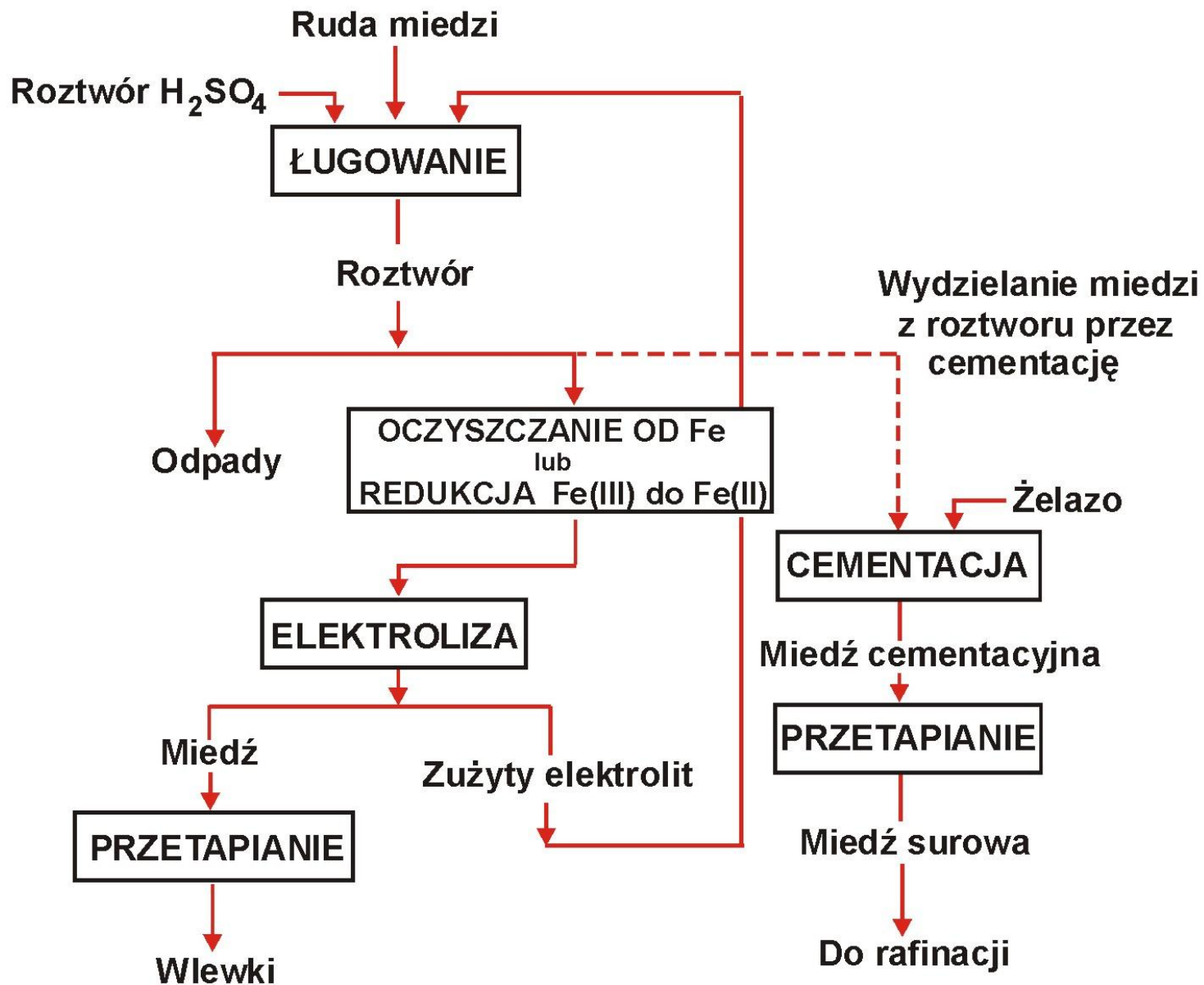
Metodą hydrometalurgiczną otrzymuje się ok. 15 % światowej produkcji miedzi. Stosowana jest ona głównie do rud ubogich, pierwotnie głównie tlenkowych, obecnie także siarczkowych . Gdy w rudzie tlenkowej zawartość miedzi jest wysoka, stosuje się metodę ogniową przerobu na kamień i żużel albo miedź i żużel.

