

Mechanická aktivácia v procesoch extrakcie zlata a striebra zo sulfidických minerálov

Peter Baláž¹ a Jana Ficeriová¹

Mechanical activation in processes of gold and silver extraction from sulphide minerals

This paper deals with mechanical activation of gold- and silver bearing sulphide minerals. Mechanical activation belongs to methods of physical pretreatment and was applied in Russia, South Africa and Australia for ultrafine grinding of gold and silver bearing arsenopyrite and pyrite concentrates. The new method of mechanochemical leaching has been developed at the Institute of Geotechnics of the Slovak Academy of Sciences in Košice. The method proved to be succesful as pretreatment step for silver leaching from the tetrahedrite concentrate.

Key words: mechanical activation, sulphide, leaching, gold, silver.

Úvod

Jestvujúce technológie nie sú schopné spracovávať komplexné sulfidické rudy s obsahom antimónu, za účelom extrakcie zlata a striebra ekonomickým spôsobom, pri ich dostatočnej výťažnosti. Jedným z problémov je forma, v ktorej sa uvedené drahé kovy nachádzajú v minerálnej matici.

Zlato sa napr. často vyskytuje fyzikálne uzavreté vo forme jemne rozptýlených submikroskopických častíc v medzikryštalickom priestore minerálov, vytvára tuhé roztoky, zliatiny alebo je zastúpené izomorfne a vyplňa defekty štruktúry sulfidov (Lorentzen, 1992). Rôzne formy výskytu zlata v sulfidických mineráloch ilustruje obr.1.

Striebro sa nachádza viazané vo viac ako dvesto mineráloch, pričom praktický význam má z nich desať až dvanásť (Gasparrini, 1995).

Zo sulfidov, obsahujúcich zlato a striebro ako prímies, sú najfrekvencovanejšie pyrit, arsenopyrit, antimonit, tetraedrit a ďalšie sulfidy, ako napr. chalkopyrit, sfalerit, galenit a pod. (Baláž, 1997).

Cieľom tejto práce je informovať o možnostiach, ktoré ponúka mechanická aktivácia pri intenzifikácii lúhovania zlata a striebra zo sulfidických rúd. Práca je prehľadom literárnych poznatkov, ako aj výsledkov, dosiahnutých v poslednom období na Ústave geotechniky SAV v Košiciach.

Možnosti intenzifikácie získavania zlata a striebra pomocou mechanickej aktivácie

Kontakt zlata, resp. striebra s lúhovacou reagenciou je možné uľahčiť niektorým zo spôsobov predúpravy rudy. Voľba spôsobu predúpravy značne závisí od lokality a mineralógie ložiska. Medzi klasické postupy patrí oxidačná predúprava, ktorá sa môže v princípe realizovať hydrometalurgickou alebo pyrometalurgickou cestou (Marsden et al., 1994).

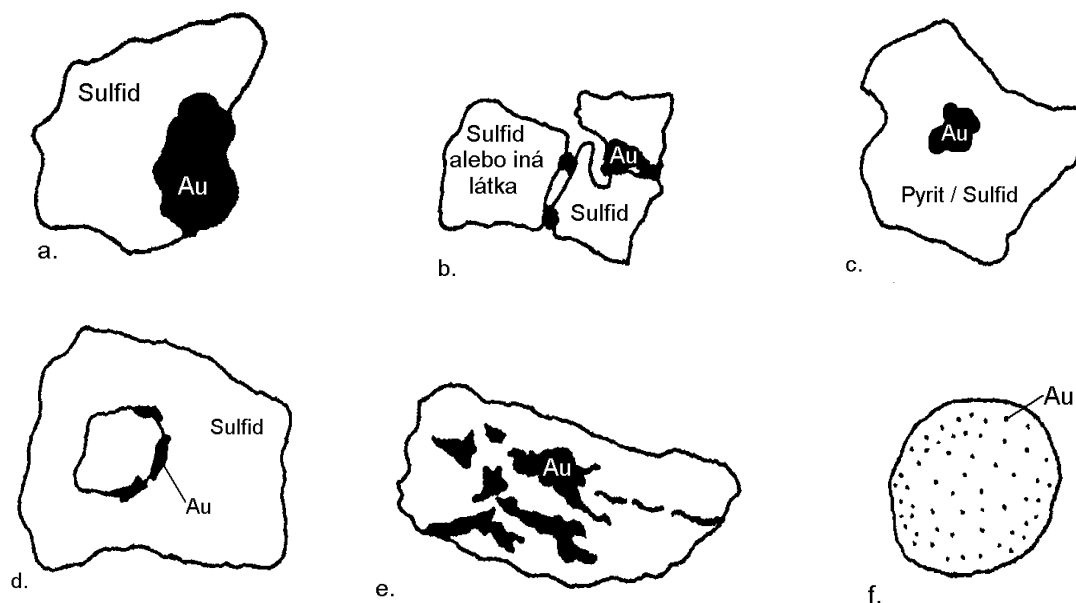
Pyrometalurgická predúprava je staršieho dáta a zahrňuje najmä oxidačné praženie a pyrolýzu (La Brooy et al., 1994). V súčasnosti sa však tento spôsob predúpravy stáva ekonomicky menej prijateľným, vzhľadom na rastúce nároky pri eliminácii emisií oxidu siričitého.

