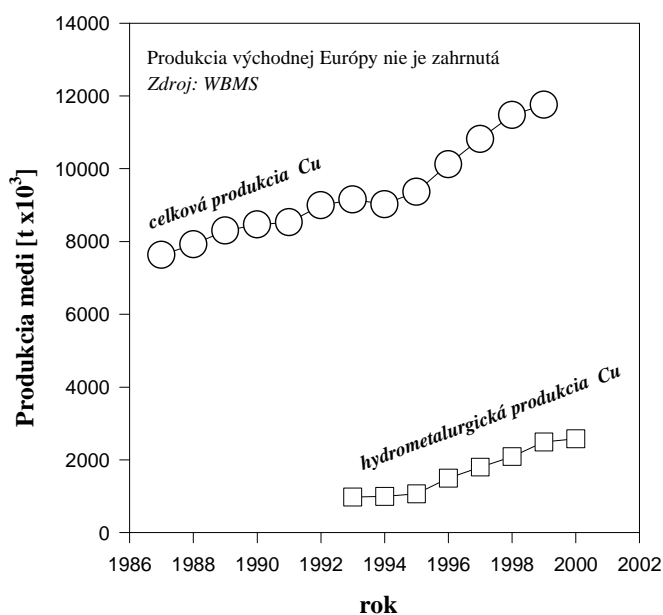


# 1. Prehľad hydrometalurgických technológií spracovania sulfidických rúd a koncentrátov medi

Technológie hydrometalurgického spracovania sulfidických koncentrátov medi, resp. komplexných koncentrátov sa výraznejšie začali presadzovať v poslednom kvartále minulého storočia. Viaceré z nich boli realizované v poloprevádzkovom, alebo prevádzkovom meradle a v závislosti od pohybu cien medi a iných neželezných kovov na svetovom trhu boli alebo sú viac, alebo menej úspešne prevádzkované. Obr. 1. znázorňuje súčasný svetový trend vo výrobe medi.



Obr. 1: Trendy svetovej produkcie medi [1]

Súčasná produkcia medi sa vo veľkej prevahe koncentruje do spracovania sulfidických, poväčšine chalkopyritových, prípadne zmesných koncentrátov pyrometalurgickým spôsobom. Tento sa skladá v podstate z dvoch operácií: z tavenia, zahŕňajúceho získanie surovej medi, a z rafinácie, zabezpečujúcej rafinovaný kov o čistote aspoň 99.9 % Cu.

Hoci je obecná schéma pyrometalurgickej výroby medi relatívne jednoduchá a lacná a prevádzkuje sa už mnoho rokov, predsa sa značne odchyľuje od optimálnych požiadaviek. K najhlavnejším nedostatkom patria :

- nevýhodná tepelná bilancia;
- nevhodný dizajn agregátu;
- neefektívna manipulácia s materiálmi;
- znečisťovanie životného prostredia;

- straty medi;
- spracovanie a likvidácia odpadov;
- vysoké výrobné náklady.

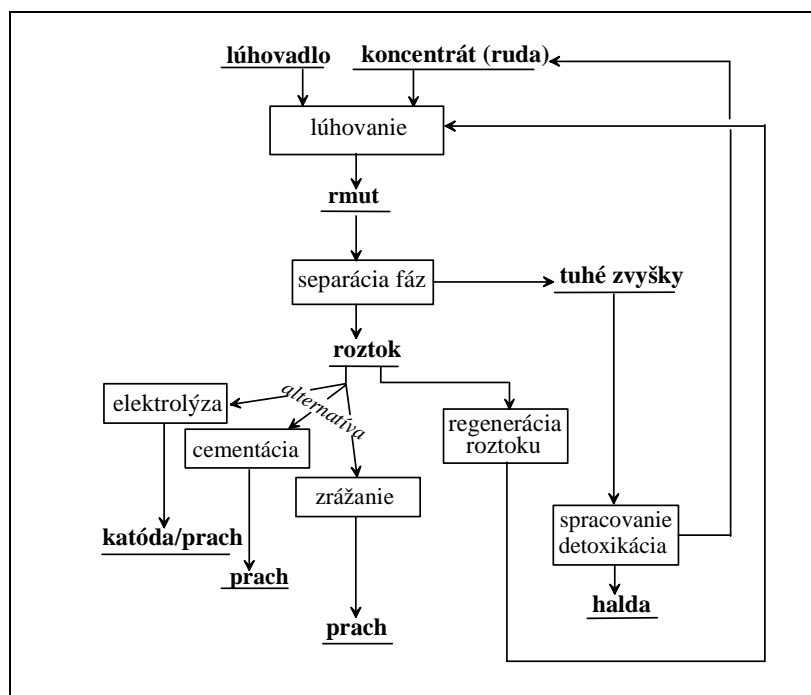
Pokusy o zlepšenie jestvujúceho stavu sa dejú po viacerých líniách, najmä vývojom kontinuálneho tavenia, vývoja dizajnu pece, znížením emisií, zefektívnením výťažnosti medi, zefektívnením tepelnej bilancie, zefektívnením elektrolytickej rafinácie a podobne.

Najväčším problémom pyrometalurgickej výroby medi je tvorba prchavých oxidov síry a ich emisia do ovzdušia, a tým aj nutnosť ich ďalšieho spracovania, najčastejšie na kyselinu sírovú, alebo aj vedľajších produktov, ako sadra, sulfát amónny a podobne. Výroba kyseliny sírovej vyžaduje ďalšie investičné náklady, pričom samotný produkt je pomerne nebezpečný z ekologického hľadiska a preto musí byť opatrne skladovaný a distribuovaný. Vynútená operácia konverzie oxidov síry na kyselinu sírovú zvyšuje výrobné náklady; napríklad v roku 1989 v amerických mediarskych hutách zvýšilo zavedenie odsírovacích zariadení cenu 1 kg medi o US\$ 0.17 [2]. Pomer nákladov a zisku je veľmi vratký a marketing kyseliny sírovej v podstate rozhoduje o miere zisku v pyrometalurgických prevádzkach, pretože množstvo produkovanej síry, resp. jej zlúčenín nie je vôbec malé. Chalkopyrit,  $\text{CuFeS}_2$ , obsahuje 34.94 hmotnostných percent síry, ktorá v porovnaní voči hmotnosti kovového podielu vytvorí 69.81 %  $\text{SO}_2$  a ďalej 106.87 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Európska spotreba medi z primárnych zdrojov, t.j. sulfidických koncentrátov medi v roku 1994 bola 1968 kt a ich spracovaním vzniklo 1374 kt  $\text{SO}_2$  a 2103 kt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [3]. Keďže sa jedná len o európsku produkciu, možno predpokladať, že celkové svetové množstvo bude aspoň dvojnásobné. K tomu samozrejme treba pripočítať množstva oxidov síry, resp. kyseliny, produkované spracovaním sulfidov ďalších kovov, ako Pb, Zn, Sn a pod. V súčasnosti je však nanešťastie kyselina sírová prakticky nepredajný produkt, čo privádza taviarne medi do pomerne zložitej situácie.

Obecne možno povedať, že výroba neželezných kovov je sprevádzaná najmä dvoma fundamentálnymi problémami - ochranou životného prostredia a energetickou náročnosťou. K týmto pristupuje v posledných rokoch, poznamenaných celosvetovou hospodárskou recesiou, aj problém komplexného využitia všetkých produktov procesu s minimálnou finančnou náročnosťou. Je všeobecne známe, že v súčasnosti sú bohaté tradičné náleziská rúd neželezných kovov prakticky vyčerpané. K potrebe spracovávať chudobné rudy pristupuje teda navyše ďalšia komplikácia - ich polykomponentnosť. Týmto vznikla potreba odhaliť a vyvinúť ekonomické metódy spracovania chudobných a polykomponentných rúd, pre ktoré konvenčné pyrometalurgické metódy spracovania prestali byť efektívne.

Viacere z uvedených problémov sa pokúša a aj s úspechom rieši vhodná alternatíva k pyrometalurgickej výrobe medi, a to hydrometalurgický spôsob výroby neželezných kovov.

Hydrometalurgia je obecnne založená na dvoch základných krokoch: na prevode kovu alebo kovov z rudy, alebo koncentrátu do roztoku - proces známy, ako lúhovanie a na selektívnom získavaní kovu z roztoku - operácii, založenej na zrážacích metódach. Obecná schéma hydrometalurgického pochodu je zobrazená na obr. 2.



Obr. 2.: Obecná schéma hydrometalurgického procesu [4]

Modernú éru hydrometalurgie možno datovať až od konca devätnásteho storočia. Koncom šesťdesiatych a začiatkom sedemdesiatych rokov dvadsiateho storočia nebývalo vzrástol rozmach výskumu a vývoja hydrometalurgických procesov v oblasti výroby neželezných kovov. Jedným z dôvodov boli široké a flexibilné možnosti získavania kovov z roztokov, do ktorých boli pred tým extrahované. K tomuto možno v podstate použiť všetky techniky klasickej analytickej chémie, ktoré môžu byť zároveň adaptované pre využitie v priemyselnom procese.

Je samozrejmé však, že hydrometalurgia neponúka riešenie pre získavanie neželezných kovov jediným obecným spôsobom. Spôsoby lúhovania sú silne individuálne a závisia nielen od typu spracovávaného minerálu, ale aj od komplexnosti spracovávaných surovín a tiež od ich fyzikálnych, fyzikálno - chemických a chemických a mineralogických vlastností.

Chemické reagenty, používané v hydrometalurgii na rozklad minerálov majú rozličnú schopnosť atakovať spracovávanú surovinu. V súčasnosti existuje mnoho rozličných hydro-

metalurgických spôsobov získavania neželezných kovov z primárnych surovín. Prakticky je však z už spomínaných dôvodov v prevádzke len niekoľko hydrometalurgických prevádzok.

