

## Netradičné spôsoby a inovačné trendy v hydrometalurgii

Tomáš Havlík<sup>1</sup>

### Unconventional methods and innovation trends in hydrometallurgy

A brief overview of innovation trends as well as non-traditional methods in hydrometallurgy are given in this contribution. A special attention is devoted to the elimination of elemental sulfur originated on a leached surface, leaching temperature lowering, sulfur removal from the leached surface, the use of high-energy fields in hydrometallurgy, the use of more effective leaching agents and mechanochemical leaching.

**Key words:** hydrometallurgy, new trends, overview.

Hoci sa hydrometalurgickým metódam výroby neželezných kovov z primárnych surovín venuje neustála vysoká pozornosť a z času na čas sa aj v praxi realizuje niektorá technológia, predsa len

v súčasnosti nie je možné hovoriť o nejakom mohutnom nástupe hydrometalurgických technológií. Obecným dôvodom pre to sú pomerne vysoké výrobné náklady, hoci aj tu treba rozlišovať prípad od prípadu. Napríklad, hydrometalurgická výroba zinku je úspešne zvládnutá a presadzuje sa do praxe čoraz intenzívnejšie. Vysoký obsah zinku v surovine (~ 60% Zn v sulfide), nízky obsah železa (do 6 %), nízky obsah ušľachtilých kovov, neoxidačný (= menej náročný) charakter lúhovania priamo predurčujú sulfidy zinku na hydrometalurgické spracovanie s následnou elektrolyzou zinku zo sulfátových roztokov. Iná situácia je však v prípade medi. Obsah medi v najrozšírenejšom a aj najčastejšie spracovávanom chalkopyritovom koncentráte je okolo 30 %, rovnako však aj železa tiež okolo 30 %. Toto spôsobuje vážne problémy s jeho odstraňovaním. Takéto koncentráty obsahujú nezanedbateľné množstvá ušľachtilých kovov, ktorých získanie je často spojené s veľkými obtiažami. Refraktórny charakter sulfidov medi vyžaduje ich oxidačné lúhovanie a pokiaľ má byť zachovaná relatívne priaznivá kinetika lúhovania, používa sa chloridové lúhovacie médium. Elektrolyza z chloridového prostredia je však značne komplikovaná a nákladná.

Napriek uvedeným, ale i iným problémom sa v možnostiach hydrometalurgie sulfidov medi, ale aj iných neželezných kovov, intenzívne báda. Dôvodom je skutočnosť, že rozdiely v ekonomike pyro-

a hydrometalurgie nie sú obzvlášť markantné a nevýhoda na strane hydrometalurgie tkvie najmä v nutnosti dlhodobého ohrevu a ochladzovania veľkých objemov zriedených roztokov. Meniaci sa kvalita surovín smerom ku chudobnejším a komplexnejším a čoraz dôslednejšie uplatňované pravidlá na ochranu ovzdušia však posúvajú hydrometalurgiu do sfér zaujímavých pre praktickú realizáciu.

Doteraz praktizované postupy lúhovania sulfidov medi za tzv. normálnych podmienok, t.j. do 100 °C a 0.1 MPa celkového tlaku, sa realizujú v prostredí okysleného sulfátu alebo chloridu železitého. Vylúhovaná meď sa zo sulfátu ľahko získava elektrolyticky, avšak proces je omnoho pomalší, ako v chloridovom prostredí. Pritom je však realizácia elektrolyzy z chloridového prostredia veľmi obtiažna. Oba spôsoby vyžadujú prevádzkové teploty blízke bodu varu. Okrem rozpustných iónov kovu je principiálnym produktom reakcie aj elementárna siera, ktorá postupne pokrýva lúhované častice a svojim vznikom spomaľuje celý proces.

Ako už bolo povedané, sulfidy medi sú pomerne odolné voči rozkladu, čo je dané charakterom ich kryštálovej štruktúry. Toto sú hlavné dôvody, pre ktoré sa uvedené metódy, hoci v rôznych obmenách zatiaľ nepresadili voči pyrometalurgickým metódam v poloprevádzkovom alebo prevádzkovom merítku.

