

Selektívne lúhovanie kovov z mechanicky aktivovaných sulfidov

Marcela Achimovičová¹

Selective leaching of metals from mechanically activated sulphides

The selectivity of leaching of sphalerite, tetrahedrite, arsenopyrite, bornite and chalcopyrite was studied. We can affect selective leaching in addition to suitable mechanochemical pretreatment of solid phase also by the choice of suitable leaching agent – H₂SO₄. The selectivity of leaching is defined by the ratio recoveries of valuable and unvaluable component (Fe). The ratio is sensitive to the leaching time and is affected by mechanical activation of selected sulphides unambiguously. The experimental data lead to the conclusion that the mechanical activation may enhance the rate and selectivity of the metals extraction from the mineral under study.

Key words: mechanical activation, acid leaching, sulphides, selectivity.

Úvod

Teoretická oblasť štúdia lúhovania sulfidov neželezných kovov úzko súvisí s technologickým využitím sulfidických minerálov. Výskum týchto hydrometalurgických postupov predstavuje alternatívu voči aplikácii tradičných pyrometalurgických operácií, ktorých produktami sú prchavé oxidy síry a niektorých ťažkých kovov.

Kinetiku lúhovania významne ovplyvňujú tuhofázové vlastnosti minerálov a tiež povrchová heterogenita ich štruktúr.

Reálne kryštalické látky obsahujú štruktúrne poruchy rôzneho druhu, ktoré vplyvajú na ich fyzikálne vlastnosti a chemickú aktivitu. Štruktúra s poruchami má v porovnaní s ideálnou kryštalickou mriežkou vyššiu energiu. Preto Gibbsova energia ΔG reakcie lúhovania minerálu s poruchami kryštalickej mriežky je menšia o hodnotu ΔG_{por} (Zelikman et al., 1975). Z toho vyplýva, že pri lúhovaní minerálov s poruchami kryštalickej mriežky je rovnovážna konštanta reakcie vyššia, a tým je vyšší aj stupeň lúhovania. Je zrejmé, že mletím, pri ktorom sa zvyšuje stupeň neusporiadanosti stavebných elementov štruktúry, možno zvýšiť hodnotu ΔG_{por} , a tým aj rovnovážnu konštantu reakcie a zvýšením aktivačnej energie dosiahnuť zvýšenie rýchlostnej konštanty reakcie. Tieto skutočnosti môžu pri heterogénnych systémoch vplývať okrem rýchlosti aj na selektivitu lúhovania.

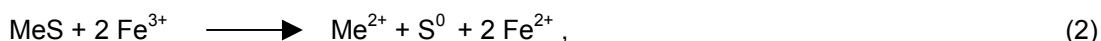
Selektivitu lúhovania sulfidov je možné ovplyvniť okrem vhodnej predúpravy tuhej fázy mechanickou aktiváciou (Baláž, 1997) aj voľbou vhodného lúhovacieho činidla. Vhodným modelom je kyselina sírová, ktorá nevnaša do procesu lúhovania cudzie ióny a je aj ekonomicky atraktívna.

V zriedenej H₂SO₄ je rozpustných niekoľko sulfidov, napr.: ZnS, NiS, CoS, FeS. Rýchlosť lúhovania je obyčajne nízka, a preto sa používa HCl, čím sa dosahujú vyššie výťažnosti. Sulfidy, ktoré nie sú rozpustné v zriedenej H₂SO₄, je možné previesť do roztoku v prítomnosti oxidačného činidla, napr. kyslíka, železitých solí a niekedy HNO₃. Ako silné oxidačné činidlo je možné použiť koncentrovanú H₂SO₄ (Habashi, 1979). Mimoriadne účinným oxidačným činidlom pre lúhovanie sulfidov je ozón (Havlík et al., 1990).