Za hydrometalurgiu možno považovať extrakčné metódy ktorými sa za pomoci chemických reakcií vo vodných a/alebo nevodných roztokoch získavajú kovy, ich soli, alebo iné zlúčeniny kovov. Za normálnych okolností sa hydrometalurgické procesy realizujú v teplotnom rozsahu od 25 do 250 °C, pričom sa celkový tlak môže pohybovať od niekoľkých kilopascalov (vákuum) až po vyše 5000 kPa.

Sulfidické suroviny sú najrozšírejšími a v ich prípade si spracovávanie chudobných rúd vyžiadalo mletie a flotáciu, čo rezultovalo v jemne rozomletom koncentráte ako vstupnom materiále. Tieto, prirodzene, nemohli byť vsádzkované do šachtovej pece, pretože by okamžite nastalo jej upchanie a zabránilo by sa prietoku reakčných plynov a splodín. Tu možno hľadať zárodok vzniku horizontálnych pecí, vyhrievaných fosílnymi palivami. Výsledkom však bolo mimoriadne zhoršenie situácie v oblasti znečisťovania ovzdušia, vysokej spotreby energie a nadmernej tvorby úletov. Odtiaľ pochádza ďalší dôvod skúmania možnosti použitia hydrometalurgických metód spracovania sulfidických koncentrátov.

Aj v prípade medi sa vyvíja enormné úsilie v snahe nájsť optimálny hydrometalurgický postup, avšak doposiaľ toto úsilie nie je úplne úspešné. Najväčšou prekážkou je fakt, že vstupný materiál pre výrobu medi obsahuje približne 30 % Cu, čo je len asi polovica obsahu zinku v jeho vstupných materiáloch, pri výrobe ktorého sa hydrometalurgické postupy plne ujali. Prítomnosť ďalších zložiek v surovine pre výrobu medi (Fe, S, SiO<sub>2</sub> a ďalšie minority) spôsobuje zatiaľ veľké problémy v hydrometalurgickej výrobe medi.

Pri výrobe medi polemizuje v súčasnosti hydrometalurgia s pyrometalurgiou na nasledovných problematických miestach [5]:

*Získavanie medi:* Pomocou konvenčných taviaco-rafinačných procesov sa získava 98 - 99 % medi zo vstupnej vsádzky koncentrátu. Aby bol hydrometalurgický proces výroby medi atraktívny pre priemysel, musí dosiahnuť veľmi vysokú výťažnosť. Taviarne medi dosahujú vysokú výťažnosť deponovaním trosky s pomerom železo/med' okolo 100. Lúhovacie zvyšky z hydrometalurgie medi s takýmto pomerom by boli veľmi prijateľné, ale nanešťastie, dokonca aj pri takmer 100 % výťažnosti medi z koncentrátu, takýto pomer je ťažko dosiahnuteľný. Nepremytý filtračný koláč obsahujúci 25 % vlhkosti s obsahom 60 g/L medi bude obsahovať 1.5 % rozpustenej medi a tiež aj časť nevyľuhovanej medi. Z toho hneď vyplýva nutnosť inovácie metód získavania rozpustenej medi z vlhkých filtračných koláčov, nota bene bez vzniku ďalších problémov s rovnováhou vody v systéme.

*Problém so železom:* Typický medený koncentrát uvoľní zhruba 1 t železa na každú tonu získanej medi. Ak takáto troska obsahuje 40 % železa, dá sa vyvážať na haldu. Avšak lúhovacie zvyšky ( s obsahom 30 % železitého jarositu [6-8] ) nemožno akceptovať pre haldovanie, pretože sú podstatne objemnejšie než troska, pričom ešte obsahujú kyslé roztoky, ktoré lúhujú ťažké kovy a ohrozujú životné prostredie.

*Problémy so sírou:* Hydrometalurgia ponúka najlepšie riešenie problému so sírou, pretože vyľučuje vznik akéhokoľvek oxidu siričitého. Navrhlo sa mnoho rozličných hydrometalurgických procesov výroby medi, v ktorých vznikala síra v elementárnej forme. Zároveň sa v ďalších uvažuje so vznikom sulfátov, ktoré môžu byť predajným produktom, napr. sulfát amónny, alebo sú deponovateľné, napr. sádra, alebo soli bázyckého sulfátu železitého.

*Získavanie ušľachtilých kovov:* Koncentráty medi obyčajne obsahujú významné množstvá striebra a zlata. V tradičných taviacich procesoch oba tieto kovy prechádzajú v procese rafinácie do anódového kalu so širokým rozsahom koncentrácií. V starších hydrometalurgických postupoch ostávali ušľachtilé kovy v zriedených zvyškoch, odkiaľ sa získavali veľmi ťažko.

*Toxické odpady:* Často vyskytujúcimi sa toxickými kovmi v procese výroby medi sú arzén, antimón, bizmut, olovo, zinok, ortuť a podobne. V tradičnej pyrometalurgii tieto prvky prechádzajú do prachu a odplynov, ktoré v starších prevádzkach znečisťovali ovzdušie a okolie. V novších prevádzkach sú tieto kovy čiastočne získavané pre komerčné účely a čiastočne eliminované do trosky. Tieto prvky sú však aj naďalej zdrojom znečisťovania životného prostredia. Hydrometalurgickými metódami sa tieto prvky síce nedostanú do ovzdušia, a hoci snáď menší, ale predsa len problém ostáva v potenciálnom znečistení vôd. Takto vzniká potreba vývoja čistiacich technológií, alebo inovačných preventívnych metód.

Minimálne tieto, ale aj ďalšie okruhy problémov musí navrhovaný hydrometalurgický spôsob výroby medi úspešne vyriešiť, pokiaľ má byť konkurencie schopný. Faktom však je, že meniac sa skladba vstupných surovín si často vynucuje použitie metód, ktoré v minulosti neboli ekonomické, avšak postupne sa ukazuje, že tieto suroviny nebude možné iným spôsobom ani spracovávať. V súčasnosti sa množstvo vyrábanej medi hydrometalurgickým spôsobom v celosvetovom meradle zvyšuje a predstavuje asi 20 % [9], obr. 1.

Najčastejšie priemyselne používaným hydrometalurgickým postupom spracovania chalkopyritu je chloridové lúhovanie. V posledných dvadsiatich rokoch sa vydělili tri hlavné smery týchto technológií:

- technológie, ako Canmet [10,11], Minemet Recherche [12,13] a Broken Hill Associated Smelters (BHAS) [14]. V týchto technológiách sa meď získava kvapalinovou extrakciou za použitia o-hydroxyaryloximu po čom sa oddelí kyselina sírová a nakoniec nasleduje klasická elektrolýza medi zo sulfátových roztokov. Lúhovacie roztoky týchto procesov sú obecné chudobnejšie na meď a do procesu sú zaradené kroky, kontrolujúce pH roztokov.
- technológie, ako Cyprus Metallurgical's Cymet process [15-20], ktoré využívajú lúhovanie pomocou chloridu železitého a chloridu meďnatého, pričom meď z chalkopyritu prechádza do chloridu meďného, ktorý je potom oddeľovaný od lúhovacej zmesi. Zrážaný chlorid meďný sa redukuje na kovovú meď vodíkom vo fluidnom reaktore.
- technológie, ako Clear [21-23], U.S. Bureau of Mines (USBM) [24,25] a Dextec [26,27], v ktorých sa meď získava priamo elektrolýzou. Procesy Clear a USBM sa vyvinuli priamo pre lúhovanie chalkopyritového koncentráту, pričom principiálnym lúhovadlom sú chlorid železitý alebo chlorid meďnatý. Oba procesy produkujú roztoky chloridu meďného, z ktorého sa meď získava diafragmovou elektrolýzou a lúhovací roztok sa regeneruje na anóde. Proces Dextec zahŕňa anodické rozpúšťanie medi z chalkopyritového koncentráту v soľanke za prítomnosti kyslíka. Reakcie prebiehajú v diafragmových celách a meď sa zráža na katóde.

Okrem chloridových technológií kyslého lúhovania chalkopyritu sú prevádzkované aj technológie alkalického lúhovania, ako Anaconda Arbiter [28,29], tlakového lúhovania ako Treadwell [30], Lurgi-Mitterberg [31], CENIM-LNTEI [32,33], Sheritt-Gordon [34-36], alebo technológie, v ktorých je vstupná surovina pred samotným lúhovaním termicky predspracovaná za účelom tvorby ľahko rozpustných sulfátov. Predstaviteľmi môžu byť procesy ako Sheritt-Cominco [6,8,37-40], prípadne acetonitrilový proces [41]. V poslednom čase sa čoraz viac dostávajú do popredia procesy, ktoré vyžadujú čo možno najnižšie investičné a prevádzkové náklady a ukazuje sa, že lúhovanie na halde, resp. bakteriálne lúhovanie v súčasných cenových reláciách zohráva významnú rolu. Predstaviteľmi môžu byť procesy ako San Telmo [42], IBES [43] alebo Codelco [44].