Súčasná snaha a inovačné trendy v oblasti lúhovania sulfidov využívajú chemickú, fyzikálno-chemickú, fyzikálnu, mechanochemickú a biologickú podstatu procesov. Zo zaujímavých postupov možno spomenúť najmä:

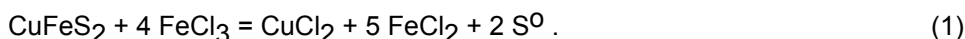
- elimináciu vznikajúcej síry na lúhovanom povrchu,

<sup>1</sup> Doc. Ing. Tomáš Havlík, DrSc. Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Slovensko  
(Recenzovali: Doc. Ing. Miroslav Štofko, CSc. a Ing. Mária Kušnierová, CSc. Revidovaná verzia doručená 22.10.1997)

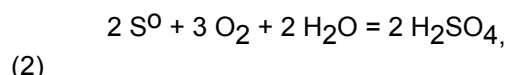
- znižovanie teploty lúhovania a tým aj energetický výdaj,
- odstraňovanie vznikajúcej elementárnej síry z lúhovaného povrchu,
- použitie vysokoenergetických polí v lúhovacom procese,
- použitie účinnejších lúhovadiel na refraktórne suroviny,
- mechanochemické spôsoby lúhovania,

a podobne.

Ako už bolo povedané, jedným z principiálnych produktov lúhovacej reakcie sulfidov je elementárna siera, napr. podľa reakcie

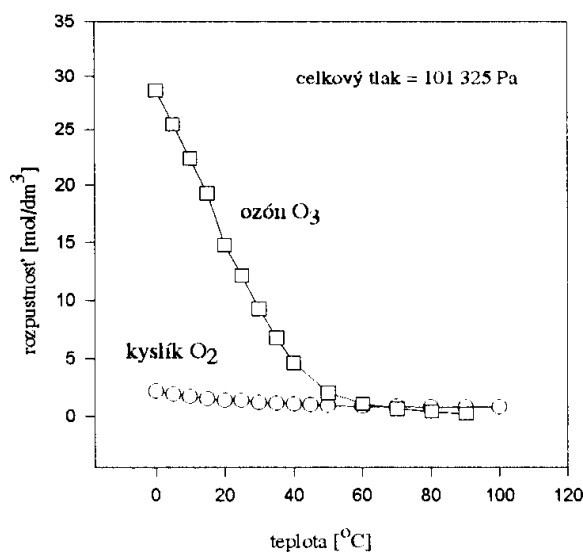


Táto pokrýva lúhovaný povrch a spomaľuje kinetiku lúhovania. Z termodynamického štúdia vyplýva, že na oxidáciu elementárnej síry do stabilných rozpustných foriem podľa

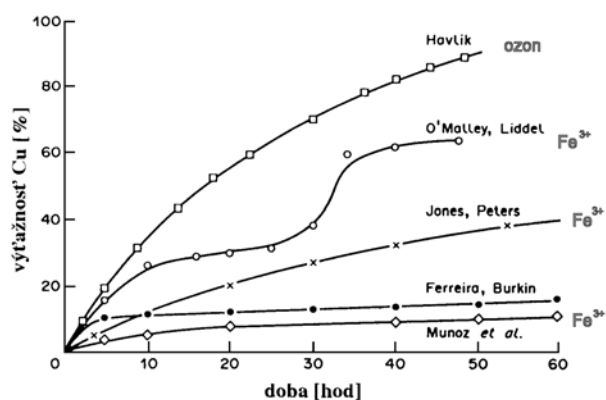


je potrebné dosiahnuť v kyslom prostredí oxidačný potenciál vyšší ako ~ 0.32 V (Havlík et al, 1982). Na zabezpečenie takýchto podmienok je možné s úspechom použiť plynnú atmosféru, obsahujúcu ozón, ktorého oxidačný potenciál + 2.07 V dostatočne vyhovuje požadovaným podmienkam (Havlík, 1993).

