

Extrakcia antimónu a arzénu z mechanicky aktivovaných sulfidických koncentrátov

Peter Baláž¹

Extraction of antimony and arsenic from sulphidic concentrates

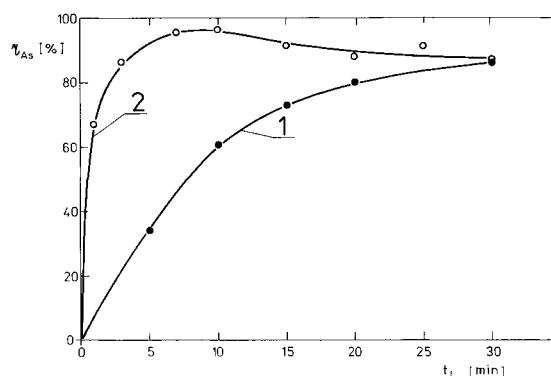
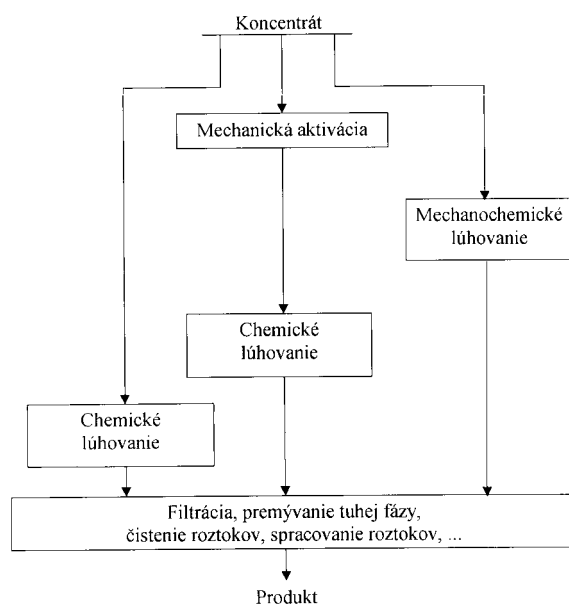
The efficiency of both mineral processing and extractive metallurgy of minerals depends on the separation of individual mineral components and on the exposure of their surface. The production of flotation concentrates, with particle sizes of tens of microns, is not sufficient for many hydrometallurgical processes to operate at their optimum. As a consequence, metallurgical plants require for the effective processing high temperatures and pressures and some sort of concentrate pretreatment. Mechanical activation is an innovative procedure where an improvement in hydrometallurgical processes can be attained via a combination of new surface area and formation of crystalline defects in minerals. The lowering of reaction temperatures, the increase of rate and amount of solubility, preparation of water soluble compounds, the necessity for simpler and less expensive reactors and shorter reaction times are some of the advantages of mechanical activation. The environmental aspects of these processes are particularly attractive.

This paper is devoted to the examples of application of mechanochemical treatment in the processing of sulphidic concentrates. The sulphide concentrates of various origin (Peru, Chile, Slovakia) were successfully tested for antimony and arsenic extraction. The mechanochemical treatment improve the degree of recovery and the rate of leaching of both metals. Two modes of mechanochemical treatment were tested: the mechanical activation before leaching and the mechanochemical leaching which integrates mechanical activation and leaching into a common step. The flowsheet consisted of mechanochemical leaching in an attritor and further operations as filtration, cementation, antimony precipitation, crystallization and arsenic precipitation. The pilot plant unit was designed for 500 kg per day feed of tetrahedrite concentrate. For the antimony extraction, electrowinning has also been considered. The residue which is a CuAgAu concentrate was designed as a feed to the copper smelter. The MELT process (mechanochemical leaching of tetrahedrite) was developed and tested by the Institute of Geotechnics of Slovak Academy of Sciences in a pilot plant unit in Rudňany. The leaching time for the total recovery of antimony in the MELT process is more than 10-fold shorter in comparison with the SUNSHINE process applied in the USA.

Key words: mechanical activation, sulphide, alkaline leaching, antimony, arsenic.

Úvod

Koncentráty sulfidických rúd s obsahom Cu, Pb, Zn a vzácnych kovov sú z hľadiska ďalšieho spracovania problematické. Už v procese ich výroby je potrebné riešiť otázku nízkej kvality a intenzívneho prerastania rúd neželezných kovov. Tieto skutočnosti komplikujú flotáciu a následné metalurgické spracovanie. Niektoré komplexné ložiská obsahujú navyše rudy s obsahom antimónu a arzénu. