

Lúhovanie a termický rozklad mechanicky aktivovanej zmesi sfalerit-pyrit

Peter Baláž¹

Leaching and thermal decomposition of mechanically activated sphalerite-pyrite mixture

The effect of mechanical activation and pyrite addition on the thermal decomposition and acid leaching of sphalerite was studied. Mechanical activation enhances both hydrometallurgical and pyrometallurgical processing of sphalerite. In comparison with the case when pure sphalerite was subjected to leaching the mixture of sphalerite and pyrite that was leached after its preliminary activation exhibited greater differences between the rates of dissolution of zinc and iron. From this follows that it is possible to carry out selective leaching.

Key words: mechanical activation, pyrite, sphalerite, acid leaching, thermal decomposition.

Úvod

Lúhovanie predstavuje kľúčový stupeň v hydrometalurgickom spracovaní sulfidov neželezných kovov. Jeho priebeh je možné ovplyvniť výberom vhodného lúhovacieho činidla, alebo vhodnou predúpravou sulfidu (Tkáčová, 1989). Termická a mechanická aktivácia patria medzi najefektívnejšie spôsoby ovplyvnenia rýchlosti a selektivity lúhovania úžitkových kovov zo sulfidických rúd (Baláž, 1997).

Cieľom tohoto príspevku je informovať o štúdiu kombinovaného účinku mechanickej aktivácie a prídavku pyritu na rýchlosť lúhovania zinku a termický rozklad sfaleritu.

Experimentálna časť

Materiál. Pre výskum bol použitý sfalerit z Novosibirska (Rusko) a pyrit zo Smolníka (Slovensko). Chemické zloženie minerálov bolo nasledovné:

- sfalerit: 42,53 % Zn, 39,77 % S, 1,28 % Fe,
- pyrit: 24,81 % Fe, 49,66 % S.

Pri experimentoch so zmesou minerálov bol použitý pomer 80 % ZnS + 20 % FeS₂.

Mechanická aktivácia. Podmienky mletia: mlyn Pulverisette 4 (Fritsch, NSR), plnenie mlyna = 25 gulí 10 mm + 5 gulí 25 mm, materiál mlecej komory a gulí = WC, východzia zrnitosť : ZnS = 1000 - 40mm, FeS₂: pod 200 mm, navážka vzorky do mlyna 10 g, mletie v prostredí CH₃OH po dobu 5-60 min, relatívne zrýchlenie mlyna $b.g^{-1} = 10.3$.

Lúhovanie. Reaktivitu mletých vzoriek sme študovali za nasledovných podmienok: lúhovacie činidlo H₂SO₄ (170 g/l), atmosferický tlak, teplota 50°C, doba lúhovania 120 min. Kinetika prechodu Zn a Fe do výluhu bola hodnotená na základe počiatkovej rýchlostnej konštanty lúhovania k_0 , odvodennej v práci (Tkáčová et al., 1988).

Termická analýza. Pre simultánne TG-DTG-DTA štúdium bol použitý termoanalyzátor TA 1 (Mettler, Švajčiarsko), ktorý pracoval v nasledovnom režime: lineárna rýchlosť ohrevu 6°C min⁻¹, teplotná oblasť 25-1000 °C, rýchlosť prúdenia vzduchu 5 l hod⁻¹, navážka vzorky 8 mg, citlivosť: TG 1 = 10 mg, DTG = 5 mg.min⁻¹, DTA = 100 mV, termočlánok PtPtRh, referenčný materiál Al₂O₃.

Výsledky a diskusia

¹ Ing. Peter Baláž, CSc., Ústav geotechniky SAV, 043 53 Košice, Watsonova 45
(Recenzenti: Doc.Ing. Tomáš Havlík, DrSc. a Ing. Ludmila Turčániová, CSc. Revidovaná verzia doručená 16.7.1997)

Výsledky štúdia kyslého lúhovania a termického oxidačného rozkladu sfaleritu a zmesi sfalerit-pyrit sú zhrnuté na obr. 1-3 a v tab. 1.