Cu_2S i CuS są trudno rozpuszczalne w kwasach, zasadach i solach. Aby uzyskać związki rozpuszczalne (tlenki i siarczany) należy rudę siarczkową poddać prażeniu, co podnosi koszt.

Praktycznie stosuje się proces hydrometalurgiczny także do ubogich rud siarczkowo-tlenkowych.

Ługowanie – rozpuszczanie (roztwarzanie) w rozcieńczonym kwasie siarkowym lub roztworze amoniaku.

Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 5.

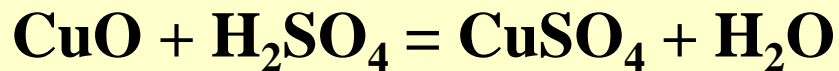
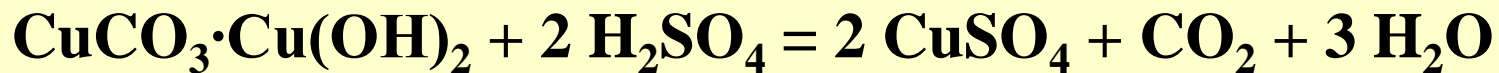


Wybór rozpuszczalnika zależy od rodzaju skały płonej.

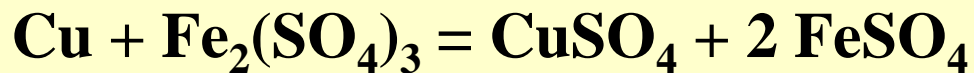
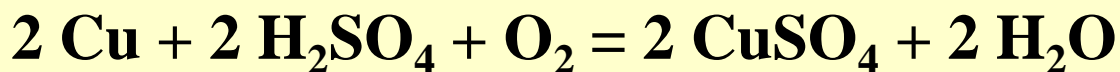
Gdy skała zawiera głównie krzemionkę, stosuje się roztwór kwasu siarkowego, który rozpuszcza tylko minerał zawierający miedź.

Gdy skała płona jest zasadowa (złożona głównie z tlenków wapnia i żelaza), należy ją ługować roztworami zasad, najczęściej amoniaku.

Ługowanie kwasem siarkowym odbywa się wg reakcji:



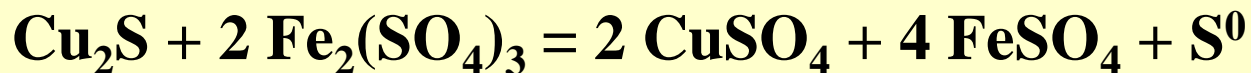
Aby wydzielona miedź przeszła do roztworu, musi być utleniona (tlenem lub siarczanem żelazowym):



Przy ługowaniu zasadowym amoniakiem (roztwór 4 – 6%) dodaje się również dwutlenek węgla. W roztworze powstają: NH_4OH – wodorotlenek amonowy, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – węglan amonowy.

Są one właściwym rozpuszczalnikiem dla tlenkowych i siarczanowych minerałów miedzi, z których tworzy się węglan miedziawo-amonowy $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3$ w roztworze wodnym.

Zawarte w rudzie tlenkowej siarczki miedzi rozpuszcza siarczan żelazowy $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



Te reakcje zwiększają uzysk miedzi, lecz przebiegają bardzo wolno.

Ługowaniu podlega ruda rozdrobniona do rozmiarów ziarna poniżej 12 mm. Bardzo drobne ziarna nie są pożądane, ponieważ tworzą szlam zatykający pory rudy.

Dwa sposoby ługowania:

- Ługowanie w kadziach lub zbiornikach o dużej pojemności, np. 20 tys Mg, gdzie rozpuszczalnik przesącza się z góry na dół z szybkością rzędu 2 cm/godz (może być kilkakrotnie zawracany). Takie ługowanie trwa 8 – 12 dni.

- Ługowanie w kadziach – mieszalnikach. Mieszadła mechaniczne lub sprężone powietrze.