Experimenty lúhovania chalkozínu (Havlík, 1993) a chalkopyritu (Havlík et al., 1990) pomocou plynnej atmosféry s obsahom ozónu, potvrdili teoretické predpoklady použitia takéhoto postupu. Jedným z najdôležitejších zistení je fakt, že proces lúhovania beží najefektívnejšie pri teplote okolia, na rozdiel od iných použitých lúhovadiel. Je to dané rozpustnosťou ozónu, dokumentovanou závislosťou na obr. 1.



Obr.1. Teplotná závislosť rozpustnosti ozónu a kyslíka vo vode.

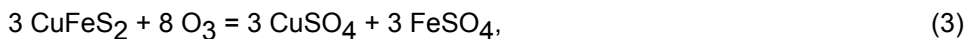


Obr.2. Kinetické krivky vylúhovania medi z chalkopyritu podľa rôznych autorov.

Porovnanie kinetických kriviek lúhovania chalkopyritu pomocou ozónu a železitých iónov, obr.2 (Havlík et al., 1990), vždy pri teplotách, pri ktorých sa dosiahla maximálna výťažnosť ukazuje, že použitie ozónu aj pri teplotách okolia dáva vyššie výťažnosti.

Toto je významný poznatok, pretože takto by odpadli obrovské energetické náklady na ohrev veľkých objemov zriedených roztokov. Ďalšou výhodou je nevňášanie cudzích iónov do roztoku a tiež existencia veľkokapacitných zariadení na produkciu ozónu (ozonizácia pitnej vody).

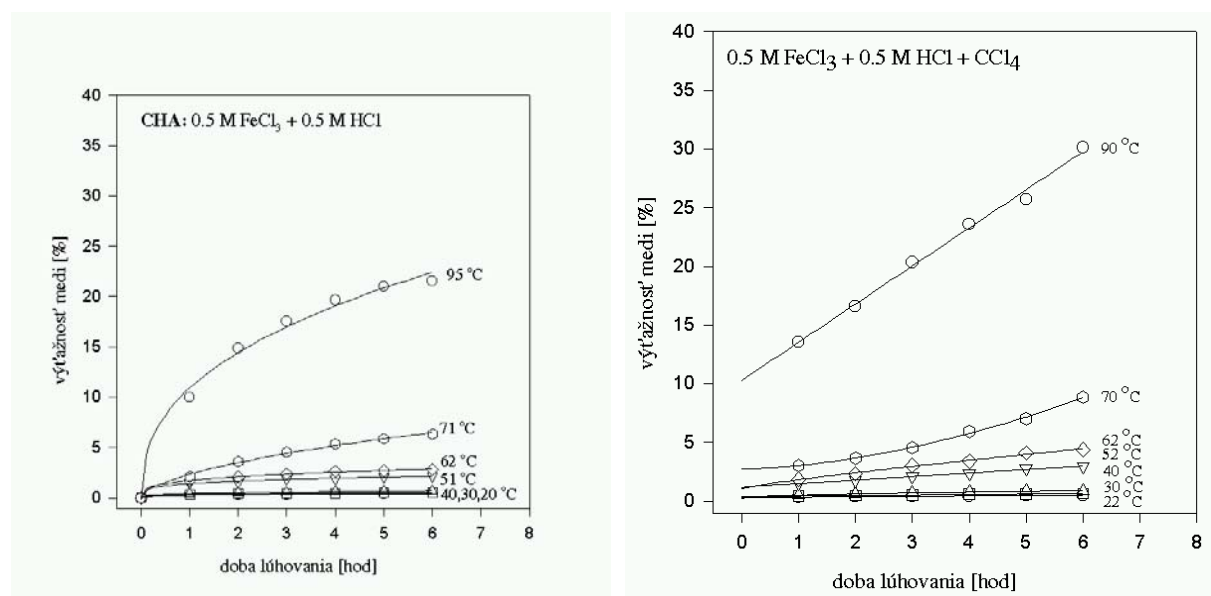
Ozón oxiduje sulfidy napr. podľa vzťahu



čím vzrastá aj množstvo iónov  $\text{SO}_4^{2-}$ , a teda aj kyseliny sírovej v roztoku. Likvidácia veľkého množstva zriedenej kyseliny sírovej by mohlo byť problematická, avšak toto je problémom aj pri iných postupoch.