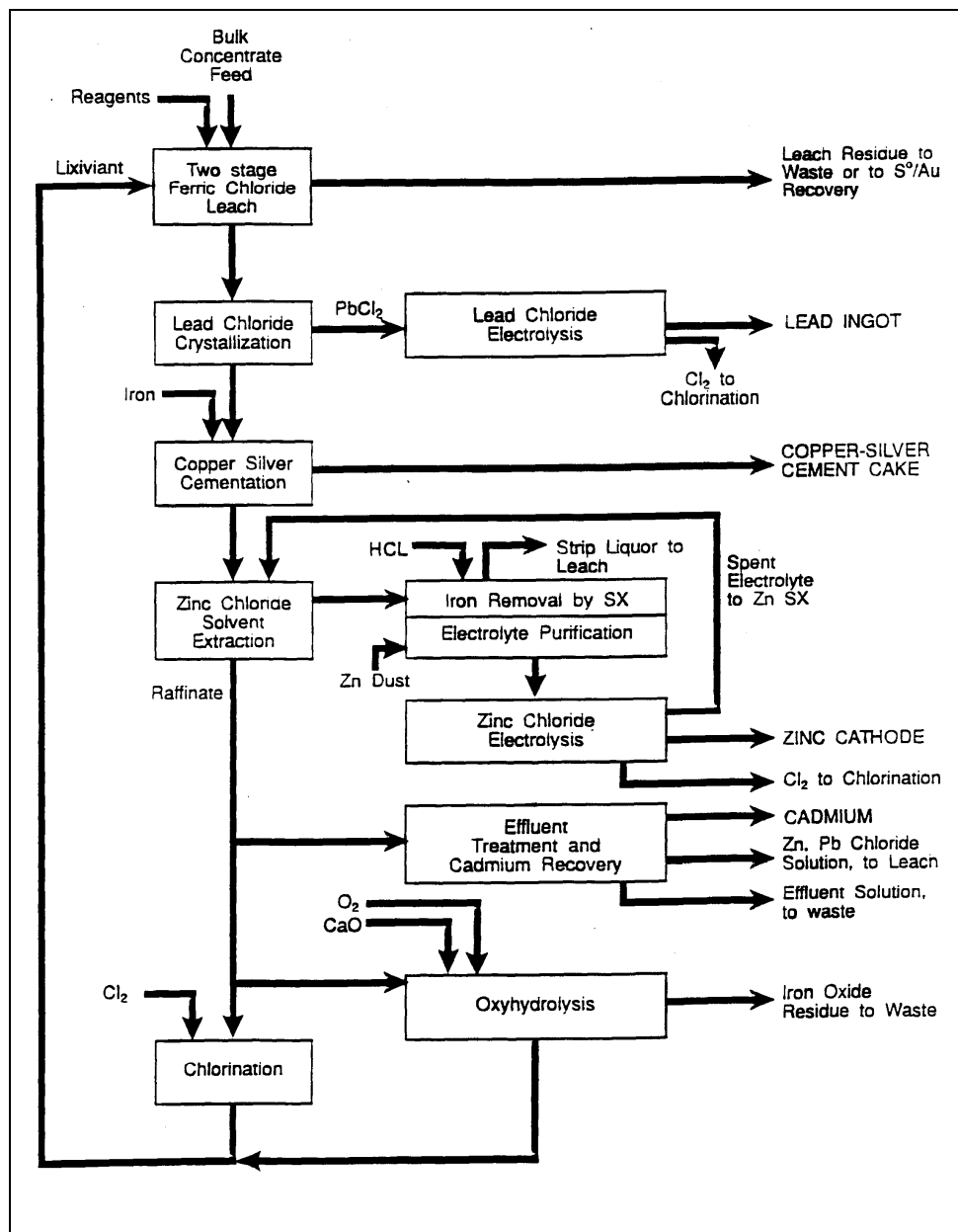
V nasledovnom budú uvedené niektoré postupy hydrometalurgického spracovania sulfidov medi, ktoré sa presadili až do poloprevádzkového, alebo prevádzkového meradla, prípadne boli aj patentované.

## Proces CANMET

Proces Canmet [45] je založený na dvoj etapovom lúhovaní jemne rozomletej komplexnej sulfidickej rudy v okyslenom roztoku chloridu železitého s medzistupňom zahusťovania. Zahustený roztok odchádza na získavanie kovov, zatiaľ čo zvyšok odchádza na druhý stupeň lúhovania. Roztok z druhého stupňa sa regeneruje chlórrom, vznikajúcim v procese elektrolýzy a recykluje sa do prvého lúhovacieho stupňa. Množstvo sulfátu sa kontroluje pomocou  $\text{CaCl}_2$  (ktorý sa tvorí v okruhu oxyhydrolyzy) za vzniku  $\text{CaSO}_4$ . Konečný lúhovací zvyšok, obsahujúci najmä pyrit a elementárnu síru, je zahustený, filtrovaný, premytý a odoslaný na haldovanie, alebo ďalšie spracovanie, napr. získanie síry, alebo ušľachtilých kovov. Chloridy olova sa získajú kryštalizáciou z matečného roztoku, pričom meď a striebro sa cementujú na železo s vysokou účinnosťou. Chloridy olova sa premyjú, vysušia a spracujú elektrolýzou z roztavených solí na vysoko čisté kovové olovo. Chlorid zinočnatý sa oddelí v samostatnom kroku kvapalinovej extrakcie a je ďalej čistený v ďalšom kroku kvapalinovej extrakcie za účelom očistenia od železa. Ostatné nečistoty sa odstránia cementáciou na zinku. Rafinát z kvapalinovej extrakcie sa regeneruje pomocou chlóru, vznikajúcim pri elektrolýze olova a zinku pred recykláciou do okruhu lúhovania.

Typické výťažnosti v tomto procese sú 96 % Zn, 96 % Pb, 95 % Cu a 95 % Ag.

Bloková schéma procesu Canmet je zobrazená na obr. 3.



Obr. 3: Bloková schéma procesu FCL Canmet

### Proces MINEMET RECHERCHE

Tento proces spoločnosti Imetal Corporation [12,13] je založený na troch krokoch, v ktorých sa meď rozpúšťa zo sulfidického koncentráту v proptiprúdnom lúhovaní. Treba poznamenať, že teplota lúhovania 50 °C je podstatne nižšia, než u procesov CYMET a CLEAR. Olovo sa odstraňuje z chloridu medného kryštalizáciou, samozrejme, ak koncentrát obsahuje jeho dostatočné množstvo. Roztok sa potom spracuje kvapalinovou extrakciou za účelom prevodu medi do sulfátovej formy. V tomto kroku sa do roztoku privádza kyslík, čo zabezpečí prevod medi do dvojmocnej formy. V procese kvapalinovej extrakcie sa udržiava neutrálne prostredie, pretože v tomto oxidačnom kroku sa vyžaduje také stechiometricky ekvivalentné



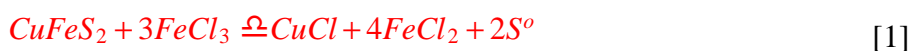
množstvo vodíkových iónov, ktoré sa generuje kvapalinovou extrakciou. Železo, prítomné v rafináte z extrakcie je následne zrážané ako goethit pomocou oxidácie predúvaným vzduchom. Organická zložka, nabohatená meďou sa premýva od prítomného chloridu, potom sa meď oddeľuje kyselinou sírovou, čím sa tvorí elektrolyt zložený z kyseliny sírovej a sulfátu meďnatého, použiteľný pre konvenčnú elektrolýzu. Získava sa meď komerčnej elektrolytickej čistoty.

### Proces CYMET

Tento proces bol vyvinutý v Cyprus Mines Corporation a prvý krát pokrytý patentom US 3,673,061 [17]. Neskôr boli patentované jeho mutácie pre výrobu medi. Jeho aplikácia na spracovanie chalkopyritu bola uvedená do realizácie blízko Tucsonu v Arizone v roku 1973 a umožňovala kontinuálne spracovanie 25 t koncentráta denne.

Táto technológia je založená na dvojstupňovom lúhovaní - v prvom stupni pomocou horúceho chloridu železitého a v druhom použitím anodického rozpúšťania

V prvom stupni lúhovania prebieha reakcia podľa vzťahu



Voľbou pomeru  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  možno udržať proces v podmienkach málo oxidačných za účelom vzniku elementárnej síry.

Druhý stupeň sa realizuje v elektrolýze, t.j. lúhovanie sa urýchljuje anodickou oxidáciou, pričom prebiehajú reakcie na anóde



na katóde



Roztok, zbavený vylúčenej medi sa dopravuje do tzv. Fe-elektrolýzy, kde reaguje na anóde



na katóde



$$3CuFeS_2 + 9e \rightleftharpoons 3Cu^0 + 3Fe^0 + 6S^0 \quad [7]$$

Z celkovej bilancie reprezentujú chvosty 20 % celkovej hmotnosti vsádzky, pričom výtťažnosti sú na med' vyššie, než 99 %, na striebro 97% a na zlato 60 %.

The flowchart illustrates a hydrometallurgical process for iron extraction. The main process flow is as follows:

- FEED** is processed through **GRIND**, **LEACH 1**, **THICKENER**, **LEACH 2**, **THICKENER**, **LEACH 3**, and **THICKENER**.
- The output of the third thickener is sent to **FILTERS** (with  $H_2O$  input) to produce **TAILS**.
- The filtrate from the filters is recycled back to the **THICKENER** after **LEACH 3**.
- The filtrate from the first thickener is sent to **FILTERS** and then to **REDUCTION**.
- The output of **REDUCTION** is sent to **CATHOLYTE**.
- The **CATHOLYTE** is used in a series of **ANODES** and **CATHODES** cells.
- The output of the first cathode cell is sent to a **THICKENER**, which produces **PRODUCT** and a stream labeled  $Cu^0$ .
- The output of the second cathode cell is sent to a **THICKENER**, which produces a stream labeled  $Cu^I$ .
- The output of the third cathode cell is sent to a **THICKENER**, which produces a stream labeled  $Cu^R$ .
- The  $Cu^0$ ,  $Cu^I$ , and  $Cu^R$  streams are recycled back to the **REDUCTION** stage.
- The output of the first anode cell is sent to the **ANODES** of the second cell.
- The output of the second anode cell is sent to the **ANODES** of the third cell.
- The output of the third anode cell is sent to the **ANODES** of the first cell, completing the cycle.
- An **ALTERNATE** path is shown, leading from the **PURIFICATION** stage to **HYDROLYSIS** (with  $O_2$  input), which produces  $Fe_2O_3$  and  $FeCl_3$ .
- The **PURIFICATION** stage also produces **Fe CELL CATHODES** and **Fe CELL ANODES** (with  $Fe$  input).