Wydzielanie miedzi z roztworu

Ekstrakcja: stosuje się czynnik ekstrakcyjny, rozpuszczony w organicznym rozpuszczalniku. Oba nie rozpuszczają się w wodzie.

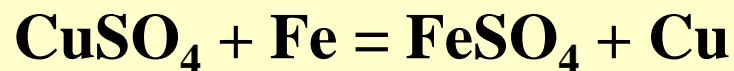
Etap I. (Ekstrakcja - przy wysokim pH): Przy energicznym mieszaniu jony metalu z roztworu wodnego łączą się z czynnikiem ekstrakcyjnym i przechodzą do organicznego rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik i roztwór wodny zostają rozdzielone.

Etap II. (Wydzielanie - przy niskim pH): Rozpuszczalnik zawierający związek miedzi zostaje wymieszany z nowym roztworem wodnym, do którego miedź przechodzi w postaci jonowej.

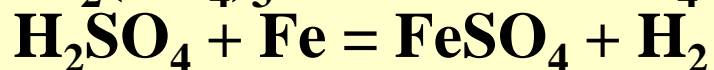
Żelazo łatwiej ekstrahuje się niż miedź, ale przy pH między 1.5 a 2.0 miedź wydziela się prawie całkowicie, a żelazo pozostaje.

Cementacja – wytrącanie miedzi z roztworu przez żelazo w postaci złomu lub wiórów. Stosuje się do roztworów ubogich w miedź. Miedź wydziela się jako proszek.

Reakcja cementacji:



Reakcje towarzyszące:



**Zawartość miedzi w roztworach poddawanych cementacji:
0.5 – 15 g/l.**

Niewielka ilość kwasu siarkowego w roztworze zwiększa zużycie żelaza, lecz:

- przyspiesza proces cementacji,
- zapobiega hydrolizie $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, dzięki czemu osad miedzi jest czysty.

Elektrolityczne wydzielanie miedzi

Anody - nierozpuszczalne blachy ze stopu ołowiu z antymonem.

Katody – cienka blacha miedzi elektrolitycznej,

Elektrolit – wodny roztwór siarczanu miedzi (II) otrzymany w wyniku ługowania i oczyszczony (20 – 50 g/l) , z dodatkiem kwasu siarkowego (10 – 30 g/l).

Reakcja katodowa: $\text{Cu}^{2+} + 2 e = \text{Cu}^0$

Reakcja anodowa: $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{O}_2 + 2 e$

Napięcie rozkładowe (SEM ogniwa) wynosi 1.02 V.

Spadek napięcia na wannie ok. 2.5 V (katody w wannie połączone równolegle, podobnie jak anody).

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 5.

Zużycie energii elektrycznej 2000 – 2500 kWh na 1 Mg miedzi.

Przy elektrorafinacji zużycie to wynosi 200 – 300 kWh/Mg.

W trakcie elektrolizy stężenie miedzi w roztworze spada, a kwasu siarkowego rośnie.

Proces przerywa się, gdy miedź zaczyna się wydzielać w postaci proszku.

Zużyty elektrolit zawierający 10 – 15 g/l miedzi i 60 – 75 g/l kwasu siarkowego używa się do ługowania rudy.

Porównanie technologii hydrometalurgicznych i pirometalurgicznych

-Wydatek energii na ługowanie i elektrolityczne wydzielanie jest znacznie większy niż na topienie, konwertowanie i rafinację elektrolityczną.

Procesy hydrometalurgiczne z użyciem chlorków pozwalają na znaczną obniżkę kosztów, ale nie wytwarzają miedzi katodowej.

- Techniczne ryzyko wprowadzenia nowego procesu hydrometalurgicznego jest bardzo duże,

- Odzysk metali szlachetnych, szczególnie srebra z z pozostałości po ługowaniu rud zawierających siarkę jest trudny,

- Składowanie pozostałości po ługowaniu jest dużym problemem.

Koszt produkcji miedzi elektrolitycznej jest prawie dwukrotnie wyższy dla procesów hydrometalurgicznych.

