

szentimreyné harrach orsolya – harrach walter

## Rézkinyerés nedves extrakciós eljárásokkal

*A hagyományos kohászati eljárások mellett a világon sok helyen alkalmazzák a nedves úton történő fémkinyerést. Így többek között aranyat, rézet, ólomot, cinket, kobaltot, nikkelt nyernek ki. A jelen írás a réz hidrometallurgiájával foglalkozik. A kezdetben használt, szerves oldószerek (pl. sósav) használata után napjainkban főképpen szerves reagenseket, ketoxímot, aldoxímot és/vagy ezek keverékét használják, legújabba kerrozénnel módosítva. A folyamat paraméterei nagyban befolyásolják az eredményt, a hatásfokot és a vegyszerfogyást. A vegyszeres kioldás folytatásaként a baktériumos fémkinyerés az újabb lépcső, amely azonban lassúsága miatt nem tudott igazán elterjedni. A réztartalmú oldatokból elektrolízissel választják le a fémrezt.*

### Bevezetés

A fémkinyerés történelmében a hidrometallurgia régen ismert eljárás. Magyarországról már 1497-ből, a Rio Tintoban elindított nedves rézkinyerés előtti időből is van írásos emlék a rézcementálásról [1].

A nedves úton történő rézkinyerés igazában akkor vált időszerűvé, amikor a környezetvédelem került az érdeklődés előterébe. A kohók által okozott környezeti károk kivédése ugyanis egyre több ráfordítást igényel. A nedves extrakciós eljárások esetében egyéb előnyök mellett olcsóbban oldható meg a hulladékok (elfolyó oldatok) környezetberát kezelése és nincsenek levegőt szennyező emissziók.

A nedves eljárással közvetlenül kinyerhető fémek közül a legjelentősebbek az arany, a réz, az ólom, a nikkel, a cink és a kobalt. Az utóbbi időben egyre több telephelyen alkalmazzák a kis koncentrációban jelen lévő fémonyomok vagy zárványok kinyerésére a baktériumos kioldást.

A hidrometallurgiai eljárások számos előnye mellett fő hátrányuk a lassúságuk és a viszonylag alacsony kihozatal.

Nedves kioldással kinyerhető egyik fontos fém a réz, amelynek kinyerése ilyen eljárással sok helyen folyik, és nagy mennyiségű fémet nyernek ki extrakció útján. 2002-ben több mint 740 kt katód-réz előtermékét nyerték ki hidrometallurgiai úton.

*ellátása, információtranszfer. A BKL kohászatban több írása jelent meg.*

**Harrach Walter** okl. vegyész-mérnök 1946-ban diplomázott a József Nádor Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen. Nyugdíjazásáig az alumíniumiparban dolgozott az elektrokorundgyártás, timföldgyár-tervezés, titánsalak-gyártás, timföldtermékek külkereskedelme, ipari gazdaságpolitika területein. Érdeklődési területei: kohászati technológiák, stratégiai anyagok, tűzálló anyagok, energiagazdálkodás, környezetvédelem, megelőző tűzvédelem.

### A főbb eljárások és üzemek

Henderson angol vegyész 1865-ben dolgozott ki extrakciós eljárást (1. ábra). Oldószernak sósavoldatot használt.

1968-ban létesült az első, nagyüzemi, extraháló berendezés réznek savas oldatból történő kinyerésére. Az eljárást korábban nagyüzemileg nem használták.

1969-ben a Rancher's Bluebird indított extrakciós rézkinyerést.

Az első üzemekben, Chilében az SX-EW (solvent extraction – electrowinning) eljáráshoz használtak és még ma is használnak sósavas oldatot oldószerként.

Azóta a világ számos országában alkalmaznak különféle, egyéb extrakciós technológiákat. Néhány fontos üzem az 1. táblázat mutat be.

Az egyik legnagyobb cég az extrakciós technológiával üzemelő réztermelők között a Phelps Dodge Mining Company, amely 2002-ben az SX-EW eljárással 374,4 kt rezt állított elő. Építés alatt van Baghadban (USA, AZ) a cég egy 16 kt/év kapacitású üzeme. Ebben az üzemben a nyomás alatt történő (autoklavos) kioldást követi az SX-EW technológia. Ugyanezzel a megoldással üzemel az Anglo-American Research Laboratories (Pty) Ltd dél-afrikai Konkola kísérleti üzeme.