Hydrometalurgická predúprava zahrňuje chemickú (tlakovú a beztlakovú) a biologickú oxidáciu. Tieto postupy predúpravy v súčasnosti konkurujú pyrometalurgickej predúprave.

Z nových postupov sa v súčasnosti začína aplikovať fyzikálna predúprava. Tento postup sleduje cieľ, mlieť jemnejšie než je bežná flotačná jemnosť, dosahovaná v guľových mlynch. Častice rozmerov 1-20 μm je možné produkovať v zariadeniach intenzívneho mletia, kde spolu so

¹ RNDr. Peter Baláž, DrSc. a Ing. Jana Ficeriová. Ústav geotechniky SAV, 043 53 Košice, Watsonova 45
(Recenzovali: Doc. Ing. Miroslav Štofko, CSc. a Ing. Mária Kušnierová, CSc. Revidovaná verzia doručená 29.10.1997)

zdrobňovaním dochádza aj k mechanickej aktivácii minerálnych komponentov. Z mlynov sa používajú najmä vibračné, planetárne a prúdové mlyny a attritory.



Obr.1. Zlato v asociácii so sulfidickými minerálmi (podľa Marsdena, 1994). a-lahko uvoľňujúce sa zlato, b-zlato pozdĺž hraníc kryštálových zŕn, c-zrno zlata, uzatvorené v pyrite / sulfide (náhodná poloha), d-zlato vyskytujúce sa na hraniciach medzi zrnami sulfidu, e-zlato vo forme konkrécií v pyrite (alebo v inom sulfide), pozdĺž lomov alebo porúch kryštálu, f-zlato v podobe koloidných častíc alebo tuhého roztoku v sulfide.

Minejev a kol. (1976) študovali mechanickú aktiváciu arzenopyritového koncentráту s obsahom 21 g.t^{-1} Au v prúdovom mlyne. Následným spracovaním s bielkovinovým hydrolyzátom v zmesi s 0,15 %-ným roztokom kyanidu sa podarilo vyextrahovať do výluhu 85 % Au.

Pri spracovaní Au-Ag-As koncentráту s obsahom 40 % sulfidov sa pri aktivácii v tom istom type mlyna dosiahol produkt zrnitosti $8\text{-}30 \mu\text{m}$ (Minejev, 1985). Po koncentrácii zlata v procese následnej sorpčnej kyanizácie sa podarilo po rozklade arzenopyritu dosiahnuť 96-97 % výťažnosť zlata.

V práci Syrtlanova a kol. (1979) sa študovali možnosti intenzifikácie kyanidového lúhovania z ťažkospracovateľných pyrit-arzenopyritových koncentrátov. Zlato je v nich asociované v jemne disperznej forme a priama kyanizácia neprichádza do úvahy, pretože výťažnosť zlata je veľmi nízka (8-10 %). Kombinovaný postup spracovania, v schéme mechanická aktivácia-zásadité lúhovanie-kyanidové lúhovanie, viedol v prvom stupni lúhovania k 81 %-nému rozkladu FeAsS a v druhom stupni lúhovania k značnému zlepšeniu extrakcie zlata. Výsledky sú pre rôzne spôsoby aktivácie zhrnuté v tabuľke 1.