Należy jednak uwzględnić:

- Możliwość wykorzystania ubogich rud,**
- Możliwość wykorzystania materiałów odpadowych,**
- Stosunkowo niewielkie nakłady inwestycyjne, co pozwala budować zakłady o małej produkcji (zakład pirometalurgiczny musi mieć roczną produkcję co najmniej 150 tys. Mg/rok).**

Ze względu na poważne trudności w bezpiecznym składowaniu odpadów zakłady hydrometalurgiczne lokowane są na obszarach praktycznie bezludnych (Chile, Australia Zach.)

Nowe technologie hydrometalurgiczne

Proces siarczanowy prowadzony jest zazwyczaj w urządzeniach ciśnieniowych i w temperaturze 150 – 220 °C. Używany jest tlen jako utleniacz.

Przy drobnym ziarnie (>20 µm) duża szybkość procesu (czas 1 – 2 godz.). Czas ługowania klasycznego w tych samych warunkach 12 – 24 godz.

Proces siarczanowo – chlorkowy. Dodatek chlorku (CuCl₂, NaCl) przyspiesza proces i pozwala pracować w niższej temperaturze.

Proces chlorkowy jest jeszcze szybszy, a siarka z siarczanów utleniana jest do siarki elementarnej. Duża rozpuszczalność w roztworach chlorkowych pozwala na użycie mniejszej objętości roztworów.

Miedź jest otrzymywana w postaci chlorków, z których musi być zredukowana (np. wodorem w warstwie fluidyzacyjnej).¹³

Ługowanie ubogich rud siarczkowych przy pomocy bakterii

Jest to nie tylko metoda stosowana do rud „pierwotnych”, lecz do różnego rodzaju odpadów zawierających jeszcze minerały miedzi, np. rudy już wylugowanej metodą tradycyjną.

Używane bakterie: głównie *Thiobacillus ferrooxidans* (w temperaturach 20 – 40⁰ C).

W wyższych temperaturach (40 – 85 ⁰C) czynne są bakterie typu *Sulpholobus thermosulphidooxidans*.

Bakterie te są *autotroficzne* (samożywne), tj. wytwarzają związki organiczne z nieorganicznych, wykorzystując energię promieniowania świetlnego lub chemiczną.

Bakterie żyją w środowisku kwaśnym i przekształcają formy nierozpuszczalne (siarczki) w rozpuszczalne (siarczany).

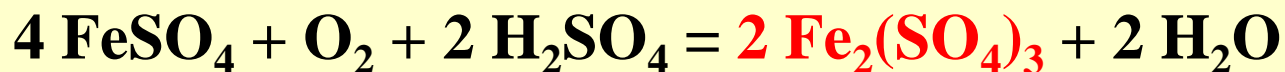
Jony żelaza (II) są utleniane do jonów żelaza (III).

Siarka i jej związki utleniane są do stopnia (VI), czyli do kwasu siarkowego i siarczanów.

W ten sposób metale są ługowane z minerałów tlenkowych i siarczkowych.

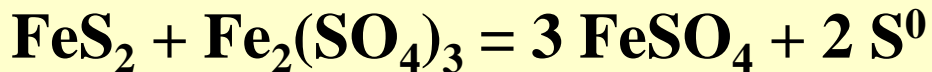
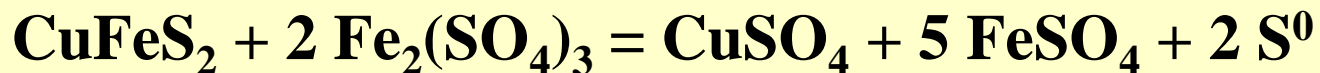
Mechanizmy działania:

Pośredni - cykl Fe(II) – Fe(III) - opiera się na reakcji:

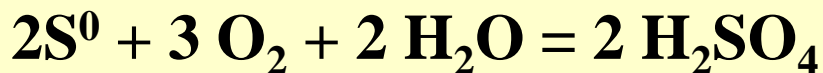


Fe₂(SO₄)₃ jest substancją silnie utleniającą siarczki do siarczanów. Ługowanie takie nazywa się pośrednim, ponieważ zachodzi bez udziału tlenu i bakterii.

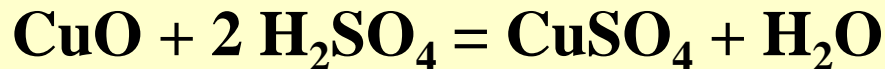
Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 5.