## Proces CLEAR

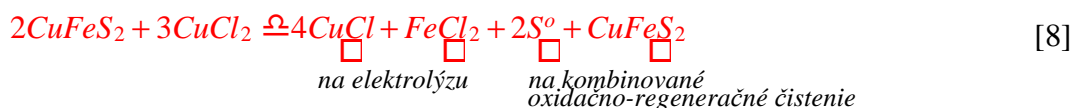
- 10 -

gent, chlorid sodný, ako nosič chloridových iónov, chlorid draselný, z ktorého draslík tvorí jarosit, nutný pre odstraňovanie železa.

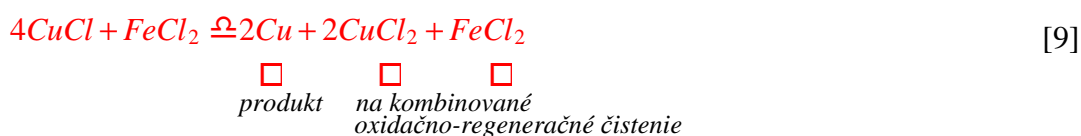
V procese sa lúhuje chalkopyritová surovina kyslým roztokom chloridu železitého a chloridu meďnatého, pričom meď prechádza do chloridu meďnatého. Tento sa v ďalšom redukuje na chlorid meďný, z ktorého sa meď získava elektrolyticky. Chlorid železitý sa regeneruje oxidáciou súbežne s odstraňovaním nadbytočného železa, sulfátov a nežiadúcich nečistôt. Zníženie obsahu železa sa dosahuje vhodnou kombináciou oxidácie a regeneráciou chloridu železitého. Do procesu sa pridáva chlorid sodný, chlorid draselný, alebo chlorid horečnatý na udržanie požadovaného množstva chloridov a tvorbu jarositu pre odstránenie železa.

Proces možno popísať nasledovnými chemickými reakciami

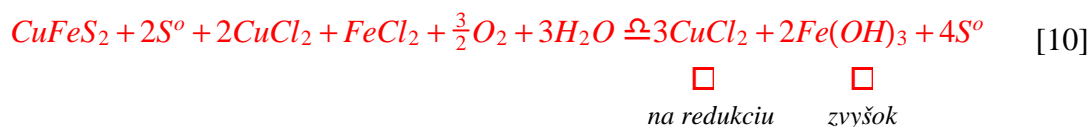
etapa redukcie



etapa elektrolýzy



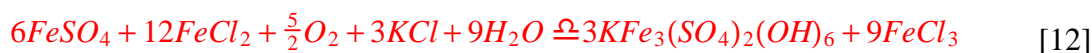
etapa kombinovaného oxidačno regeneračného čistenia



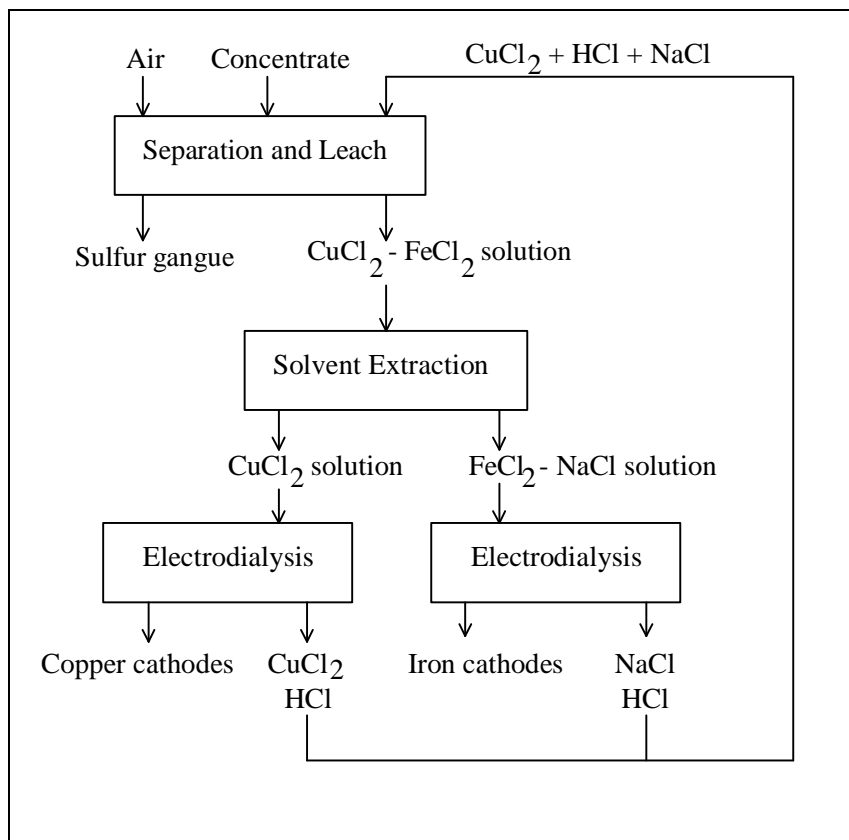
Železo sa zráža podľa



Tvorba draselného jarositu sa deje podľa



Bloková schéma procesu Clear je zobrazená na obr. 5.



Obr. 5: Bloková schéma procesu Clear

### Proces ELKEM

Nórsky proces Elkem [46] zahŕňa päť krokov, v ktorých sa komplexný medený koncentrát s obsahom zinku lúhuje protiprúdne v soľanke v dvoch krokoch, pričom vzniká chloridový roztok, obsahujúci zinok a meď. Meď sa získava ako prášok elektrolyticky. Neskoršia varianta tohoto procesu tvorí roztok chloridu meďnatého, z ktorého sa meď získava kvapalinovou extrakciou pred elektrolýzou. Striebro sa odstraňuje do rafinátu, pričom sa zároveň získava vysokočistá meď. Elektrolýza sa realizuje vo fluidnom reaktore. Zinok sa získava z chloridového roztoku pomocou tributylfosfátu. Železo sa odstraňuje oxidáciou vzduchom v oxidickej forme. Olovo sa získava kryštalizáciou v podobe chloridu olovičitého.

### Proces CUPREX

Proces CUPREX, alebo tiež CMEP (Cuprex Metal Extraction Process) bol vyvinutý spoluprácou spoločností Imperial Chemical Industries, Technicas Reunidas a Nercos Minerals Company [50]. Je založený na klasickom kyslom oxidačnom lúhovaní chalkopyritu chloridom železitým, pričom sa do procesu zaviedlo niekoľko inovovaných technologických etáp. Medené sulfidické koncentráty sa lúhujú v nasýtenom roztoku chloridu železitého v dvoch

krokoch za tvorby roztoku chloridu meďnatého. Meď sa získava v troch krokoch protiprúd-  
 nou kvapalinovou extrakciou a odeľuje sa z organickej fázy v kroku stripovania v troch pro-  
 tiprúdnych etapách premývaním vodou. Takto sa získa koncentrovaný roztok chloridu meď-  
 natého. Nasleduje diafragmová elektrolyza, čím sa získava prášková meď. Chlór, vytváraný  
 na anóde sa zachytáva a používa na reoxidáciu chloridu meďného, ktorý sa tvorí v katolyte  
 behom elektrolyzy. Tento proces sa nazýva reformovanie ( = *reforming* ). Meď, prítomná v  
 reformovanom elektrolyte sa získava kvapalinovou extrakciou a recykluje sa do etapy stripo-  
 vania. Zostávajúci roztok sa použije ako anolyt v diafragmovej elektrolyze.

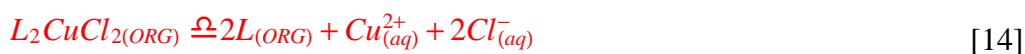
Lúhovanie prebieha za atmosférického tlaku pri teplote okolo 95 °C. Lúhovacie zvyš-  
 ky po odfiltrovaní obsahujú hlušinu, pyrit a do 65 % elementárnej síry. Do zvyškov prechá-  
 dza taktiež zlato, prípadne molybdenit, podľa toho, aká surovina sa použije. Na neutralizáciu  
 sa používa chlorid vápenatý, čím sa potom zráža sádra. Ako extrahent sa používa ACORGA  
 CLX 50.