Tab.1. Porovnanie vplyvu rôznych spôsobov mechanickej aktivácie na rozklad FeAsS a následné lúhovanie zlata.

Mechanická aktivácia	I. lúhovanie (rozklad FeAsS) [%]	II. lúhovanie (kyanizácia Au) [%]
-	12,5	8-10
guľový mlyn	15,0	-
vibračný mlyn	21,2	-
planetárny mlyn	81,2	48-50
prúdový mlyn	-	62-80

Ako vyplýva z výsledkov, najefektívnejší sa ukázal prúdový mlyn. Tieto mlyny sa priemyselne využívajú v priemysle, pracujú s vysokou kapacitou (25 t.hod^{-1} a viac), majú jednoduchú konštrukciu

a nie sú drahé. Ukázalo sa, že na rozdiel od prúdového mletia bolo mletie v planetárnom mlyne menej efektívne, a to v dôsledku pasivácie povrchu zlatiniek.

Kušnierová (1993) študovala pyrit-arzenopyritový koncentrát slovenskej proveniencie. Ukázalo sa, že mechanická aktivácia vo vibračnom mlyne je pre proces následného lúhovania zlata málo významná aj napriek značnej amorfizácii FeS_2 a FeAsS . Pravdepodobne sa prejavil podobný efekt pasivácie ako v predchádzajúcom prípade. V tomto prípade sa však preukázal pozitívny vplyv biologickej predúpravy, ktorý spôsobil deštrukciu sulfidov a viedol pri následnej extrakcii Au roztokom tiomočoviny k výťažnostiam Au okolo 93 %.

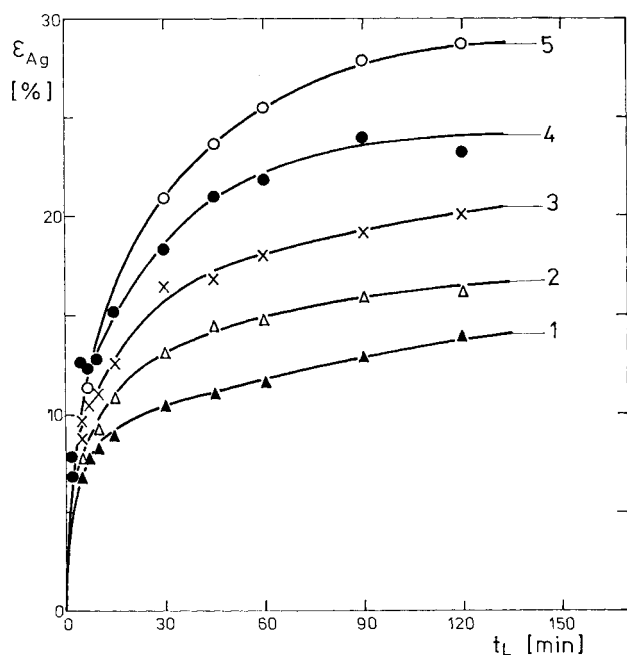
V bývalom Sovietskom zväze boli realizované rozsiahle experimentálne štúdie vplyvu mechanickej aktivácie na efektívnosť následnej kyanizácie sulfidických koncentrátov s obsahom zlata (Mullov et al., 1979). Zistilo sa, že pri optimálnej mechanickej aktivácii je možné niekoľkonásobne znížiť dobu kyanizácie. Ukázala sa nutnosť optimalizácie režimu mletia, nakoľko dochádza k nárastu spotreby NaCN , ako dôsledku mechanochemického rozkladu sulfidických minerálov. Optimálny režim mletia spočíval v dosiahnutí 95 % zrnitosti triedy 20-40 μm . Vhodným sa ukázal kontinuálny planetárny mlyn, pracujúci s relatívnym zrýchlením $b/g = 50-70$ pri otáčkach $1500 \cdot \text{min}^{-1}$ a rýchlosti podania rmutu $2 \text{ dm}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$. Výťažnosť Au sa zvýšila o 11 %, pričom doba kyanizácie sa trikrát skrátila. Mechanická aktivácia sa využila pre intenzifikáciu lúhovania zlata a striebra z arzenopyritových koncentrátov s vysokým obsahom uhlíka (Gock et al., 1986). Zistilo sa, že po aktivácii sa koncentrát môže efektívne lúhovať pri teplote $100-120^\circ\text{C}$, tlaku kyslíka $0,5-1,0 \text{ MPa}$, pričom arzén a železo prechádzajú kvantitatívne do výluhu, zatiaľ čo Au a Ag nabohacujú zvyšok po lúhovaní.