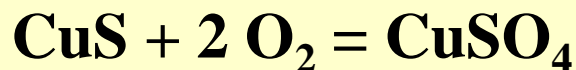
Elementarna siarka wydzielona w ługowaniu pośrednim zostaje przez bakterie przetworzona w kwas siarkowy:



Kwas siarkowy utrzymuje pH na poziomie potrzebnym do życia bakterii i bierze udział w ługowaniu minerałów tlenkowych:



Mechanizm bezpośredni ługowania polega na gromadzeniu się bakterii na powierzchni minerału i utlenianiu przez nie siarczków bez udziału $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



Rozwiązania techniczne ługowania (także bakteryjnego):

- 1. Metoda *in situ* (ługowanie w złożu). Roztwór ługujący jest pompowany bezpośrednio do złoża którego przepuszczalność została zwiększona przy pomocy materiałów wybuchowych. Roztwór po ługowaniu jest odbierany w studniach, wywierconych pod złożem.**
- 2. Ługowanie hałdy – dotyczy głównie odpadowych skał, odrzuconych przy pierwotnej przeróbce rudy (zawierających 0.1 – 0.5 % Cu). Niektóre hałdy zawierają 10 mln Mg skały.
Taka hałda przerabiana jest porcjami. Materiał do ługowania jest usypany na nieprzepuszczalnym podłożu (tworzywa sztuczne, glina). Rozcieńczony kwas siarkowy zrasza górną powierzchnię warstwy i przesącza się przez nią, zakwaszając i umożliwiając wzrost bakterii. Roztwór po ługowaniu odbierany jest z podłoża.**

3. Ługowanie w zbiornikach, obecnie stosowane głównie do rud tlenkowych. Pozwala na szybsze prowadzenie i lepszą kontrolę procesu, ale koszt jest większy.

Biologiczne ługowanie prowadzone jest w Australii, Kanadzie, Chile, Peru, USA, Rosji, Meksyku. Ruda z kopalni odkrywkowych jest segregowana. Bogatszy materiał jest przetapiany na kamień miedziowy, a ubogi poddawany ługowaniu.

Temperatura wewnątrz warstwy ługowanej osiąga do 90 °C.

Roztwór po ługowaniu jest pompowany do zbiorników, gdzie jest przerabiany przez cementację lub elektroosadzanie z roztworu.

Metoda biologicznego ługowania stosowana jest również do rud uranu, cynku, złota.

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 5.

Srebro i metale szlachetne gromadzą się w miedzi anodowej, gdzie zawartość srebra osiąga do 0.3 %.

Są one następnie kumulowane w szlamie anodowym.