Proces možno zjednodušene popísať nasledovnými chemickými reakciami:

- lúhovanie



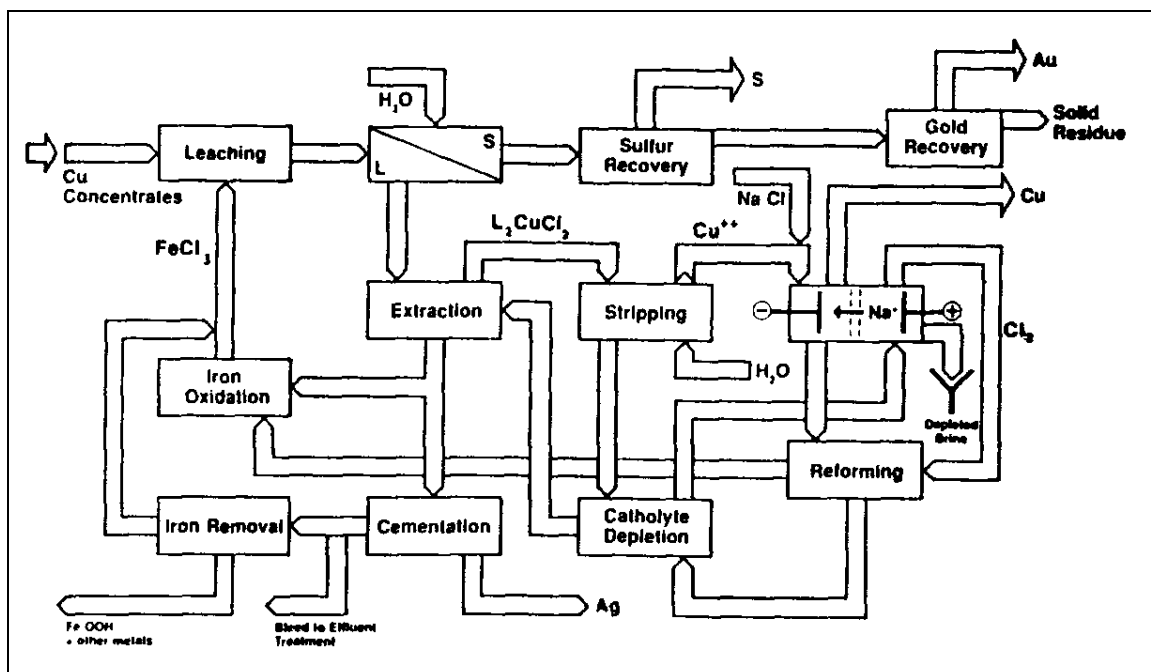
- stripovanie medi



- regenerácia lúhovadla



Bloková schéma procesu CUPREX je zobrazená na obr. 6.



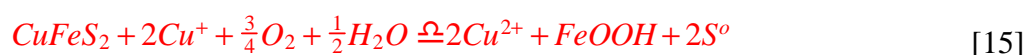
Obr. 6: Bloková schéma procesu CUPREX

### Proces INTEC [51,52]

V súčasnosti pravdepodobne najviac prepracovaný a aj výhodný proces je výsledkom spolupráce konzorcia, zahŕňajúceho jedenásť spoločností z Austrálie, Thajska, Japonska, USA, Kanady a Veľkej Británie.

Vo väčšine elektrolýz je anodická reakcia stratová, pričom sa tvorený kyslík vypúšťa do atmosféry. Technológia Intec využíva anodickú energiu pre konverziu sulfidov do rozpustnej formy a zároveň na tvorbu elementárnej síry. Na lúhovanie sa v procese používa koncentrovaný roztok chloridu sodného s anodicky tvoreným oxidantom, pričom sa získava meď vysokej čistoty a oddelenými produktami s obsahom zlata a striebra. Primárnym oxidantom sú meďnaté ióny a halogénové komplexy ( = *haloxy* ), ktoré sa tvoria na anóde v elektrolýze.

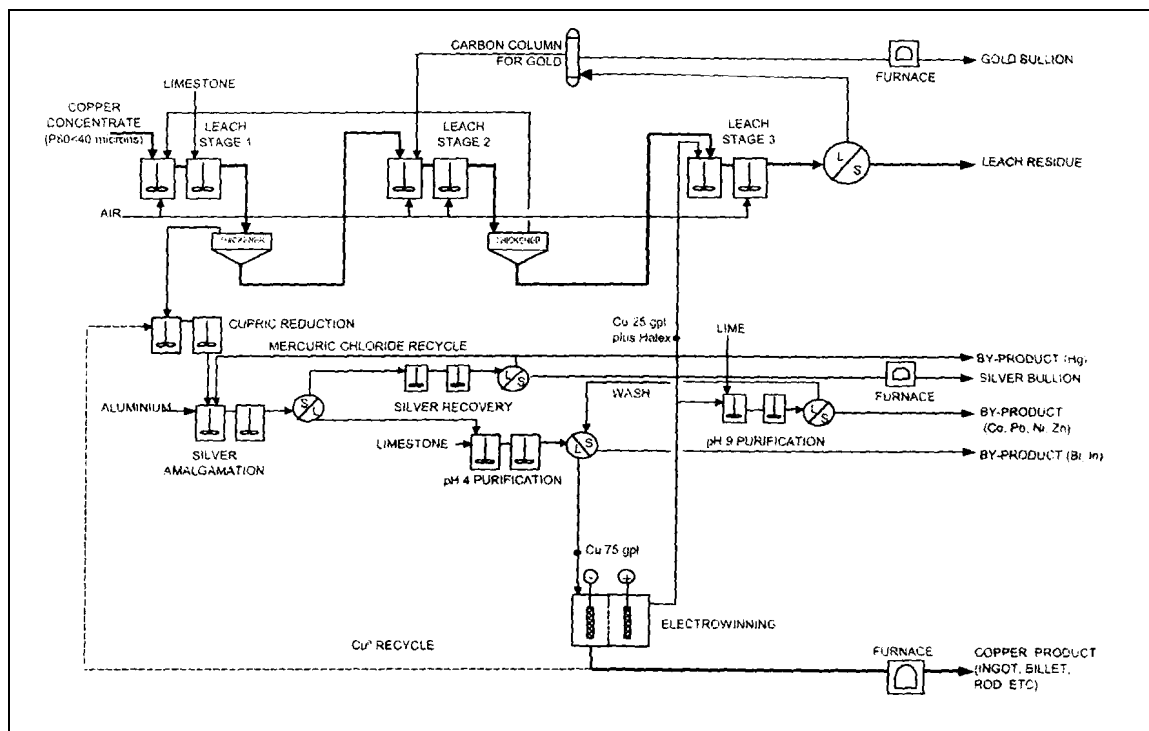
Trojstupňový proces využíva protiprúdne lúhovanie pri 80 - 85 °C, pričom sa železo zráža ako goethitický produkt akagainit použitím vzduchu pri atmosferickom tlaku podľa



Konverzia sulfidickej síry do elementárnej formy je okolo 95 % bez tvorby žiadnych sulfátov v lúhovadle, alebo zvyškoch po čistení. Zlato sa vylúhuje a zráža v kovovej forme so zanedbateľnou kontamináciou od medi, alebo striebra na aktívnom uhlíku. Z etapy čistenia odchádza kovové striebro a rozličné zmesi kontaminantov. Etapa elektrolýzy dáva vysokočistú

meď na katóde a meďnaté ióny na anóde. Pokiaľ koncentráty obsahujú olovo, alebo zinok, technológia sa môže modifikovať tak, aby sa získali zinok aj olovo získali v kovovej forme.

Zjednodušená bloková schéma procesu INTEC je zobrazená na obr. 7.

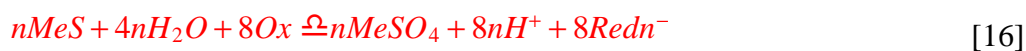


Obr. 7: Bloková schéma procesu INTEC

## Proces EXTRAMET

Proces Extramet [53] je založený na dvojstupňovom lúhovaní komplexnej sulfidickej rudy alebo koncentráty použitím chloridu železitého a kyseliny fluorokremitovej.

V prvom kroku prebiehajú reakcie



V prvom kroku sa vylúhuje olovo a striebro zo svojich sulfidov a zároveň sa temer kvantitatívne vyzráža. Meď a zinok prechádza do roztoku. Po dvoch hodinách pri teplote lúhovania 80 °C prešlo do roztoku viac ako 90 % meď.

V druhom kroku sa do lúhovacieho roztoku pridáva  $\text{CaCl}_2$ , následkom čoho olovo a striebro prechádza do komplexných chloridov a sulfáty sa vyzrážajú ako sádra. Kovy z roztoku sa získavajú následovnou elektrolyzou.

### Proces RIO TINTO

V doteraz uvedených príkladoch sa ako priemyselne využívaný oxidant použil chlorid, železitý, alebo chlorid meďnatý. Oxidoredukčnú reakciu realizuje samozrejme železitý, resp. meďnatý ión. Z tohoto hľadiska je možné použiť z výhodou aj sulfát železitý ako oxidačné činidlo, keďže je nositeľom trojmocného iónu železa a navyše nevznáša do systému cudzie ióny. Na druhej strane však z kinetického hľadiska je chloridové médium podstatne agresívnejšie, ako sulfátové a snáď preto je viac rozšírené. Predsa však v spoločnosti Rio Tinto [54] bol vyvinutá poloprevádzka kyslého oxidačného lúhovania za normálnych podmienok tlaku a teploty za pomoci sulfátu železitého ako oxidačného činidla pre rôzne sulfidické minerály medi, obsiahnuté v chudobných komplexných rudách.