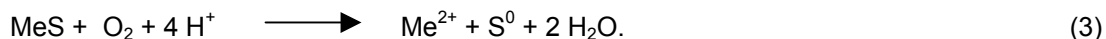
Lúhovanie v H₂SO₄ za neprítomnosti oxidačného činidla (tzv. kyslé neoxidačné lúhovanie) prebieha podľa reakcie



a v prítomnosti oxidačných činidiel podľa sumárnych reakcií



¹ Mgr. Marcela Achimovičová, Ústav Geotechniky SAV, 043 53 Košice, Watsonova 45
(Recenzovali: Prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc. a Ing. Ľudmila Turčániová, CSc. Revidovaná verzia doručená 30.4.1998)



Pretože sulfidické minerály sú veľmi odlišné vo svojej štruktúre a dokonca rozdiely nachádzame aj v štruktúre rôznych vzoriek toho istého minerálu, je veľmi ťažké napísať všeobecnú rovnicu, popisujúcu lúhovanie sulfidov. Avšak pre ich oxidáciu v kyslých roztokoch platia nasledovné princípy:

1. pri $\text{pH} < 2$ a teplotách nižších ako 160°C je uprednostňovaná tvorba elementárnej síry,
2. pri $\text{pH} > 2$ sú priaznivé podmienky pre tvorbu sulfátov, hoci pri $\text{pH} = 5-6$ je možná tvorba polytionátov,
3. teploty nad 160°C podporujú úplnú oxidáciu na sírany a tvorbu hydroxysulfátov hydrolyzou (Forward et al., 1960).

Cieľom tejto práce je zhodnotiť selektivitu lúhovania jednotlivých kovov z vybraných sulfidických minerálov v prostredí H_2SO_4 a overiť vplyv mechanickej aktivácie na rýchlosť tohto procesu.

Experimentálna časť

Pre štúdium selektivity lúhovania sa boli zvolené nasledovné sulfidické minerály: sfalerit ZnS , tetraedrit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, bornit Cu_5FeS_4 , arzenopyrit FeAsS a chalkopyrit CuFeS_2 .

Tabuľka 1. Použité minerály, ich minoritné zložky a genéza.

MINERÁL	MINORITNÉ ZLOŽKY	GENÉZA
Sfalerit ZnS Arzenopyrit FeAsS Tetraedrit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ Bornit Cu_5FeS_4 Chalkopyrit CuFeS_2	pyrit, kremeň ankerit, kalcit, kremeň pyrit, kremeň hematit pyrit, kremeň	Zabajkalsko (Rusko) Pezinok Rudňany Vrli Brjag (Bulharsko) Slovinky

Tabuľka 2. Chemické zloženie, merná hmotnosť ρ a špecifický povrch S_A použitých minerálov.

MINERÁL	CHEMICKÉ ZLOŽENIE [%]												ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	$S_A \cdot 10^3$ [$\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$]
	Cu	Fe	S	As	Hg	Zn	Sb	Pb	Ca	Ni	SiO_2	N.Z.		
ZnS	—	15,53	33,58	—	—	44,60	—	—	—	—	1,71	2,48	3,74	0,04
FeAsS	0,05	21,20	10,48	25,12	—	—	—	—	3,42	—	20,55	0,77	3,89	0,14
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	33,40	4,42	30,74	2,10	5,02	0,80	20,24	—	—	—	2,83	0,43	4,44	0,16
Cu_5FeS_4	56,98	13,22	22,90	—	—	—	—	—	—	—	2,33	0,69	3,97	0,92
CuFeS_2	31,55	31,44	32,54	—	—	—	—	—	—	—	4,11	0,24	4,20	0,12

Minerály boli podrobené mechanickej aktivácii mletím v planetárnom mlyne (Pulverisette 4, Fritsch) za týchto podmienok: guľová náplň 25 guľí $\Phi 15$ mm a 5 guľí $\Phi 25$ mm, materiál mlecích guľí a komôr WC, navážka do mlyna 20 g, čas suchého mletia 5-30 min a relatívne zrýchlenie mlyna $b/g = 10,3$.

Lúhovanie bolo uskutočnené v 500 ml sklenenom reaktore s miešadlom, za nasledovných podmienok: 200 ml lúhovacieho činidla H_2SO_4 ($170\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), 0,5 g vzorky sulfidu, pracovná teplota 90°C (okrem sfaleritu 95°C), otáčky miešadla $8,33\text{ s}^{-1}$, atmosferický tlak. Pre stanovenie obsahu jednotlivých kovov sa odoberal 1 ml kvapalnej fázy pomocou automatickej ipety. Stanovenie obsahu kovov sa uskutočnilo metódou atómovej absorpčnej spektrometrie na prístroji SPECTR. AA-30 (Varian, Austrália).