Elementárna síra, vznikajúca v klasických postupoch lúhovania, ulpieva na povrchu lúhovaných častíc. Lúhovacie zvyšky sa podrobia flotácii a vyflotovaná elementárna síra sa ďalej spracováva. Tieto postupy (napr. Sherritt Gordon) sú však pomerne drahé a získavaná síra nespĺňa kritéria čistoty, čo má za následok, že sa obtiažne využíva.

Použitie organických solventov síry priamo v procese lúhovania (Havlík et al., 1995) zabezpečí jej okamžité rozpúšťanie už v stave zrodu, čo má za následok, že lúhovaný povrch nie je sírou pokrývaný a nič nebráni lúhovaniu sulfidických častíc. Kinetika takéhoto procesu je výhodnejšia v porovnaní s klasickými, ako to zobrazuje obr.3.



Obr.3 a,b. Kinetické krivky lúhovania chalkopyritu v chloride železitom za (a) a bez (b) prítomnosti  $\text{CCl}_4$ .

Keďže použitý solvent, v tomto prípade  $\text{CCl}_4$ , je vo vode nemiešateľný, ľahko sa po lúhovaní oddelí na základe rozdielných merných hmotností a síra sa z neho získa obvyklým spôsobom, napr. odparením. Jedná sa v tomto prípade vlastne o kvapalinovú extrakciu.

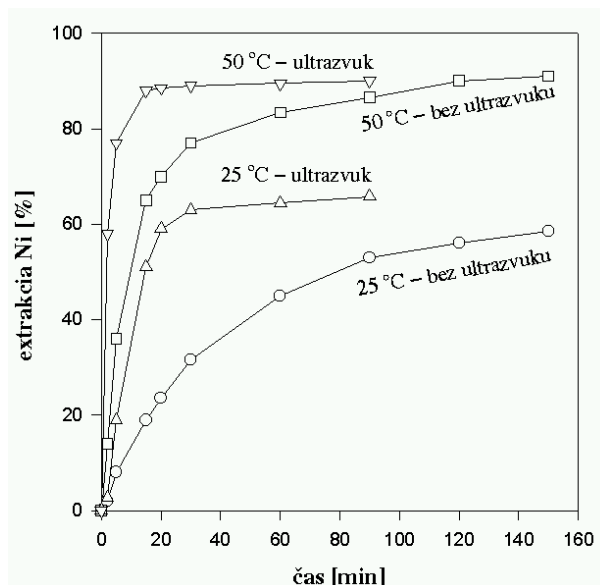
V snahe o lepšie využitie všetkých surovinových zdrojov sa dostávajú do popredia záujmu aj technológie pre ťažkospracovateľné suroviny. V slovenských podmienkach je typickým príkladom refraktórnych sulfidov tetraedrit, prípadne arzénopyrit. Klasické kyslé lúhovadlá sú v takomto prípade neúčinné. Tetraedrit kryštalizuje v pevnej kubickej štruktúre a len veľmi obtiažne reaguje s chloridom alebo sulfátom železitým. Problémom je najmä postupné vypadávanie antimónu z roztoku vo forme zlúčeniny, podobnej tripuitu (Dutrizac et al., 1984). Okrem kyslého chloridového lúhovania (Havlík et al., 1994), alkalického lúhovania (Gould, 1995), alebo bakteriálneho-chemického lúhovania (Kušnierová, 1995) bol v poslednom čase navrhnutý spôsob lúhovania tetraedritového koncentráту v nitrátovom prostredí (Havlík et al., v tlači). V tomto prípade prebieha lúhovanie veľmi intenzívne a do roztoku prechádzajú všetky kovy Cu, Sb aj Fe a samozrejme aj minority. Vznikajúce oxidy dusíku sa regenerujú a privádzajú späť do lúhovacieho cyklu. Jednotlivé kovy sa získavajú z roztokov postupne cementáciou a železo sa odstraňuje jarositovým zrážaním. Proces bol testovaný v poloprevádzkovom merítku s nádejnými výsledkami (Havlík et al., 1993).