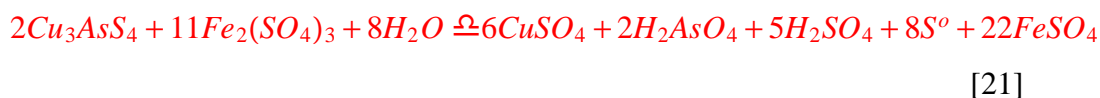
Základné reakcie tohoto procesu sú popísané rovnicami chalkozín:



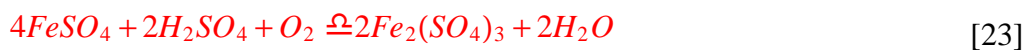
kovelín:



enargit:

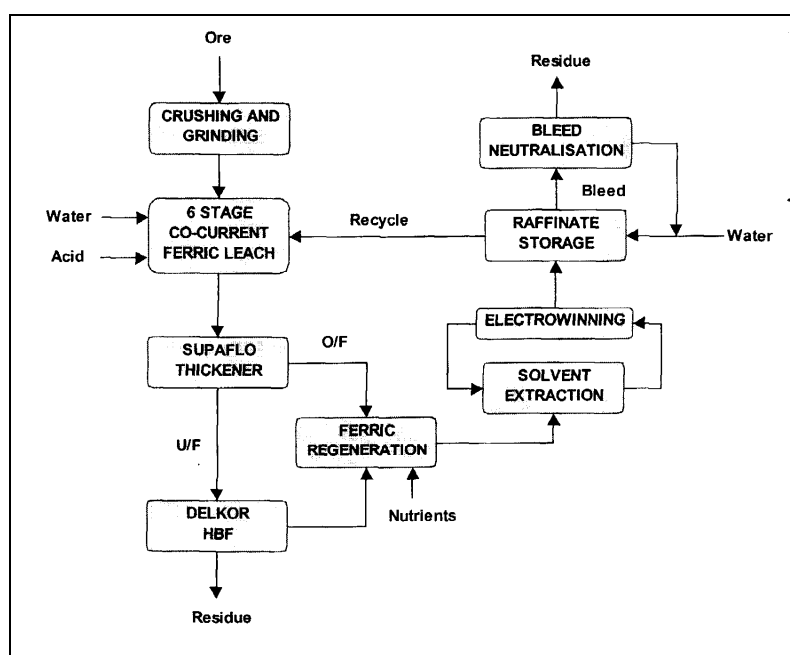


Regenerácia lúhovacieho činidla sa deje in-situ vzduchom podľa



Meď z roztoku sa získava kvapalinovou extrakciou a elektrolyzou. Spotrebované lúhovadlo s prebytkom kyseliny sa neutralizuje vápnom, alebo karbonátmi za vzniku sádry. Bloková schéma procesu Rio Tinto je zobrazená na obr. 8.



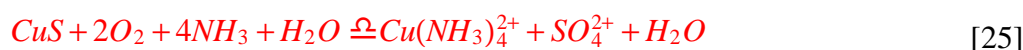


Obr. 8: Bloková schéma procesu Rio Tinto

### Proces ANACONDA ARBITER

Tento proces [28,29] založený na amoniakalnom lúhovaní sulfidických koncentrátov. Med' sa vylúhuje temer kvantitatívne, železo sa odstraňuje priamo vo forme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a síra sa odstraňuje vo forme sádry, alebo sulfátu amónneho. Teploty lúhovania sa pohybujú v rozmedzí 60 - 90 °C a parciálny tlak kyslíka v systéme dosahuje hodnotu okolo 0.03 MPa.

Zjednodušený chemizmus tohoto procesu možno zapísať nasledovne:



Výťažnosť medi sa v tomto procese dosahuje po štyroch hodinách lúhovania temer 100 %. Z roztoku sa potom získava kvapalinovou extrakciou pomocou reagentu LIX.

### Proces TREADWELL

Tento proces bol jeden z prvých procesov, riešiacich problémy znečisťovania problémov v priemysle medi [30]. V tomto sa tlakovo lúhuje chalkopyritový koncentrát koncentrovanou kyselinou sírovou pri teplotách okolo 200 °C podľa reakcie



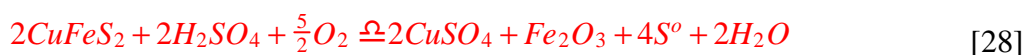
Oxid siričitý sa oddeľuje od vodnej pary a mení na  $H_2SO_4$  pre recykláciu. Zvyšok, obsahujúci sulfáty, elementárnu síru a hlušinu, je lúhovaný vodou za účelom rozpustenia sulfátov s následnou kryštalizáciou  $FeSO_4 \cdot n H_2O$ , ktorý sa následne rozkladá za účelom získania  $SO_3$ , pomocou ktorej sa opätovne získava  $H_2SO_4$ .

### Proces LURGI - MITTERBERG:

Tento proces lúhovania medeného koncentrátu, bohatého na železo je založený na pomalejšej reakcii s kyslíkom v zriedenej kyseline sírovej v teplotnom rozsahu pod bodom tavenia elementárnej síry (  $\sim 119^\circ C$  ) [31]. Dokonca aj pri pretlaku kyslíka 2000 kPa a dobe lúhovania 2 až 3 hodiny však zreaguje len okolo 20 % medi. Relatívne zvýšenie vylúhovateľnosti medi sa prejaví až pri teplotách nad  $180^\circ C$ , zároveň sa však časť síry oxiduje do kyseliny sírovej.

Lúhovateľnosť sa v tomto prípade zvyšuje mechanickým spracovaním suchého koncentrátu vo vibračných mlynoch. Aplikácia vibračného mletia do schémy procesu umožňuje potom použiť L-M proces v jednom kroku pri teplotách pod bodom tavenia elementárnej síry.

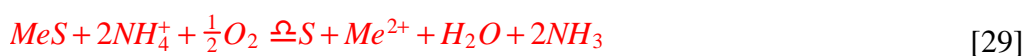
Celkový proces prebieha podľa reakcie



Síra sa aglomeruje a odsituje,  $Fe_2O_3$  odfiltruje a meď sa získava elektrolyticky za súčasného vzniku  $H_2SO_4$ , potrebnej pre reakciu.

### Proces CENIM-LNETI

Proces CENIM-LNETI [32,33] je zameraný na hydrometalurgické spracovanie španielskych a portugalských komplexných sulfidických surovín. Je založený na oxidačnom lúhovaní sulfidov v koncentrovanom chloride amónnom, pričom sa ako oxidant používa kyslík. V kyslých procesoch, prebiehajúcich pri teplotách do  $150^\circ C$  sa síra oxiduje prevažne do elementárnej formy. Naopak, pri alkalickom lúhovaní sa síra oxiduje až do sulfátovej formy. Lúhovanie v prostredí chloridu amónneho prebieha pri pH blízkomu neutrálnemu. Celková lúhovacia reakcia môže byť popísaná rovnicami:



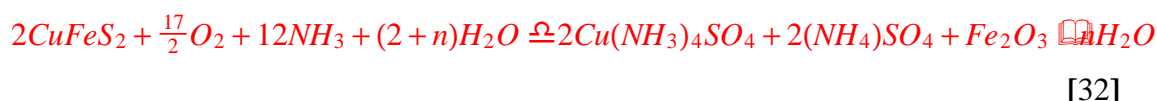
Lúhovacie reakcie teda okrem prevodu kovov do roztoku produkujú amoniak a sulfáty, ktoré prechádzajú do roztoku.

Výťažnosti kovov do roztoku sú vysoké; pri teplotách 105 resp. 125 °C počas 30 až 90 minút sa prírodného komplexného koncentráту vylúhovalo 95 - 97 % Zn, 95.5 - 97.5 % Cu, 96.2 - 96.7 % Pb a 96.9 - 97.3 % Ag. Kovy sa z roztoku získavajú kvapalinovou extrakciou, pričom sa produkuje isté množstvo kyseliny. Táto kyselina sa neutralizuje vznikajúcim amoniakom:



### Proces SHERRITT - GORDON

Tento proces [34-36] je typickým predstaviteľom amoniakálneho tlakového lúhovania. V procese lúhovania sa tvorí sulfát amónny, ktorý ale nie je na trhu taký významný, ako elementárna síra, tvorená v kyslých procesoch, hoci sa používa alebo používal ako umelé hnojivo. Lúhovaciu reakciu možno popísať vzťahom



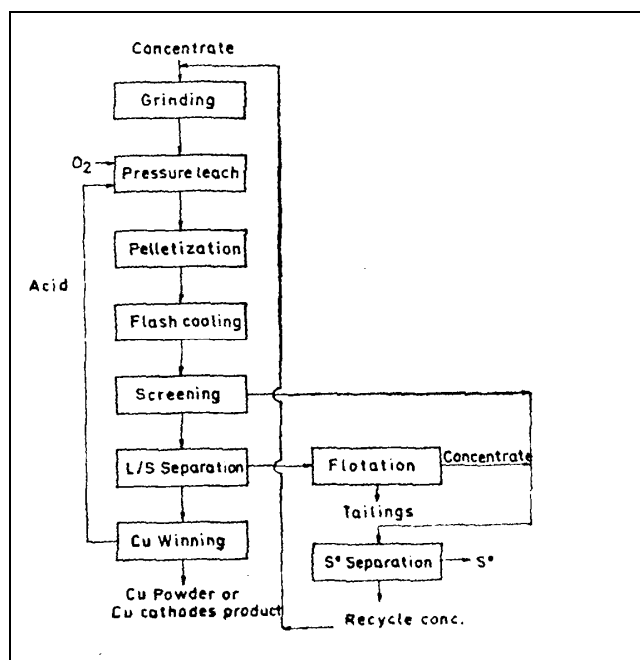
Tento proces je málo citlivý na zloženie vstupnej suroviny. Proces prebieha pri 85 °C, tlaku vzduchu rovnom 0.76 MPa počas 9 hodín. Dosahujú sa výťažnosti 95.6 % Cu a 80 % Zn. Po lúhovaní sa roztok spracuje pri 240 °C a 4.13 MPa za účelom úplnej oxidácie zlúčenín síry. Meď sa zráža tlakovo redukciou vodíkom pri 250 °C a tlaku 3.45 MPa a zinok sa zráža pomocou CO<sub>2</sub> pri tlaku 0.69 MPa a pH = 7.5. Sulfát amónny vykryštalizuje po zahutnení roztoku odparením.

Bloková schéma procesu SHERRITT - GORDON je zobrazená na obr. 9.

### Proces SHERRITT - COMINCO

Tento proces bol vyvinutý v Kanade spoločnosťou Sherritt-Gordon Mines vo Fort Saskatchewan, Alberta a v Cominco, Trail v Britskej Kolumbii [37-40]. V tomto prípade viacstupňovému lúhovaniu predchádza termický rozklad v špeciálne skonštruovanej peci, kde vo väčšej časti pece v oxidačnej atmosfére prebieha reakcia





Obr. 9: Bloková schéma procesu SHERRITT - GORDON

a v menšej časti pece v redukčnej atmosfére reakcia

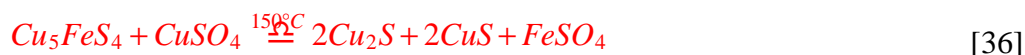


Oba rozdielne odplyny sú separátne zachytávané a katalyticky prevádzané na elementárnu síru. Tuhý zvyšok sa spracúva v troch lúhovacích stupňoch.