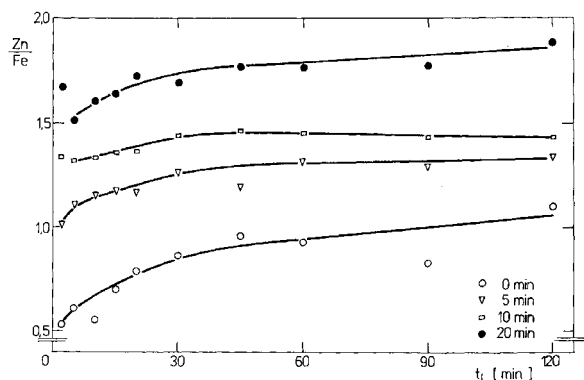
Výsledky a diskusia

Sfalerit ZnS

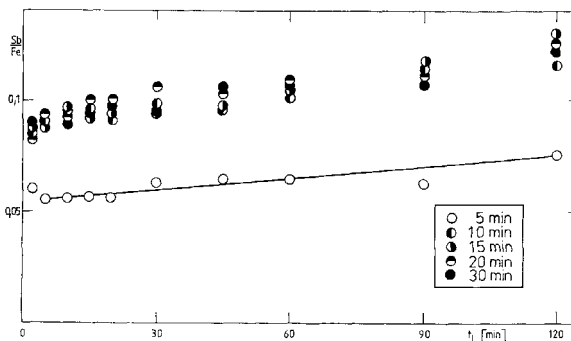
V prostredí H_2SO_4 dochádza u sfaleritu okrem prevodu Zn aj k prevodu Fe do výluhu, nakoľko ide o minerál s obsahom Fe (tabuľka 2). U neaktivovanej vzorky sa dosiahla po 120 minútach lúhovania výťažnosť 30 % Fe a 27% Zn. S rastúcim časom mechanickej aktivácie výťažnosť kovov

do výluhu rastie – maximálna hodnota sa dosahuje u vzorky aktivovanej 20 minút (po 10 minútach lúhovania je $\varepsilon_{Zn} = 92\%$ a $\varepsilon_{Fe} = 57\%$). Na obr.1 je uvedená závislosť pomeru Zn/Fe vo výluhu neaktivovanej aj aktivovaných vzoriek sfaleritu od času lúhovania t_L . Z tejto závislosti vyplýva, že:

1. Selektivita lúhovania, definovaná pomerom Zn/Fe je citlivá na čas lúhovania pre $t_L < 30$ min.
2. S rastúcim časom mechanickej aktivácie pomer Zn/Fe rastie.



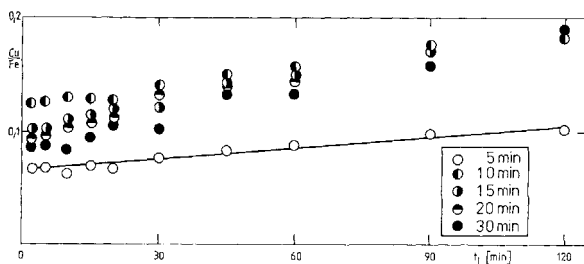
Obr.1. Závislosť pomeru Zn/Fe neaktivovanej aj aktivovaných vzoriek ZnS od času lúhovania t_L . (1-0 min, 2-5 min, 3-10 min, 4-20 min).



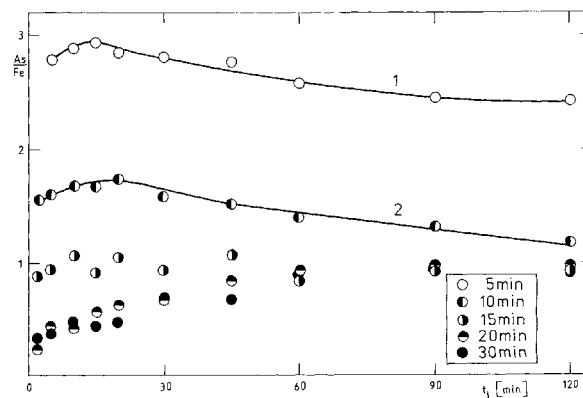
Obr.2. Závislosť pomeru Sb/Fe aktivovaných vzoriek $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ od času lúhovania t_L .