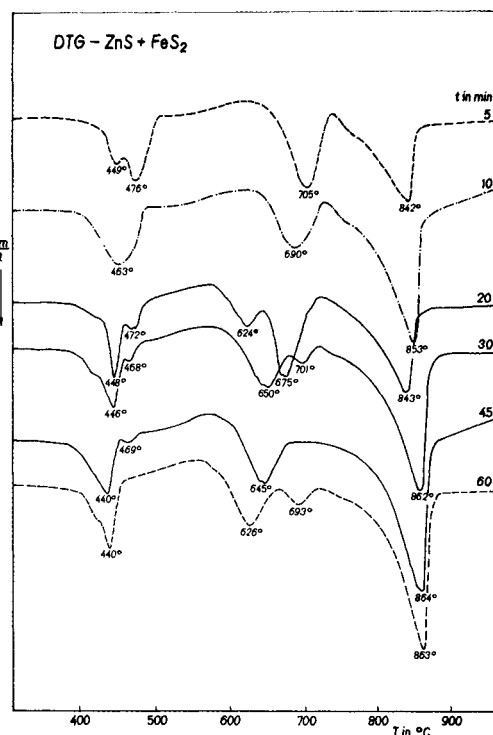
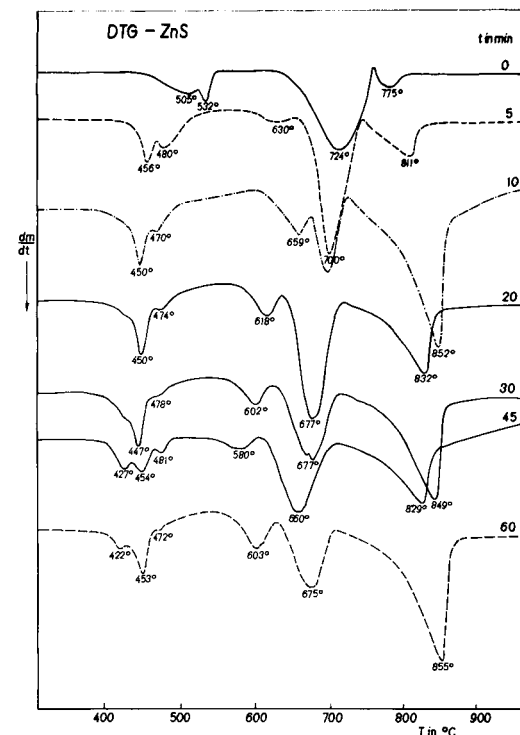
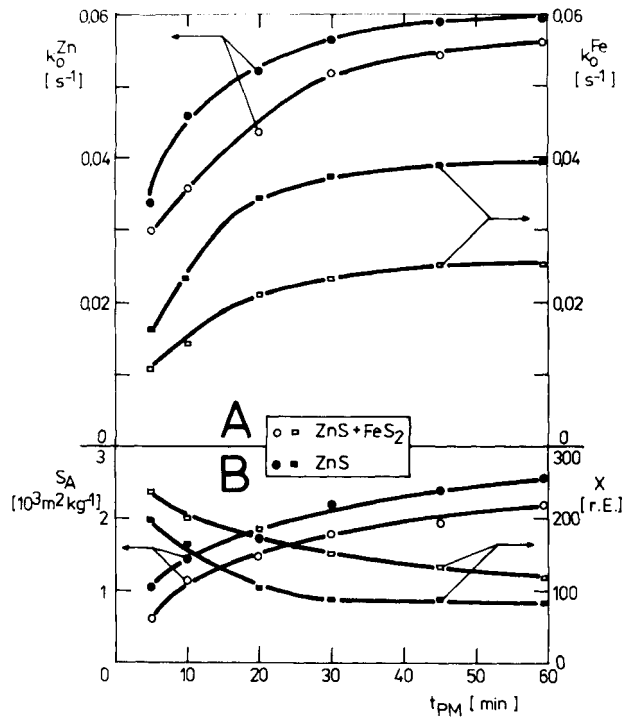
Rýchlosť lúhovania zmesi ZnS + FeS₂ a čistého ZnS kyselinou sírovou (obr.1A) je pozitívne ovplyvňovaná mechanickou aktiváciou. Pri interpretácii vzájomného účinku sfaleritu a pyritu sa v literatúre uvažuje o možnosti vytvárania galvanického článku, kde pri kontakte minerálov funguje