Po dekarbonizácii zvyšku je ich možné kyanizáciou úplne vylúhovať. Aplikovaný postup obchádza tradičné nevýhody pyrometalurgickej predúpravy arzenopyritových koncentrátov, ako sú emisie SO_2 , As_2O_3 a straty zlata. Podľa Gocka et al. (1988) uniká pražením arzenopyritu pri 802°C až 33,7 % Au do úletov.

V Austrálii a v Južnej Afrike sa v poslednej dobe testuje ultrajemné mletie, ako postup fyzikálnej predúpravy koncentrátov vzácnych kovov (Liddell et al., 1988; Liddell, 1989; Corrans et al., 1991; Delahey et al., 1992; Corrans et al., 1993). Z mlecích zariadení sa zatiaľ najlepšie uplatňujú attritory, ktoré vykazujú najnižšiu spotrebu mlecjej práce, vysoké rýchlosti mletia a dobré výťažnosti zlata pri následnej kyanizácii. Corrans (1991) uvádza aplikáciu mechanickej aktivácie v attritore pred tlakovou a biologickou oxidáciou. Metóda sa ukázala vhodnou a ekonomickou pre extrakciu uzavretého zlata o veľkosti 5-20 μm . Zatiaľ čo pri tlakovej oxidácii došlo účinkom mechanickej aktivácie v attritore k zníženiu pracovných teplôt, pri bakteriálnom lúhovaní sa zrýchlil priebeh procesu. V oboch prípadoch sa dosiahli vysoké výťažnosti zlata.

V Austrálii bol rozpracovaný proces ACTIVOX (Corrans et al., 1993). Proces je založený na ultrajemnom mletí sulfidických koncentrátov, s následnou tlakovou oxidáciou. Po oddelení tuhej a kvapalnej fázy sa tuhý zvyšok po oxidačnom lúhovaní kyanizuje. Pre aktiváciu mletím sa ukázal vhodným attritor, ktorý zdobňuje koncentrát na zrnitosť 80 % pod 15 μm . Spotreba energie pri mletí arzenopyritového koncentráta nepresiahla $180 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$. Výsledky kyanizačných testov ukázali, že je možné dosiahnuť výťažnosť zlata nad 95 % (pre neaktivovaný koncentrát bola táto hodnota len okolo 60 %).

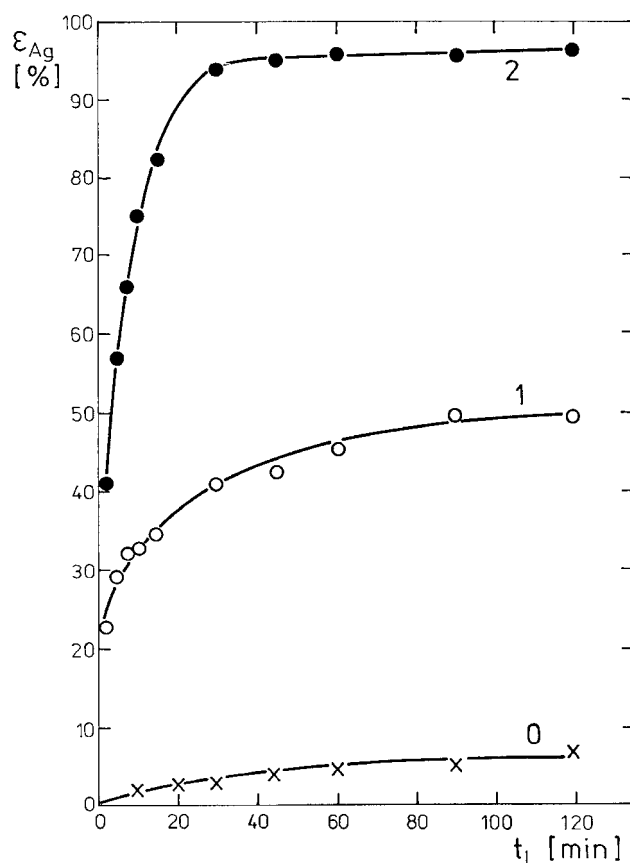
Vplyv mechanochemického lúhovania na extrakciu striebra z tetraedritu