A technológia eleinte soros (2003-ig), később párhuzamos (USA, Ausztrália) feltáró sorokkal működött. Az USA-ban visszaforgatott, sűrű lúgos oldást (pregnant leach solution = PLS) alkalmaznak.

### A berendezések

Az SX üzemek berendezéseit eleinte rozsdamentes acélból készítették, mert nem használtak nagy koncentrációjú kloridoldatokat. Az oldat elektrolízisével összekapcsolt eljárás (SX-EW) bevezetésével nőtt az oldat koncentrációja és helyenkint saválló béléssel ellátott tartályokat, eszközöket használnak (pl. Chilé-

*A kézirat, 2003 novemberében érkezett szerkesztőségünkbe*

**Szentimreyné Harrach Orsolya** okl. geológus 1980-ban szerezte meg oklevelét az ELTE-n, 1993-ban közgazdasági mérnöki diplomáját a Budapesti Közgazdasági Egyetem idegenforgalmi szakán. 2003-ben újságíró oklevelét a MÚOSZ újságíró-tanfolyamán. 1990-ig a Bauxitkutató Vállalat terepi geológusa volt, jelenleg a Cél-Iránytű és a Metallforum információs lapok szerkesztője. Érdeklődési területei: stratégiai anyagok, ipari vállalatok nyersanyag-



1. táblázat

A világ fontosabb rézextraháló üzemei [2, 3]

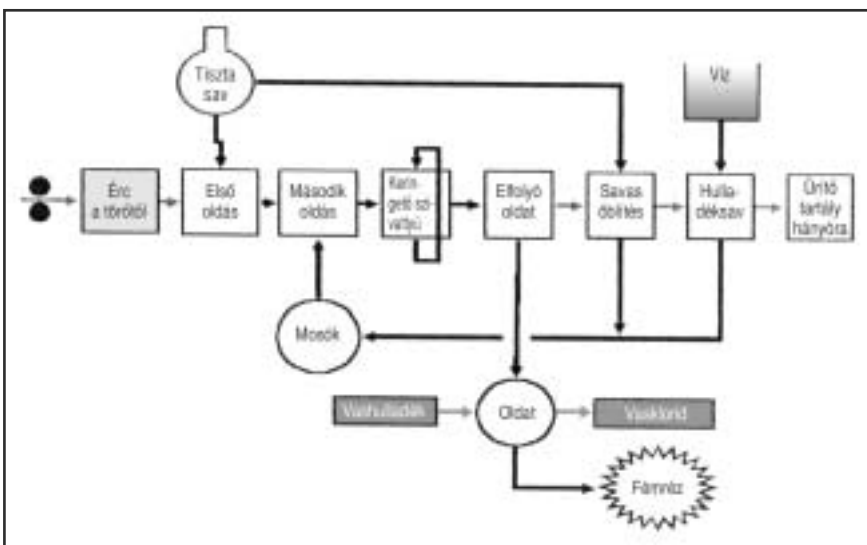
Vállalat neve és telephelye	Ország
Phelps Dodge Miami Mining Corp., Miami, AZ	USA
Phelps Dodge Sierrita Corp., AZ	USA
Burro Chief Copper Co. (Phelps Dodge Tyrone), NM.	USA
Burro Chief Copper Co. (Phelps Dodge Chino Mines), NM.	USA
Phelps Dodge Morenci, Morenci, AZ	USA
Silver Bell Mining L.L.C., AZ	USA
BHP Copper San Manuel, AZ	USA
BHP Copper Pinto Valley, AZ	USA
Phelps Dodge, Sociedad Minera Cerro Verde S.A.	Peru
Southern Peru Ltd.	Peru
BHPB, Tintaya	Peru
Phelps Dodge, Sociedad Contractual Minera El Abra	Chile
Compania Minera Cerro Colorado	Chile
Codelco Chile-Division Radimiro Tomic*	Chile
Codelco Chile-Division El Teniente	Chile
Compania Minera Camde Andacollo, AZ	Chile
Empresa Minera de Mantos Blancos, Mantos Blancos Mine	Chile
Empresa Minera de Mantos Blancos, Mantoverde Mine	Chile
Compañia Minera Quebrada Blanca	Chile
Compania Minera Zaldivar*	Chile
Erl Tesoro	Chile
Los Bronces LIXII	Chile
Girilambona Copper Co., Straits Resources	Ausztrália
Nullabor Mining, Cloncurry	Ausztrália
Mt. Isa Mines, Ltd. (leálltva)	Ausztrália
Pasminco Metals, BHAS	Ausztrália
Mt. Cutbert Copper Co.	Ausztrália
Mexicana de Cobre, SA de C.V. Nacozari	Mexikó
Hellenic Copper Mines Ltd.	Ciprus
Kokola Copper, Chingola Leach Plant	Zambia
Bwana Mkubwa,	Zambia
Outokumpu, Harjavalta, *	Finnország
OMG Kokkola Chemicals Oy*	Finnország