Tetraedit $Cu_{12}Sb_4S_{13}$

Tetraedit je typickým predstaviteľom ťažkolúhovateľných sulfidov (Havlík at al.,1994). Z toho dôvodu bolo možné u neaktivovanej vzorky vylúhovať len Fe, ktoré sa v mriežke minerálu nachádza v polohách medi. Cu a Sb sa podarilo vylúhovať len u mechanicky aktivovaných vzoriek, výťažnosť oboch kovov však nepresahovala 20%. Selektivita lúhovania je ilustrovaná obrázkami 2 a 3, z ktorých vyplýva, že mechanická aktivácia ovplyvňuje selektivitu lúhovania, ktorá rastie do času mletia $t_{PM} = 10$ min. Pri vyšších hodnotách t_{PM} nie je už vplyv času mletia významný, čo možno prisúdiť vytváraniu aglomerátov.



Obr.3. Závislosť pomeru Cu/Fe aktivovaných vzoriek $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ od času lúhovania t_L .



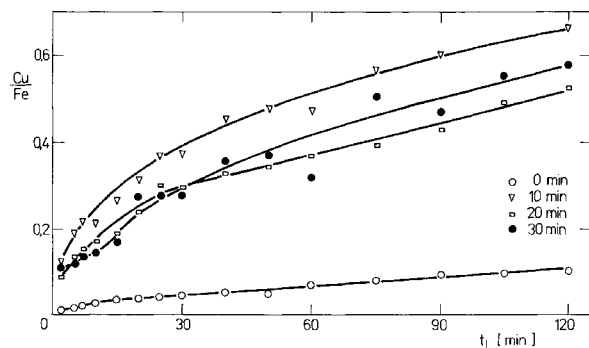
Obr.4. Závislosť pomeru As/Fe aktivovaných vzoriek FeAsS od času lúhovania t_L . (1-5 min, 2-10 min.).

Arzenopyrit FeAsS

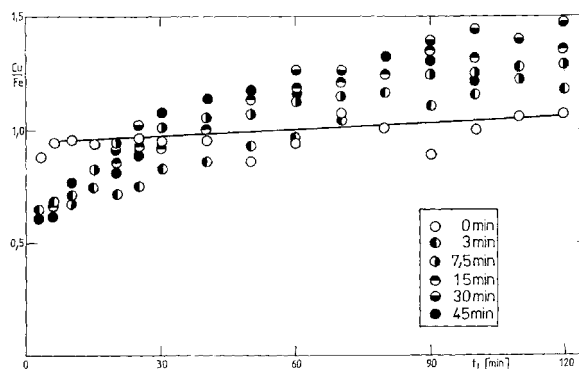
Obr.4 popisuje selektivitu lúhovania mechanicky aktivovaných vzoriek arzenopyritu definovanú pomerom As/Fe. Z obrázku vyplýva, že selektivita prevodu As do výluhu v porovnaní s prevodom Fe klesá s narastajúcim časom mechanickej aktivácie. Najvyššie hodnoty boli dosiahnuté u vzorky mechanicky aktivovanej 5 min. Možno teda konštatovať, že s rastúcim časom mechanickej aktivácie sa zvyšuje výťažnosť Fe v porovnaní s As. Stechiometriu reakcie FeAsS s kyselinou sírovou je ťažké jednoznačne vyjadriť, pretože chemizmus lúhovania je veľmi komplikovaný, kvôli vytváraniu rôznych oxidovaných foriem Fe, As a S.

Bornit Cu_5FeS_4

Obr.5 znázorňuje závislosť pomeru Cu/Fe neaktivovanej aj aktivovaných vzoriek Cu_5FeS_4 od času lúhovania t_L . Podobne ako v predchádzajúcich prípadoch je možné konštatovať citlivosť selektivity lúhovania bornitu na porušenie jeho štruktúry mechanickou aktiváciou.