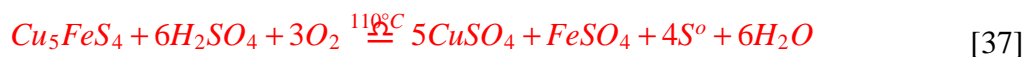
V prvom je odstraňované železo podľa



V druhom, označovanom ako aktivačné lúhovanie, je odstraňované železo z bornitu lúhovaním pomocou roztoku sulfátu meďnatého pri vysokých teplotách podľa



V treťom stupni, označovanom ako oxidačné lúhovanie, sú sulfidy medi tlakovo lúhované pomocou kyseliny sírovej za prítomnosti kyslíka do rozpustného sulfátu meďnatého podľa

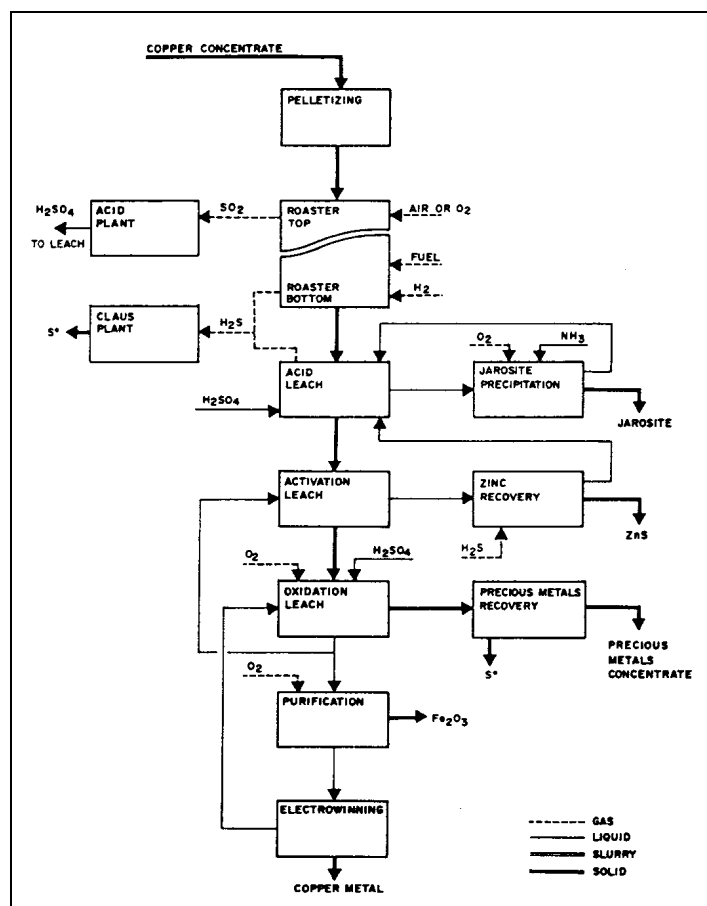


z ktorého je meď získavaná elektrolyticky

Železo sa zráža zo sulfátu železnatého ako jarosit podľa



Bloková schéma procesu je zobrazená na obr. 10



Obr. 10: Bloková schéma procesu SHERRIT-COMINCO

### Acetonitrilový proces

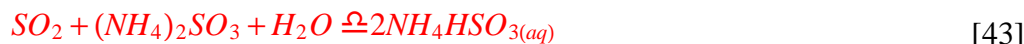
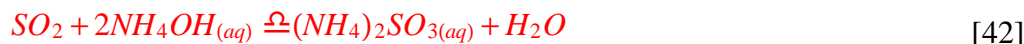
Tento proces [41] sa skladá z viacerých krokov, obsahujúcich nasledovné postupy:

- sulfatačné praženie koncentrátu za vzniku vo vode rozpustných sulfátov:



a podobne.

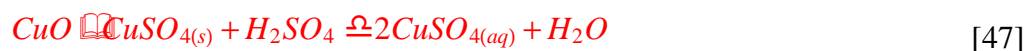
- zachytávanie SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> z pražiacich plynov:



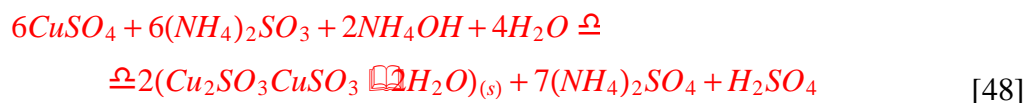
- lúhovanie kalcinátu



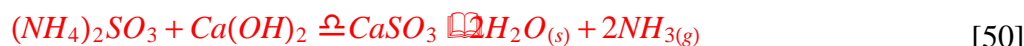
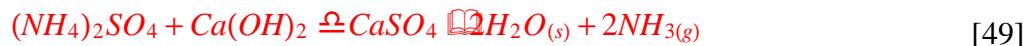
Prípadne vzniknuté oxisulfáty sa lúhujú kyselinou sírovou



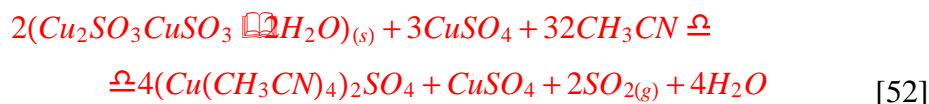
- zrážanie Chevreulovej soli z roztoku:



- regenerácia amoniaku a odstránenie síry:



- rozpúšťanie Chevreulovej soli:



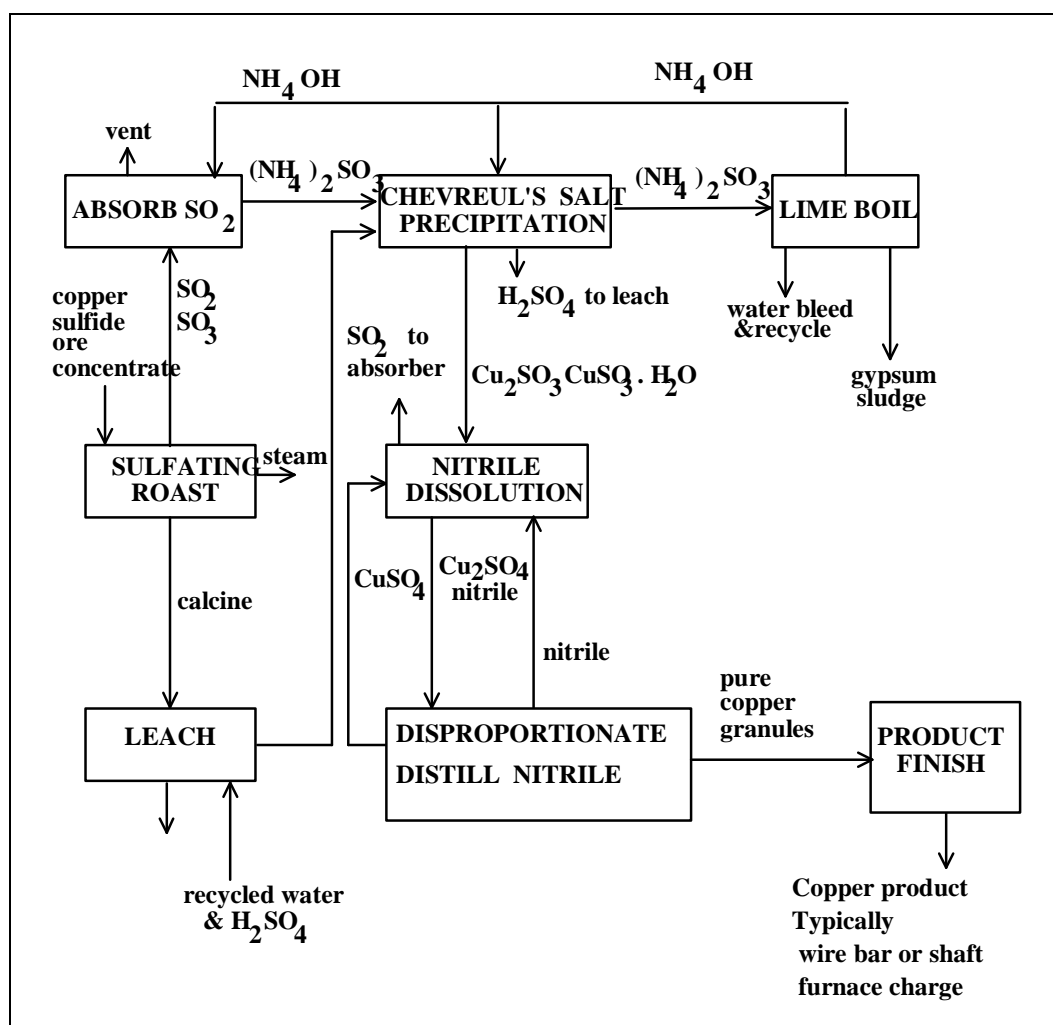
- filtrácia, destilácia a získanie produktu v komerčnej forme:



Bloková schéma acetonitrilového procesu je zobrazená na obr. 11.

## Proces SAN - TELMO

Tento proces [42] sa odlišuje od ostatných lacným lúhovaním na halde. Presným nastavením rovnováhy v systéme lúhovadlo - ruda je možné dosiahnuť žiadaný stupeň oxidácie jednotlivých sulfidov obsiahnutých v rude, predovšetkým medi a zinku. Oba kovy sa extrahujú z výluhu kvapalinovou extrakciou a ďalej sa delia elektrolyticky. Ostatné



Obr. 11 : Bloková schéma acetonitrilového procesu

vylúhované zložky sa pred vylúhovaním zinku vyzrážajú. Vo vylúhovanom zvyšku ostáva elementárna síra a pyrit.