Iným spôsobom spracovania refraktórnych sulfidických tetraedritových surovín je mechano-chemické lúhovanie v atritore (Baláž et al., 1992). Lúhovaná surovina je v procese lúhovania mechanicky atakovaná, čo zapríčini jednak kontinuálne rozrušovanie reakčných splodín na lúhovanom povrchu, prípadné zväčšenie medzifázového rozhrania a jednak je do napádanej štruktúry dodávaná energia, ktorá spolupôsobí pri rozklade minerálov.

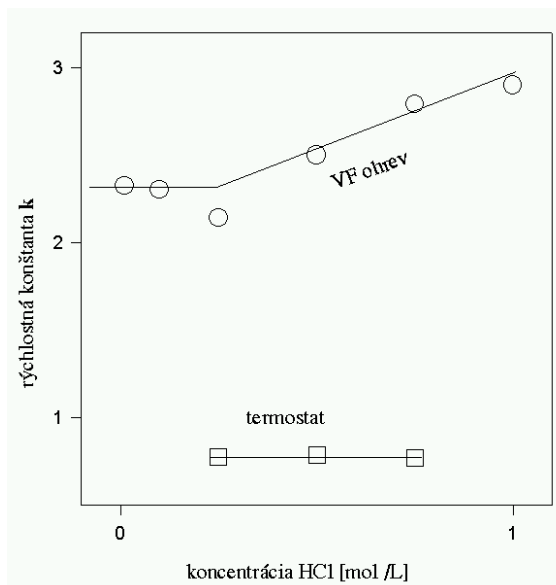
Použitie energetických polí v lúhovaní má nesporne pozitívny vplyv na priebeh procesu. Použitie ultrazvuku napríklad v lúhovaní niklu (Pesic et al, 1992) má pozitívny vplyv na výťažnosť, ako to indikuje obr. 4.

Podobne sa pozitívne prejavilo aj použitie vysokofrekvenčného ohrevu v kyslom oxidačnom lúhovaní chalkopyritu (Havlík et al., v tlači). Okrem extrémne rýchleho ohrevu rmutu, jeho dokonalého

premiešavania intenzívnym varom a vysokej výťažnosti úžitkového kovu do roztoku sa pozitívne prejavil aj vplyv acidity prostredia. Pri klasických experimentoch je udržiavaná kyslosť len na istej minimálnej úrovni kvôli prevencii hydrolytického zrážania železa z roztoku a ďalšie zvyšovanie kyslosti je bezvýznamné, ako to zobrazuje obr. 5.



Obr.4. Kinetické krivky extrakcie Ni za spolupôsobenia ultrazvuku a bez neho (Pesic et al., 1992).



Obr.5. Závislosti rýchlostí úhovania od koncentrácie HCl.

Samozrejme, tu vymenované postupy nie sú úplným súborom inovačných tendencií v kyslom oxidačnom lúhovaní sulfidov, obzvlášť sulfidov medi. Neustále sa experimentuje s ďalšími postupmi; z posledných možno spomenúť použitie chromanových iónov v lúhovaní chalkopyritu (Antonijevic et al., 1994). Za zmienku stojí nielen snaha o zefektívnenie procesov z hľadiska ekonomického, ale i ekologického. Tu majú svoje miesto biohydrometalurgické postupy (Kušnierová, 1995) a nahrádzanie prudko jedovatých kyanidov pri získavaní ušľachtilých kovov tiomočovinou (Štofko et al., 1992).

### Záver

Meniace sa zloženie primárnych surovín smerom ku chudobnejším a komplexnejším, ako i nastupujúca a čoraz dôslednejšie uplatňovaná ekologická legislatíva má za následok vyhľadávanie a uplatňovanie alternatívnych metód k pyrometalurgickým. Dosahované výsledky ukazujú, že vhodne zvolený hydrometalurgický postup pre konkrétnu surovinu môže byť vhodnou paralelnou, alebo alternatívnou metódou k pyrometalurgii.