A \*-gal jelölt üzemekben az Outokumpu compact SX eljárást alkalmazzák

ben az atacamit kezelésénél). A kezdeti, betonból készült ülepítőket később tömör polietilénrel bélelték ki. Ezt az ülepítő típust Dél-Amerikában szinte bármely méretben gyártják. A bélelt tartály

spirálkeverőt használnak. Ezek levegőforgyasztása kisebb és jobb az ülepedés hatásfoka.

A legújabb változat ellenáramú elven működik és átbukó gátas üritésű. Ennél a

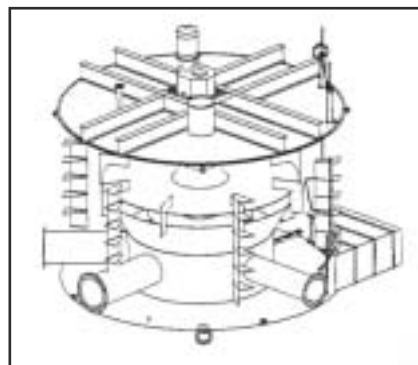


1. ábra. Henderson sósavas rézextraháló technológiája a 19. századból

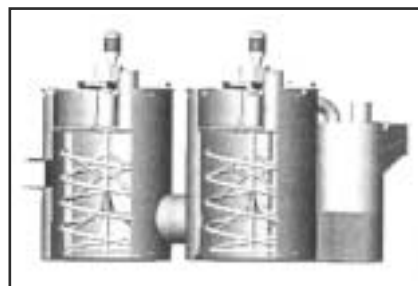
veszélye, hogy a bélés sérülése esetén az oldat a bélés alá behatolva károsítja a betonartályt. Újabban szálerősítéses műanyagtartályokat és vinilészter gyantából készült, polimér anyagú tartályokat használnak. Utóbbiakal egyéb ércek extrakciós kivonása során is találkozunk.

Az SX technológia kezdetén az USA-ban és Dél-Afrikában használt egykamrás ülepítőket az évek során több kamrás egységek váltották fel

Az oldat keringetését légkeverős (mammut csöves) berendezésekkel oldják meg. Több üzemben (a chilei Radomiro Tomic és Zaldivar, valamint az USA-beli Morenci Stargo üzemekben) „kis nyíróhatású keverés” (lassú, függőleges áramú) technológiát vezettek be, aminél diszperziós szivattyút és nyitott



2. ábra. Az Outokumpu cég diszperziós, túlfolyó szivattyú (DOP) egysége (tartályfal nélkül)



3. ábra. Az Outokumpu által kifejlesztett SPIROK keverő egység

megoldásnál az ülepítő oldala mentén ércmosó vályú helyezkedik el, hogy fokozza az ülepítő tartályok ülepítési teljesítményét és segítse a zagynak a következő ülepítőbe történő átvezetését. Ezt a megoldást alkalmazták a La Caridad és Tintaya Ranchers Bluebird üzemében (Arizona).