pyrit ako katóda a sfalerit ako anóda (Peters, 1977). Pyrit teoreticky zvyšuje rýchlosť oxidácie ZnS, pričom súčasne by sa jeho vlastná rýchlosť oxidácie mala v dôsledku prítomnosti sfaleritu znižovať. Naše výsledky u mechanicky aktivovaných vzoriek svedčia o tom, že takýto efekt funguje len v smere nižšej rýchlosti lúhovania železa. V tomto prípade však nemožno rozhodnúť, či ide o pyritické železo alebo železo zo štruktúry sfaleritu. Predpoklad o rýchlejšom lúhovaní zinku zo zmesi ZnS + FeS₂ v porovnaní s čistým ZnS sa v našom prípade nepotvrdil. Je to dôsledok toho, že

na priebeh lúhovania vplyvajú tuhofázové zmeny, ilustrované na obr. 1B: u zmesi ZnS + FeS₂ boli namerané v porovnaní s čistým ZnS nižšie hodnoty špecifickeho povrchu S_A a vyšší obsah zachovalej štruktúry X (t.j. jej nižšie porušenie), sfaleritu. Mechanická aktivácia sa tak prejavuje v kombinovanom účinku, ktorý zahŕňa zmeny povrchových a objemových vlastností oboch minerálov (Baláž, 1997). Podobný efekt sme zistili pri lúhovaní zmesi oboch minerálov baktériami kmeňa

Thiobacillus ferrooxidans (Baláž et al., 1994).

Obr.1. Závislosť počiatočnej rýchlostnej konštanty lúhovania zinku - k_0^{Zn} a železa - k_0^{Fe} (obr. 1A) a špecifickeho povrchu S_A, resp. obsahu zachovalej štruktúry X (obr. 1B) od doby mechanickej aktivácie t_{PM} pre ZnS, resp. zmes ZnS + FeS₂.



Obr.2. DTG záznamy mechanicky aktivovaného sfaleritu
(t - doba mechanickej aktivácie).

Obr.3. DTG záznamy mechanicky aktivovanej zmesi
(t - doba mechanickej aktivácie).

Výsledky termoanalytického štúdia oxidačného rozkladu série mechanicky aktivovaných vzoriek ZnS + FeS₂ a ZnS sú vo forme DTG záznamov uvedené na obr. 2-3. Obidve série poukazujú na prítomnosť tepelných efektov pri rôznych teplotách. Vrcholové teploty týchto efektov v oblasti do ~ 700°C klesajú s dobou mechanickej aktivácie. Tieto štrukturalizované oblasti sú charakterizované tvorbou oxidov, resp. sulfátu zinku (Baláž et al., 1992). V oblasti I sa vrcholové teploty u ZnS + FeS₂ pohybujú v rozmedzí 476-440°C a 532-453°C pre ZnS. V oblasti II je interval vrcholových teplôt 705-626°C pre ZnS + FeS₂ a 724-675°C pre ZnS. Oblasť I je v porovnaní s oblasťou II štrukturalizovaná silnejšie. Oblasť III má vrcholové teploty v rozsahu 842-863°C pre ZnS + FeS₂ a 775-855°C pre ZnS. Pri týchto teplotách dochádza k rozkladu sulfátu zinku (Baláž et al., 1992).

V literatúre nie je jednotný názor na mechanizmus vplyvu pyritu na oxidačný rozklad sfaleritu (Frenc., 1964; Karwan et al., 1984). Experimenty uvedené v tejto práci kvantifikujú u mechanicky aktivovaných vzoriek tento vplyv formou termogravimetrických kriviek, ktoré sú spracované v tab. 1. Zatiaľ čo v oblasti I je strata hmotnosti väčšia u ZnS + FeS₂ ako u ZnS, v oblasti II je to naopak. Nárast tejto veličiny v oblasti III je možné dať do súvisu s endoprocesmi, ktoré sprevádzajú rozklad pyritu (Paulik et al., 1982). Exaktné kvalitatívne posúdenie si vyžaduje ďalšie štúdium zloženia produktov parciálnej oxidácie pri teplotách extrémov termoanalytických kriviek, napr. metódami RTG difrakčnej analýzy.