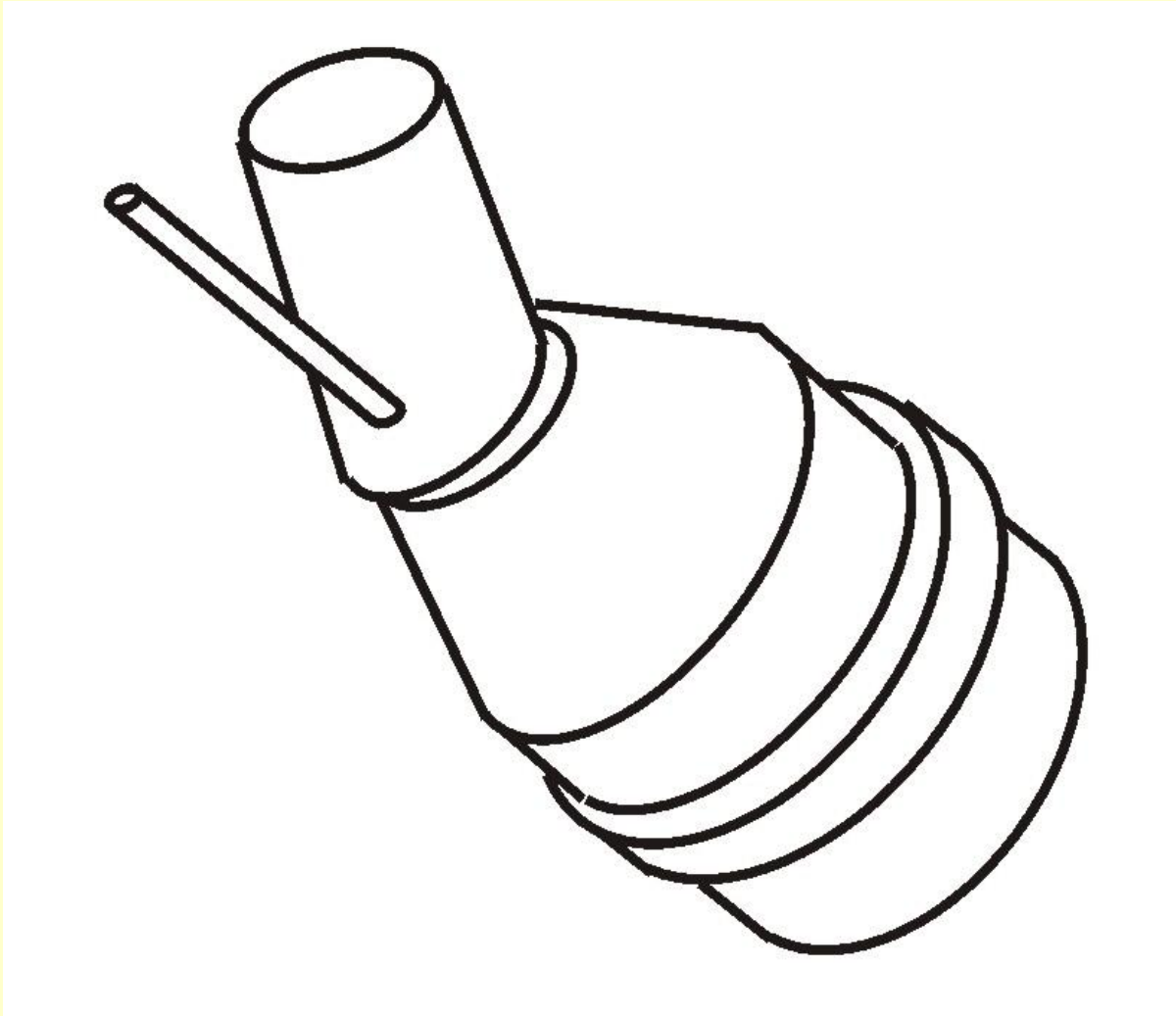
Skład chemiczny szlamów anodowych z HM Głogów (% mas.)

Ag	Pb	S	Cu	Se	Sb	As	Cl	Al	Bi	Au ppm
35 - 45	25 - 35	5 - 7	0.5 – 1.0	1.5 – 3.0	1.5 – 4.0	0.5 – 2.0	0.5 – 1.0	0.2 – 1.0	0.1 – 0.2	120 - 300

Szlamy z HM Legnica o podobnym składzie, natomiast zawierają 20 – 30 ppm złota.

Wysuszony szlam anodowy z dodatkiem materiałów srebronośnych zawracanych w procesie oraz dodatków koksiku i krzemionki przerabia się w konwertorze Kaldo.

Konwertor Kaldo.



Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 5.

Obrotowo – wychylny konwertor Kaldo z górnym dmuchem przerabia w ciągu 16 godz 10 Mg wysuszonego wsadu.

Etapy procesu:

topienie, redukcja, konwertorowanie, rafinacja końcowa.

Srebro w szlamie występuje w postaci metalicznej oraz związków: Ag_2Se , Ag_2Te , CuAgSe , $(\text{Ag},\text{Au})\text{Te}$ oraz AgCl .