Nagy múltja van a réz oldószeres kinyerésében a finn Outokumpu cégnek, amely mind a technológia, mind pedig a berendezések fejlesztésében látványos eredményeket ért el.

Az Outokumpu a hagyományos oldószeres (SX = solvent extraction) technológiát tovább fejlesztette a lassú, vízszintes áramú (VSF = vertical smooth flow) technológia irányába, amelynél a szivattyúzás és a keverés egymástól elkülönített folyamat. A folyadék továbbítását ún. diszperziós túlfolyó szivattyúkkal (DOP = dispersion overflow pump) oldják meg. Lényege egy szívócső (mammutcső), kúpos túlfolyó körvályuval, turbina, áramlás szabályozó és szigetelt, hengeres külső köpeny. A szivattyú teljesítményigénye csekély, mindössze 0,10–0,15 kW/m<sup>3</sup> (2. ábra).

A zagy keverésére két összekapcsolt, spirálkeverős tartályból álló egységet fejlesztettek ki, melyek közül az egyik a



keverő, a másik az ülepitő tartály (3. ábra).

A zagyok kimosására és az oldószer visszanyerésének fokozására vezették be a keverő ülepitőket (MSU = mixer settler unit). Ilyen berendezéseket használnak a chilei Radomir Tomic üzemben valamint finnországi kobaltot és réz termelő SX üzemekben. A berendezések használatával nőtt a rendszeren átbocsátható folyadékmennyiség és javult a folyadék/zagy fázisok elválása. A finn keverő ülepitők kb. 2 m mélyek és a bennük besűrített zagy visszafogására többszörös léckerítést szereltek be. Az Outokumpu új, 3D (deep-dens-dispersion) típusú ülepitőjében 20 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h ülepitési teljesítményt értek el.

A 4. ábra egy keverő ülepitő egység elvi elrendezését mutatja be [4].

A keverő ülepitő továbbfejlesztett változata a CENTREX extraktor, amely az extrahálás és ülepités műveleteit egy készülékben egyesíti (5. ábra).

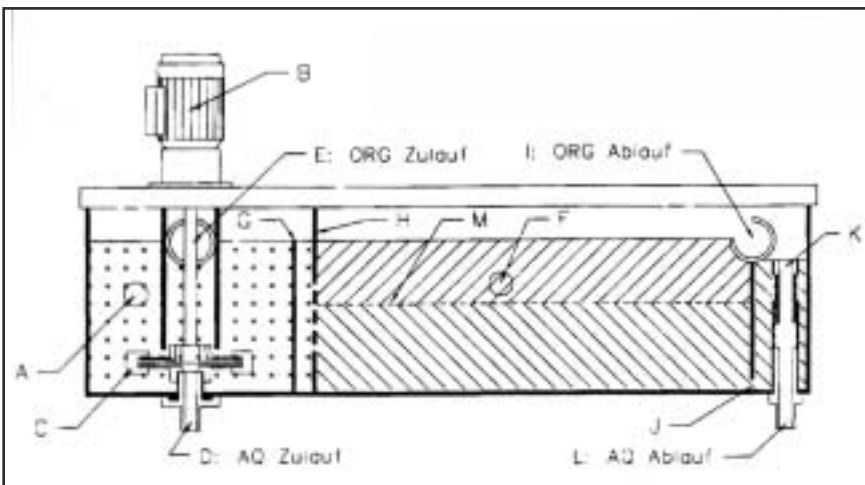
A két készüléktípus nagyságbeli összehasonlítására szolgál a 6. ábra.

A PLS technológiában az utóbbi években áttértek a nagyobb koncentrációjú (15–50 g/l Cu) oldatokkal való üzemre. A készülékek és a technológia fejlesztése csökkenti a körbeforgatott Cu mennyiségét és ezáltal növeli a körfolyamat hatékonyságát, javul a körfolyamat szerves és szervesetlen anyagtartalmának aránya is (0,17 g/l Cu<sup>++</sup> ion tartalommal) [5].