Ústav geotechniky SAV rozpracoval v deväťdesiatych rokoch postup mechanochemického lúhovania tetraedritových surovín (Baláž et al., 1994, 1995, 1996, 1997). Postup spočíva v simultánnej mechanickej aktivácii a chemickom lúhovaní. Pre aktiváciu boli testované attritory fy Netzch (Nemecko) pracujúce v zásaditom prostredí sulfidu dvojsodného.

Slovenské tetraedrity sa vyznačujú značným zastúpením striebra, ktoré v štruktúre $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ substituie meď. Mechanochemické lúhovanie malo za následok porušenie tetraedritovej štruktúry a pozitívne sa prejavilo v následných procesoch extrakcie striebra. Na obr. 2 je uvedená závislosť výťaž-

Obr. 2. Závislosť výťažnosti striebra ε_{Ag} na dobe tiomočovínového lúhovania t_L pre tetraedritový koncentrát mechanicky aktivovaný v attritore. Doba mechanickej aktivácie: 1-10 min, 2-20 min, 3-40 min, 4-80 min, 5-160 min (Baláž, 1996).



Obr. 3. Závislosť výťažnosti striebra ε_{Ag} na dobe tiomočovínového lúhovania t_L pre mechanochemicky predlúhovaný tetraedritový koncentrát. Stupeň rozkladu $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$: 0-0 %, 1-52 %, 2-100 % (Baláž, 1996).

nosti striebra ε_{Ag} pri lúhovaní v tiomočovine na dobe mechanickej aktivácie tetraedritového koncentráta. Doba aktivácie pozitívne vplyva na výťažnosť a rýchlosť lúhovania striebra. Rýchlosť jeho extrakcie je funkciou zmien povrchovo-štruktúrnych vlastností tetraedritu (Baláž et al., 1996). Vyššie výťažnosti striebra je možné dosiahnuť po mechanochemickom predlúhovaní tetraedritu (obr. 3). Ukázalo sa, že z totálne rozloženého tetraedritu je možné vyextrahovať až 96 % Ag, zatiaľ čo u pôvodného materiálu táto hodnota nepresiahla 10 %.

Záver

1. V práci sa diskutujú možnosti aplikácie rôznych mlecích zariadení na intenzifikáciu extrakcie zlata a striebra zo sulfidických koncentrátov.

2. Efekt aktivácie je najvýraznejší u prúdových mlynov a attritorov. V niektorých

prípadoch (planetárny mlyn) môže dôjsť k pasivácii zlatiniek a aplikácia intenzívneho mletia môže mať pre lúhovanie zlata retardujúci účinok.

3. Novou možnosťou je mechanochemická aktivácia, ktorá integruje proces mechanickej a chemickej deštrukcie minerálov do jedného stupňa. Mechanochemické lúhovanie tetraedritu sa ukázalo ako veľmi efektívny postup predúpravy suroviny pred extrakciou striebra do výluhu.

PodĎakovanie: Autori práce si dovoľujú vysloviť poďakovanie Slovenskej grantovej agentúre VEGA za podporu tejto práce (grant č. 95/ 5305/ 561).