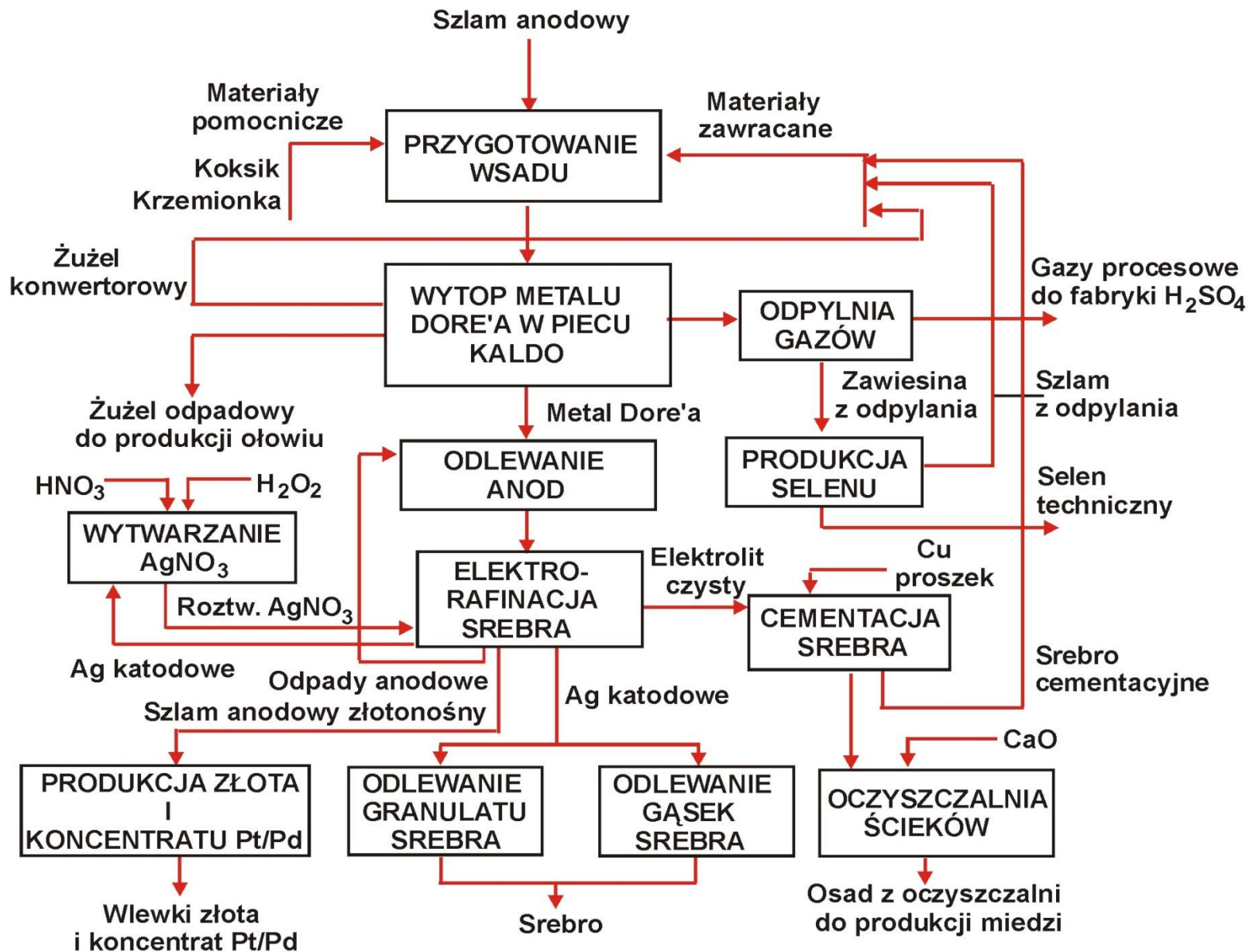
Ołów w szlamie występuje głównie jako PbSO_4 .

Miedź i ok. 10% ołowiu są redukowane w piecu Kaldo do fazy metalicznej.

Tlenek ołowiu wiąże się z krzemionką i tworzy żużel odpadowy.

Po redukcji stop jest konwertorowany sprężonym powietrzem.

Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 5.



Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 5.

Stop srebra surowego – tzw. metal Dore’a przelewany do pieca indukcyjnego i topiony z odpadami anod z rafinacji elektrolitycznej i odlewany w temp 1150 °C do form żeliwnych.

Skład chemiczny srebra po redukcji i metalu Dore’a (% mas.)