#### A kiinduló anyag és vegyszerek

Az alkalmazott extraháló lúg (PLS = pregnant leach solution) koncentrációja elsősorban az alkalmazott technológiai módozattól és/vagy a feldolgozandó érc koncentrációjától függ. Az ismert üzemek nagyjából egyenlő arányban alkalmaznak 2,5 g/l-nél nagyobb, vagy kisebb koncentrációt.

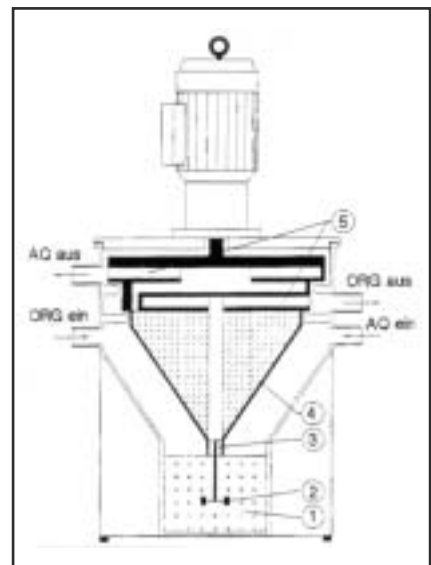
A 2,5 g/l alatti oldattal dolgozó üzemek főleg meddőhányóról vagy készlet-halmokról végeznek kioldást. Meddőt hasznosító üzemek főképpen az USA-ban található. A nagyobb oldatkoncentrációval üzemelő cégek aprított, előzőleg dúsított, nagyobb Cu tartalmú ércet dolgoznak fel. Ez a technológia chilei és ausztráliai üzemekben használatos. A



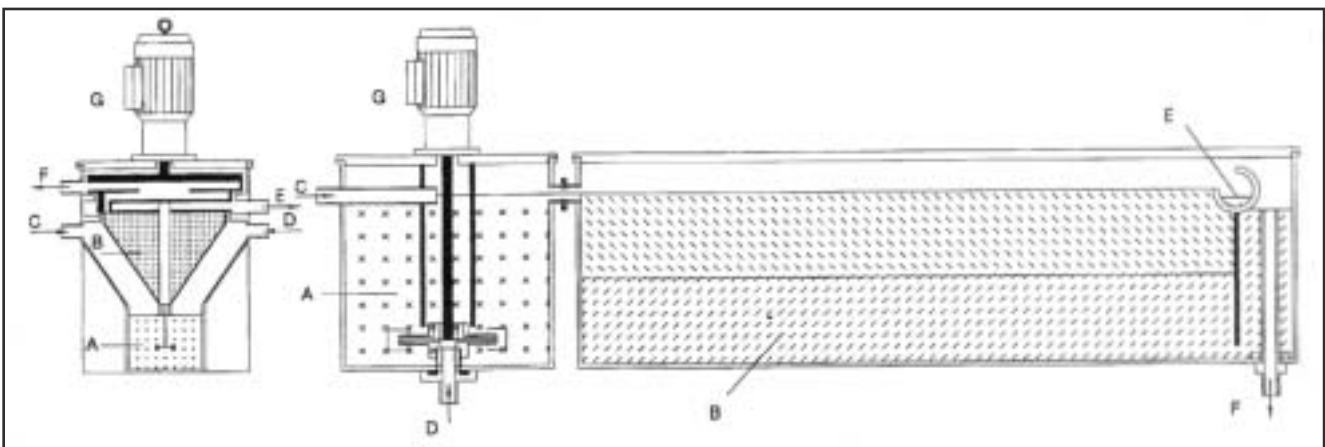
4. ábra. MSU elvi ábrája.