Obr.5 Závislosť pomeru Cu/Fe neaktivovanej aj aktivovaných vzoriek Cu_5FeS_4 od času lúhovania t_L . (1-0 min, 2-10 min, 3-20 min, 4-30 min).



Obr.6. Závislosť pomeru Cu/Fe aktivovaných vzoriek CuFeS_2 od času lúhovania t_L .

Chalkopyrit CuFeS_2

Výsledky lúhovania chalkopyritu sa v porovnaní s predchádzajúcimi výsledkami líšia v tom, že od určitého času lúhovania dochádza k zmene poradia vylúhovania oboch kovov (Cu, Fe). Všeobecne je možné konštatovať, že v počiatočných fázach lúhovania je lúhovateľnosť Fe v porovnaní s lúhovateľnosťou Cu lepšia. Čas, kedy dochádza k zmene poradia lúhovania diskutovaných kovov je závislý od času mechanickej aktivácie. Pozorovanému trendu zodpovedajú aj hodnoty selektivity lúhovania kovov, znázornené na obr.6.

Tieto výsledky korešponujú s výsledkami spektroskopických meraní metódou ESCA (Baláž et al., 1990). Po prevode vo vode rozpustných sulfátov železa do roztoku, ktorý prebieha ako jednoduché rozpúšťanie nasleduje fáza lúhovania, kde sa už prednostne lúhuje Cu. Nástup tejto fázy je o to rýchlejší, čím vyšší je čas mechanickej aktivácie chalkopyritu. U vyšších časov mechanickej aktivácie je však už znížená citlivosť na čas lúhovania, nakoľko sa vplyvom aglomerácie aktivovaných častíc CuFeS_2 prejavujú procesy zmenšenia reakčného povrchu (Tkáčová et al., 1990).

Záver

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že mechanická aktivácia jednoznačne ovplyvňuje selektivitu lúhovania vybraných sulfidov. Jej aplikácia cestou intenzívneho mletia vedie k zrýchľovaniu extrakcie užitočných kovov z minerálov, v dôsledku nárastu defektности štruktúry a zväčšovania ich špecifického povrchu. Dôležitú úlohu v tomto procese hrá výskyt povrchových vrstiev, vytvorených na mineráloch ich mechanochemickou oxidáciou.

Ekonomický aspekt aplikácie mechanickej aktivácie sulfidických surovín pre selektívny prevod užitočných zložiek do výluhu je potrebné hodnotiť v komplexe celého technologického postupu. Príkladom ekonomickej únosnosti hydrometalurgie je technológia mechanochemického lúhovania tetraedritov, rozpracovaná na Ústave geotechniky SAV v Košiciach (Baláž, 1997).

Podakovanie

Autorka práce si dovoľuje vysloviť podakovanie Slovenskej agentúre VEGA (grant č. 95/5305/561) za podporu tejto práce.

Literatúra

- Baláž, P.: Mechanická aktivácia v procesoch extrakčnej metalurgie Bratislava. VEDA, 1997, 231 s.
Baláž, P. & Bastl, Z.: Štúdium vlastností sulfidických minerálov metódou fotoelektrónovej spektroskopie, Rudy 9-10 (1990), s.265-268.

- Forward, F.A. & Warren, I.H.: Extraction of metals from sulphide ores by wet methods, Metallurgical Reviews 18, 1960, s.137-164.
- Habashi, F.: Hydrometallurgical applications of sulphuric acid. Sulphur 140, 1979, s.37-42.
- Havlík, T. & Škrobán, M.: Acid leaching of chalcopyrite in the presence of ozone, Canadian Metallurgical Quarterly 29, 1990, s.133-139.
- Havlík, T., Škrobán, M. & Baláž, P.: Study of acid oxidising leaching of tetrahedrite. Erzmetall 47, 1994, s.112-119.
- Tkáčová, K., & Baláž, P.: Thermal characterization of changes in structure and properties of chalcopyrite after mechanical activation. Thermochemica Acta 170, 1990, s. 277-288.
- Zelikman, A.N., Voldman, G.M., & Beljajevskaja, L.V.: Teorija gidrometalurgičeskich processov, Metalurgija, Moskva 1975, 503 s.