**Pod'akovanie:** Tento príspevok vznikol v rámci riešenia úlohy VEGA MŠ SR č. 95/5195/385.

### Literatúra

- Antonijevic, M.M., Jankovic, Z. & Dimitrijevic, M.: Investigation of the kinetics of chalcopyrite oxidation by potassium dichromate. *Hydrometallurgy*, 35, 1994, p.187-201.
- Baláž, P., Sekula, F., Jakabský, Š. & Kammel, R.: Application of Attrition Grinding in Alkaline Leaching of Tetrahedrite. *Minerals Engineering*, 8, 11, 1995, p.1299-1308.
- Dutrizac, J.E. a Morrison, R.M.: The Leaching of Some Arsenide and Antimonide Minerals in Ferric Chloride Media. In: *Baurista, R.G.(red.): Hydrometallurgical Process Fundamentals, Plenum Press, New York, 1984, p. 77-112.*
- Gould, W.D.: Sunshine's Tetrahedrite Ores Yield Electrolytic Antimony. *E & M Journal*, June 1995, p. 91-94.

- Ferreira, R.C.H. & Burkin, A.R.: Acid Leaching of Chalcopyrite. *In: Leaching and Reduction in Hydrometallurgy, IMM London, 1975, p. 54-66.*
- Havlík, T.: Using Ozone to Intensify Leaching of Chalcocite. *Trans.of TU of Kosice, 2, 2, 1992, p. 231-237.*
- Havlík, T.: Use of Ozone in Leaching of Non-ferrous Metals Sulphides. *Trans.of TU of Kosice, 3, 4, 1993, p. 388-393.*
- Havlík, T. & Kammel, R.: Leaching of Chalcopyrite with Acidified Ferric Chloride and Carbon Tetrachloride Addition. *Minerals Engineering, 8, 10, 1995, p.1125-1134.*
- Havlík, T. & Kmeťová, D.: Výpočet hodnôt potrebných pre konštrukciu E-pH diagramu ternárneho systému Me-S-H<sub>2</sub>O pri zvýšených teplotách. *Rudy, 30, 5, 1982, s.144-148.*
- Havlík, T. & Škrobán, M.: Acid Leaching of Chalcopyrite in the Presence of Ozone. *Can. Met. Quarterly, 29, 2, 1990, p.133-139.*
- Havlík, T., Škrobán, M. & Baláž, P.: Study of acidic oxidizing leaching of tetrahedrite. *Erzmetall, 47, 2, 1994, p.112-119.*
- Havlík, T., Škrobán, M. & Kammel, R.: The leaching behaviour of tetrahedrite concentrate in nitrate solution. *Minerals Engineering (in print).*
- Havlík, T., Škrobán, M., Štofko, M., Štofková, M. & Harvanová, J.: Hydrometalurgické spracovanie domácich polykomponentných sulfidických surovín a odpadov z tejto výroby. *Záverečná správa riešenia grantu MŠMŠ SR 9201, december 1993.*
- Havlík, T., Šulek, K. & Briančin, J.: The Use of High Frequency-heating in Chalcopyrite Leaching. *Minerals Engineering (in print).*
- Jones, D.L. & Peters, E.: The Leaching of Chalcopyrite with Ferric Sulfate and Ferric Chloride. *In: Yannopoulos & Agarwal (red): Extractive Metallurgy of Copper, vol.II., 1976, p. 633-635.*
- Kušnierová, M.: Biologicko-chemické lúhovanie tetraedritu. *Mineralia Slovaca, 27, 1995, s.407-411.*
- Munoz, P.B., Miller, J.D. & Wadsworth, M.E.: Reaction Mechanism for the Acid Ferric Sulfate Leaching of Chalcopyrite. *Met. Trans. B., 10B., June 1979, p. 149-158.*
- O'Malley, M.L. & Liddell, K.C.: Leaching of CuFeS<sub>2</sub> by Aqueous FeCl<sub>3</sub>, HCl and NaCl: Effects of Solution Composition and Limited Oxidant. *Met. Trans.B, 18B, September 1987, p. 505-510.*
- Pesic, B. & Zhou, T.: Application of Ultrasound in Extractive Metallurgy: Sonochemical Extraction of Nickel. *Met. Trans.B, 23B, February 1992, p.13-22.*
- Štofko, M. & Štofková, M.: Leaching capacity of Au and Ag in acid thiourea solutions. *Trans.Tech.University of Kosice, 2, 1992, p.127-131.*