A keverőkamra; B változtatható fordulatszámú keverőmotor; C szárny lapát szivattyú; D sűrű (vízes) fázis hozzáfolyás; E híg (szerves) fázis hozzáfolyás; F ülepitő tér; G átme-

net a keverő és leválasztó zóna között; H leválasztást segítő léckerítés; I könnyű (szerves) fázis túlfolyás; J nehéz (vízes) fázis (alsó) elfolyás; K nehéz fázis elfolyó csöve; L állítható magasságú túlfolyó körvályú; M fázishatár



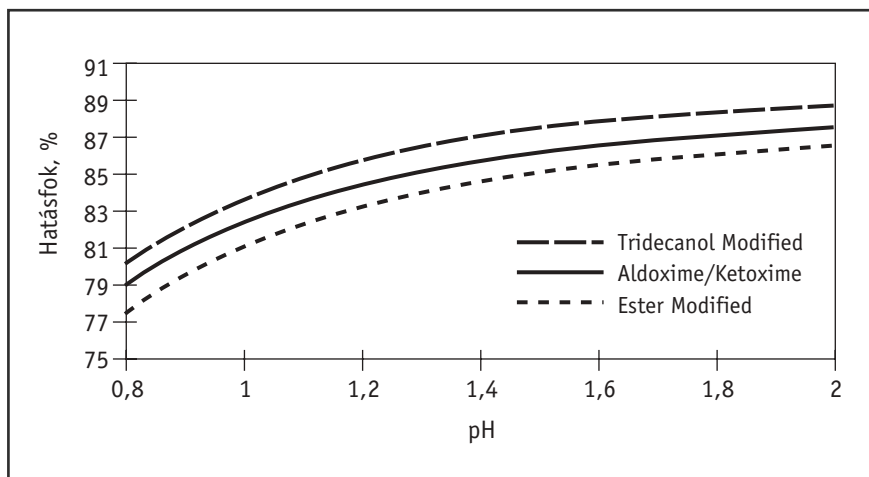
5. ábra. A CENTREX extraktor elvi vázlata 1 keverőkamra; 2 keverő, 3 átfolyás; 4 elválasztó kamra; 5 gyűjtő



6. ábra. Az MSU és a Centrex készülékek magyságbeli összehasonlítása

1 keverőkamra; 2 keverő, 3 átfolyás; 4 elválasztókamra; 5 gyűjtő

A keverő kamra; B elválasztó kamra; C Nehéz (vízes) fázis hozzáfolyása; D nehéz (vízes) fázis elfolyása; E könnyű (szerves) fázis elfolyása; F ülepitőtér; G változtatható fordulatszámú meghajtás



7. ábra. Három extrahálószer rézkioldó hatásfoka a pH függvényében

Port Prie üzemből 41 g/l Cu tartalmú ércből történik a fém kioldása. A közelmúltban Chilében néhány vállalat a halomból történő kioldást kiegészítette a bányában történő közvetlen extrahálással.

A vegyszerek az eljárásoktól és a nyersanyagtól függően változnak. Erdetileg sósavval extraháltak, később ketoximot (2-hidroxibenzofenon-oxim) alkalmaztak oldószerként, több extraháló lépéssel és a híg oldat besűrítésére szolgáló bepárló fokozatokkal.

Később a ketoxim oldószert javították a koncentráció, a reakció kinetikája, a kinyerés szelektivitása szempontjából. Ezáltal lényegesen csökkent az üzem tökeköltsége. A gyártás két, extrakciós lépéssel és egy besűrítő fokozattal felszerelt üzemből folyt. 1979-ben az Acorga Ltd. erősebb extrahálószerrel, a nonil-szalicil-aldoximet fejlesztette ki és szabadalmaztatta. Ezt 1980-ban a zambiai Chingolában alkalmazták először. Az új vegyszer használata miatt át kellett alakítani az elválasztó berendezéseket.

Legújabb megoldás a ketoxim/aldoxim keverék használata. A keveréket a Cognis cég javaslatára néhány üzemből 1992 óta észterekkel, alkoholokkal vagy kerozén alapú szerekkel hígítják. Az új, kis viszkozitású, LV LIX (low viscosity LIX)

reagens megkönnyíti a vizes és szerves fázis közötti érintkezést és nagy mértékben javítja a Cu:Fe szelektivitást [6, 7].

A kerozén alapú szerek fő szállítói az olajipar nagyvállalatai (Exxon, Shell, Philips).