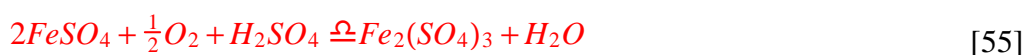
Celý proces pozostáva z toho, že rozdrvená ruda sa navŕši na haldu a neustále sa skrúpa lúhovadlom, tvoreným roztokom kyseliny sírovej so sulfátom železitým. Pracuje sa v uzavretom cykle, až sa dosiahnu žiadaná koncentrácia medi 3 g/l. Od tohoto okamžiku sa

plynule odoberá časť výluhu pre získanie medi kvapalinovou extrakciou. Z obohateného elektrolytu sa získa meď elektrolyticky pri  $180 \text{ Am}^{-2}$ . Pre extrakciu je možné použiť všetky druhy kvapalných iónomeničov. Rafinát sa vracia na lúhovanie.

V tomto systéme sa meď, zinok a ďalšie zložky prevádzajú do roztoku podľa



Hlavné zložky sa oddelia extrakciou, ktorá zároveň pokryje potrebné množstvo kyseliny pre spätnú oxidáciu podľa



Ióny železa sa do cyklu dostávajú oxidáciou pyritu, ale ich obsah sa znižuje zrážaním jarositu.

### Bakteriálne lúhovanie

Technológie bakteriálneho lúhovania sa čoraz viac presadzujú do popredia najmä v poslednom čase, pretože umožňujú spracovávať chudobné suroviny a tiež odpady. Úloha baktérií sa vysvetľuje ich vitálnou energiou, ktorou oxidujú sulfidy na sulfáty, eventuálne železnaté ióny na železité. Mechanizmus je ovšem veľmi komplikovaný a stále nie je úplne objasnený. V podstate nie je ani jasné, či sa jedná o priamy, alebo nepriamy mechanizmus.

V priamom pôsobení úloha baktérií tkvie v katalytickom pôsobení na reakciu



V nepriamom procese baktérie oxidujú železnaté ióny na železité, ktoré potom chemicky napádajú sulfidické minerály



Za neprítomnosti baktérií sa chalkopyrit pokrýva vrstvou elementárnej síry, ktorá brzdí reakciu. V prítomnosti baktérií sa však síra oxiduje na sulfát a reakcia kontinuálne pokračuje.

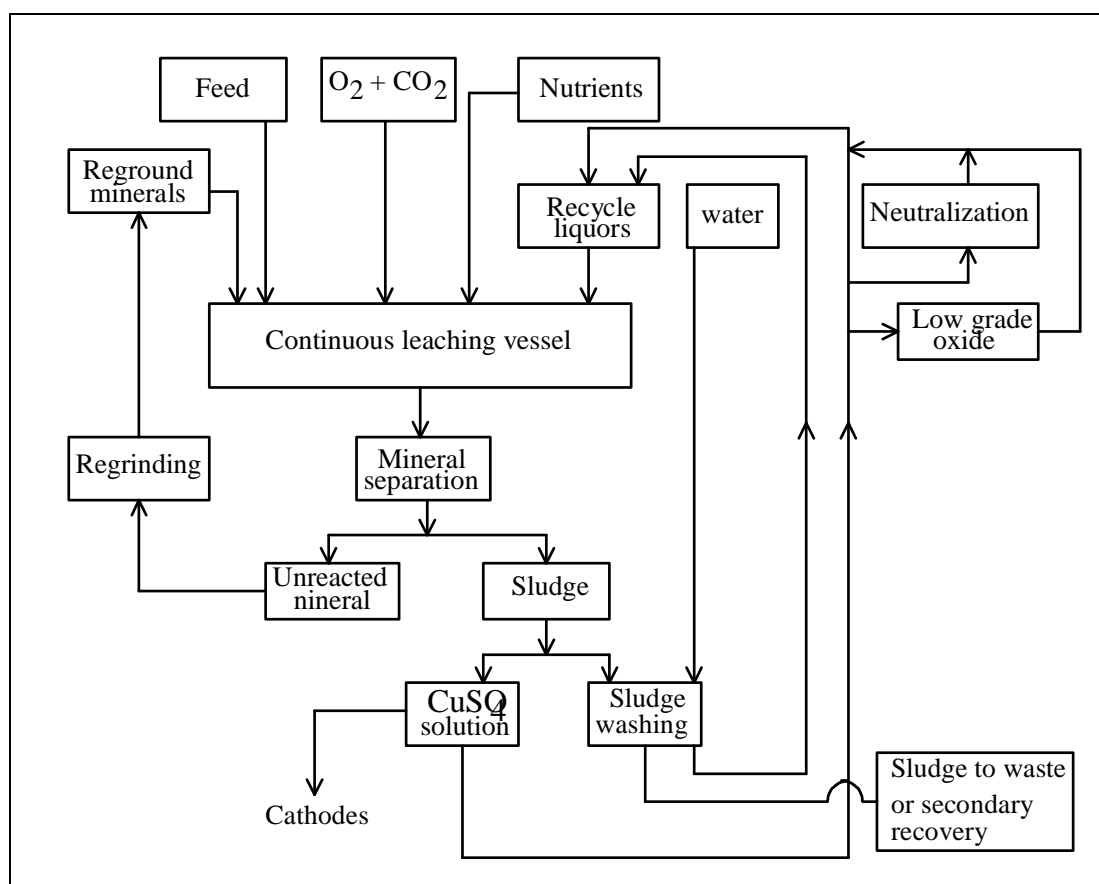
Proces bakteriálneho lúhovania pozostáva z nasledovných krokov:

- Lúhovanie vo vzduchu premiešavaných nádobách pri  $35^\circ\text{C}$  a pri  $\text{pH} = 2.5$ ;
- Oddelenie odlúhovanej časti od nelúhovanej a od kalu, ktorá pozostáva hlavne zo sulfátu železitého a nerozpustných zložiek;



- Elektrolýza medi;
- Neutralizácia voľnej kyseliny v použitom elektrolyte napr. vápnom a recyklácia roztoku do lúhovacieho stupňa;
- Opätovné mletie nezlúhovaného chalkopyritu a jeho navrátenie do procesu lúhovania.

Bloková schéma bakteriálneho lúhovania je zobrazená na obr. 12.



Obr. 12: Bloková schéma bakteriálneho lúhovania

Na tomto mieste je potrebné zdôrazniť, že uvedené technológie nie sú jediné a pravdepodobne nereprezentujú úplný výpočet možných jestvujúcich technológií hydrometalurgického spracovania sulfidických koncentrátov a rúd na báze chalkopyritu. Táto ukážka má za úlohu len zvýrazniť s akými technologickými problémami sa hydrometalurgia stretáva a čo všetko je nutné uvažovať pri výbere tej - ktorej technológie. Pokiaľ by bol žiadúci ešte

hlbší rozbor súčasných jestvujúcich hydrometalurgických technológií tak, ako to uvádza tab. I, potom ich bude nutné jednotlivé spoločnosti kontaktovať priamo.

Tab.I : Niektoré súčasné jestvujúce hydrometalurgické technológie [55]

<b>HYDROMETALLURGICAL PROCESSES</b>
THE <b>AMMAR</b> PROCESS
THE <b>ARBITER</b> PROCESS
THE <b>ARSENO AND ARSENO REDOX</b> PROCESSES
THE <b>BHAS</b> PROCESS
THE <b>CARON</b> PROCESS
THE <b>CASHMAN</b> PROCESS
THE <b>CEBEDEAU</b> PROCESS
THE <b>CLEAR</b> PROCESS
THE <b>COMAT</b> PROCESS
THE <b>COMPREX</b> PROCESS
THE <b>CUPREX</b> PROCESS
THE <b>CUTECH</b> PROCESS
THE <b>CYMET</b> PROCESS
THE <b>DAVY-DUVAL</b> PROCESS
THE <b>DEXTEC</b> PROCESS
THE <b>ELKEM</b> PROCESS
THE <b>FERRIC CURE</b> PROCESS
THE <b>FALCONBRIDGE CHLORINE LEACH</b> PROCESS
THE <b>GREAT CENTRAL MINES</b> PROCESS
THE <b>GOTHITE</b> PROCESS
THE <b>HABER-LEE</b> PROCESS
THE <b>HAZEN</b> PROCESS
THE <b>HAEMATITE</b> PROCESS
THE <b>INER</b> PROCESS
THE <b>JAROSITE</b> PROCESS
THE <b>KAYMR LEACHING</b> PROCESS
THE <b>KENNECOTT CUPRION</b> PROCESS
THE <b>MERRILL CROWE</b> PROCESS
THE <b>MICRON</b> PROCESS
THE <b>MINEMET RECHERCHE</b> PROCESSES
Minemet Lead Process
Minemet Copper Process
Complex Sulphide Process
THE <b>NMC</b> PROCESS
THE <b>NITROX</b> PROCESS
THE <b>PARKER</b> PROCESS
THE <b>SHERRITT AMMONIA LEACH</b> PROCESS
THE <b>SHERRITT COMINCO COPPER</b> PROCESS
THE <b>SHERRITT LATERITE</b> PROCESS
THE <b>SHERRITT GORDON ZINCP RESSURE LEACH</b> PROCESS
THE <b>TL LEACH</b> PROCESS
THE <b>UBC-CHAPARRAL</b> PROCESS
THE <b>UBC-COMINCO</b> PROCESS
THE <b>TRANSMECER</b> PROCESS
THE <b>UDDAMAR</b> PROCESS
THE <b>ZINCEX</b> PROCESS