	Ag	Pb	Se	Cu	Bi	Te	Au
Srebro po redukcji	83 - 90	2 - 9	4 - 6	1.5 – 3.0	0.2 – 0.4	0.2 – 0.5	0.02 – 0.1
Metal Dore’a	99.1 – 99.5	0.01 – 0.02	< 0.01	0.3 – 0.8	0.004 – 0.006	0.01 – 0.015	0.02 – 0.1

Płyty srebra o masie 11 kg stanowią anody w procesie elektrorafinacji.

Elektrolitem jest roztwór azotanu srebra, wyprodukowany z części srebra rafinowanego, kwasu azotowego i stężonej wody utlenionej.

Katody wykonane ze stali kwasoodpornej.

Wanny wykonane są z żywicy epoksydowej. Gęstość prądu 1000 A/m².

Optymalny skład elektrolitu (pH 1.8 – 2.2) :

Ag 110 – 120 g/l, Cu 20 - 30 g/l, Pb 0.2 - 1.0 g/l, S 0.2 – 0.3 g/l

Srebro katodowe zawiera poniżej 100 ppm zanieczyszczeń, w tym do 30 ppm miedzi.

W trakcie elektrolizy elektrolit traci srebro, a zanieczyszcza się miedzią i ołowiem.

Zużyty elektrolit poddaje się cementacji (odzysk srebra), a odzyskane srebro jest zawracane do pieca Kaldo.

Ścieki po cementacji srebra są neutralizowane wapnem.

Rafinowane srebro jest przetapiane w piecach indukcyjnych i odlewane w postaci:

- Gąsek srebra o masie 28 – 33 kg.**
- Granulatu srebra (przez sita stalowe do wody).**

Szlam powstający przy elektrorafinacji srebra stanowi surowiec do produkcji złota oraz koncentratu palladowo-platynowego.

Żużel odpadowy z konwertora Kaldo (65 – 70 % Pb) przerabiany jest na ołów.

Gazy procesowe z konwertora Kaldo zawierające lotny dwutlenek selenu SeO_2 przechodzą do układu odpylania mokrego.

Roztwór kwasu selenowego, zawierający chlorek ołowiu, miedź, srebro i antymon jest neutralizowany wodorotlenkiem sodu do pH 6 – 6.5.

Po neutralizacji następuje filtracja:

- **Osad w postaci szlamu (zawiera selen, ołów i srebro) zwracany jest do przetopu w piecu Kaldo,**
- **Z roztworu podgrzanego do 80 °C gazowy dwutlenek siarki wytrąca metaliczny selen.**

Zawiesina selenu jest filtrowana, suszona i pakowana w postaci czarnego proszku technicznego selenu (zastosowanie w fotokomórkach i kopiarkach, dodatkach do szkła i stali, środkach owadobójczych i kosmetykach).

Szlamy anodowe po elektrorafinacji srebra przerabiane są na metale szlachetne w osobnej instalacji. Etapy procesu:

- **Ługowanie wstępne (5% roztw. kwasu solnego dla usunięcia miedzi),**
- **Ługowanie zasadnicze (chlor gazowy w środowisku 10% kwasu solnego w temp. 90 °C w autoklawie ciśnieniowym).**

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 5.

Rozpuszczają się tu wszystkie metale z wyjątkiem srebra, które pozostaje w postaci AgCl .

- Strącanie złota w postaci proszku (neutralizacja roztworu wodorotlenkiem sodu i redukcja 70% NaHSO_4) ,**
- Strącanie koncentratu platynowo-palladowego przy pomocy mrówczanu sodowego, filtracja i suszenie.**
- Topienie proszku i odlewanie złota 99,99% w sztabki o masie do 12.5 kg.**

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 5.

Produkcja KGHM (2005 r.)

Miedź	560 255 t
w tym walcówka	229 135 t
Srebro	1 244 t
Ołów	21 050 t
Siarczan miedzi	6 769 t
Siarczan niklu	2 027 t
Kwas siarkowy	621 570 t
Złoto	0.713 t

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 5.

Ceny metali szlachetnych (10.2007.)

Złoto	750 USD/uncja	24 000 000 USD/Mg
Srebro	13.3 USD/uncja	43 000 USD/Mg
Platyna	1 430 USD/uncja	43 000 000 USD/Mg
Miedź		8 000 USD/Mg