Az extraháló szerek értékelésénél fontos jellemző a réztranszfer mértéke. Az 5. ábra három oldószertípus kioldó hatékonyságát (szelektivitását) mutatja be az oldat pH függvényében, pH 0,8–2,0 tartományban. A kísérleteket 30 térf. % oldószert töménységgel végezték. 24 g/l rézkoncentrációnál. Megfigyelhető, hogy a nagyobb rézkoncentráció esetében jobb a réztranszfer a vassal szemben.

Érdekes tapasztalat, hogy az észterrel módosított ketoxim/aldoxim keverék esetében a kis koncentrációban jelen lévő elemek (Zn, Sb, Sn, Pb, Se, Te, Bi és Ni) koncentrációja 10000 : 1 = Cu : ritka fém arányra dúsul.

Mindannyik rézkinyerési eljárásnál fontos a reagensek stabilitása, különösen a nagyobb hőmérséklet-tartományban. Ekkor ugyanis a sav által katalizálva az oxim csoport a megfelelő aldehiddé vagy ketonná hidrolizál. Ez a leépülés minden rézkinyerő eljárásnál bizonyos mértékben bekövetkezik. Mivel a keletkező aldehid vagy keton nem képez komplex vegyüle-

tet a rézzel, visszajut a körfolyamatba és egyensúlyt teremt a folyadékkihordás következtében előálló vegyszerveszteséggel. Az üzemi tapasztalatok azt igazolják, hogy a vegszerrel való takarékoság érdekében nem célszerű túllépni a 40 °C hőmérsékletet.

Erre vonatkozó üzemi eredményeket mutat a 2. táblázat.

A vegyszeres rézkioldás után, vagy azal párhuzamosan több cég javasolja a baktériumos kilugáz alkalmazását. Számos szabadalom is ismert [8, 9]. Oltóanyagként a Thiobacillus ferrooxidans-ot, a Thiobacillus thiooxidans-ot, a Sulphobolus BC-t vagy rokon baktériumokat használnak. Az oldás gyorsítására keverést, gyorsabban áramló folyadékot, belső keverést alkalmaznak és/vagy felületet növelő adalékokkal (pl. polioxi-etilén-szorbítén-monolauát, -monopalmitát, -monosztearint stb.) kísérleteznek. A folyamat azonban nagyon lassú, ezért a környezetvédelem szempontjából várható előnyök még nem egyenlítik ki a meglévő hátrányokat (lassúság, nagy térfogat-ill. helyigény). A módszer azonban szóba jöhet távlati alkalmazásként néhány hasznosítására, vagy mélyművelésű bányászatkódásra.

### Összegezés

A hidrometallurgikus rézkinyerés jól bejáratott eljárás, de javításán még mindig dolgoznak. A kockázatok az irányítás, a perkolátorok karbantartása és a minőségbiztosítás terén állnak fenn [10, 11].

Mindent egybevetve megállapíthatjuk, hogy az SX-eljárással történő rézkinyerés eredményesen folyik, a kizozatal jó, továbbbi tejedésére azonban a réznél már viszonylag kevés lehetőség van. A keresleti piac ezen a téren telített. A technológia terjedése a nikkelnél és kobaltnál laterites ércetelepekből történő kinyerése felé tolódik el. Itt kereshető az eljárás eredményes továbbfejlesztésének útja.

### Irodalom

- [1] International Leaching Conference, Pécs, 1980. dec. 4-6.
- [2] Robinson, T.- Scot, S. – Cook, P.: World Copper Solvent Extraction Plants: Practices and Design. JOM, 2003. júl. p 24-26.
- [3] Nyman, Br –Ekman, E. –Kuusisto, R. – Pekkala P.: The OutoCompact SX Approach to Copper Solvent Ex-

2. táblázat

Az extraháló szerek elhasználódása a lebomlás és a tapadó nedvességként történt kihordás függvényében

Éves vegyszerfogyás	Tridecanollal módosított (tonna)	Észterrel módosított (tonna)	1:1 ketoxim/aldoxim keverék (tonna)
Lebomlással	34,5	11,5	33,9
Kihordással	78,8	78,878,8	
Fogyási állandó (kh)	4,5 x 105	1,5 x 105	4,4 x 105