Literatúra

- Baláž, P.: Mechanická aktivácia v procesoch extrakčnej metalurgie. *Veda, Bratislava* 1997.
- Baláž, P., Kammel, R. & Achimovičová, M.: Selektive Hydrometallurgische Gewinnung von Sb, Hg und Ag aus mechanochemisch behandelten Tetrahedritkonzentraten. *Metall* 48, 1994, s. 217-220.
- Baláž, P., Sekula, F., Jakabský, Š. & Kammel, R.: Application of attrition grinding in alkaline leaching of tetrahedrite. *Minerals Engineering* 8, 1995, p.1299-1308.
- Baláž, P., Jusko, F., Achimovičová, M., Kammel, R. & Labuda, L.: Využitie mechanochemického lúhovania (postup MELT) pri hydrometalurgickom spracovaní tetraedritových surovín. *Uhlí - Rudy - Geologický průzkum* 2, 1995, s. 48-52.
- Baláž, P., Ficeriová, J., Šepelák, V. & Kammel, R.: Thiourea leaching of silver from mechanically activated tetrahedrite. *Hydrometallurgy* 43, 1996, p. 367-377.
- Baláž, P., Kammel, R., Sekula, F. & Jakabský, Š.: Mechano - Chemical Leaching : The Possibility to Influence the Rate of Metals Extraction from Refractory Ores. In: *Proc. XX. Internat. Mineral Process. Congress, Aachen 1997, Paper Nr. 203.*
- Corrans, I.J. & Angove, J.E.: Ultra fine milling for the recovery of refractory gold. *Minerals Engineering* 4, 1991, p. 763-776.
- Corrans, I.J., Johnson, G.D. & Angove, J.E.: The Recovery of Nickel and Gold from Sulphide Concentrates. In *Proc. XVIII. Internat. Mineral Process. Congress, Sydney 1993, p. 1227-1231.*
- Delahey, G., Martins, V. & Dunne, R.: Plant practice at the New Celebration gold mine. In : *Proc. Internat. Conf. On Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals, Kalgoorlie, Australas. Inst. Min. Metall., Melbourne 1992, p. 95-102.*
- Gasparrini, C.: Gold and Other Precious Metals, from Ore to Market. *Space Eagle Publishing, Tucson* 1995.
- Gock, E. & Asiam, E.: Process for extraction of precious metals from ore concentrates. *Internat. Patent Publication No. W 087 / 01733, Zimbabwe Patent No. 191 / 86, Republic of South Africa Patent No 87/ 138.*
- Gock, E. & Asiam, E.: Gewinnung von Edelmetallen aus Kohlenstoffhaltigen nach mechanischer Aktivierung. In: *Zb. V. Medz. Symp. „Teoretické a technologické aspekty rozpojovania a mechanickej aktivácie nerastov“ (Ed. K. Tkáčová a kol.), Košice 1988, s. 60-65.*
- Kušnierová, M., Šepelák, V. & Briančin, J.: Effects of Biodegradation and Mechanical Activation on Gold Recovery by Thiourea Leaching. *J. Metals-December 1993, p. 54-56.*
- Lorentzen, L. & van Deventer, J.S.L.: Elektrochemical interactions between gold and its associated minerals during cyanidation. *Hydrometallurgy* 30, 1992, p. 177-194.
- La Brooy, S.R., Linge, H.G. & Walker, G.S.: Review of Gold Extraction from Ores. *Minerals Engineering* 7, 1994, p. 1213-1241.
- Liddell, K.S. & Dunne, R.C.: Ultra fine grinding effect on leach recovery from refractory gold ores. In: *Proc. Internat. Conf. „Randol Perth International Gold Conference“, Golden Colorado (USA) 1988, p. 120-127.*
- Liddell, K.S.: Application of ultra fine milling and the attrition reactor in the treatment of refractory gold ores. In: *Proc. Internat. Conf. „Randol Gold Forum Sacramento 89“, Golden Colorado (USA) 1989, p. 52-61.*
- Marsden, L. & House, I.: The chemistry of Gold Extraction. *Ellis Horwood, New York* 1994.
- Minejev, G.G., Syrtlanova, T.S. & Skobejev, I.K.: Vyščelačivaniye zolota iz upornych sulfidnykh koncentratov ščeločnymi rastvorami aminokislot *Obogaščenije rud* 4, 1976, s. 171-176.
- Minejev, G.G.: Obogaščenije rud. 1985, s. 27-32.
- Mullov, V.M. & Lodejščikov, V.V.: Opyt primenenija planetarnych melnic dlja pererabotki sulfidnovo syrja. *Izvestija SO AN ZSSR* 3, 1979, s. 71-73.
- Syrtlanova, T.S., Minejev, G.G., Smagurov, V.N. & Perepelica, L.S.: Intensifikacija ščeločno razloženiya arsenopirit-piritnogo koncentrata putem suchogo dispergirovaniya *Izvestija SO AN ZSSR* 3, 1979, p. 50-55.