Tabuľka 1. Výsledky TG analýzy oxidačného rozkladu mechanicky aktivovaných vzoriek ZnS+FeS₂ a ZnS.

Vzorka	Doba mech. aktivácie (min)	Strata hmotnosti						
		Oblasť I		Oblasť II		Oblasť III		Celá oblasť
		° C	%	° C	%	° C	%	%
ZnS+FeS ₂	5	399-503	6,8	660-730	6,0	746-910	10,6	19,9
	10	397-486	6,2	656-720	3,4	741-886	15,2	20,8
	20	399-490	4,8	604-715	7,1	745-873	10,4	19,1
	30	389-475	4,1	618-729	3,7	729-912	17,3	21,1
	45	377-440	3,8	619-677	3,3	728-906	18,3	19,7
	60	390-452	3,6	600-706	3,6	726-881	18,1	19,7
ZnS	5	411-501	3,6	661-752	11,2	752-873	3,7	16,8
	10	406-489	3,6	635-715	4,3	743-906	15,3	17,7
	20	401-483	2,9	644-710	9,7	730-891	8,6	17,3
	30	400-477	2,8	640-704	5,7	732-895	12,9	17,6
	45	405-486	3,3	617-699	7,3	723-883	7,7	18,3
	60	401-460	2,4	640-703	4,4	726-890	14,7	17,1

Závery

- Mechanická aktivácia sfaleritu, resp. zmesi sfalerit-pyrit urýchľuje priebeh kyslého lúhovania zinku a železa z týchto minerálov a znižuje teplotu oxidačného rozkladu sfaleritu.
- Pridavok pyritu
 - spomaľuje prevod zinku a železa do výluhu; rozdiely v rýchlostiach lúhovania oboch kovov sú väčšie u zmesi sfalerit-pyrit, čo poukazuje na možnosť ovplyvnenia selektivity lúhovania,
 - ovplyvňuje rozsah tvorby vodorozpuštného ZnSO₄; u oxidačného rozkladu zmesi sfalerit-pyrit sú významnejšie zastúpené procesy vedúce k tvorbe sulfátov, u rozkladu čistého sfaleritu prevažuje tvorba oxidov, resp. oxisulfátov.

Pod'akovanie

Autor práce si dovoľuje vysloviť pod'akovanie Slovenskej agentúre VEGA (grant č. 95/5305/561) za podporu tejto práce.

Literatúra

- Tkáčová, K.: Mechanical Activation of Minerals. *Elsevier, Amsterdam 1989.*
- Baláž, P.: Mechanická aktivácia v procesoch extrakčnej metalurgie. *Veda, Bratislava 1997.*
- Tkáčová, K. a Baláž, P.: Structural and Temperature Sensitivity of Leaching of Chalcopyrite with Iron (III) Sulphate. *Hydrometallurgy 21, 1988, s. 103-112.*
- Peters, E.: The electrochemistry of sulfide minerals. In: *Trends in Electrochemistry (Eds. J.O.M. Bockris et al.), Plenum Press, New York 1977, s. 237.*
- Baláž, P., Kušnierová, M., Varencova, I. and Mišura, B.: Mineral properties and bacterial leaching of intensive ground sphalerite and sphalerite-pyrite mixture. *Int. J. Miner. Process. 40, 1994, s. 273-285.*
- Baláž, P., Huhn, H.J., Heegn, H.: Differential Thermal Analysis of Mechanically Activated Sphalerite. *Thermochimica Acta 194, 1992, s. 189-195.*
- Frenc, G.S.: Okislenie sulfidov metallov. *Nauka, Moskva 1964.*
- Karwan, T., Malinowski, C. and Malecki, S.: The effect of pyrite on the oxidation rate of zinc sulphide established on the basis of thermogravimetric examinations. *Archiwum Hutnictwa 29, 1984, s. 343-352.*
- Paulik, F., Paulik, J. and Arnold, M.: Kinetics and mechanism of the decomposition of pyrite under conventional and quasi-isothermal-quasi-isobaric thermoanalytical conditions. *J. Therm. Analysis 25, 1982, s. 313-325.*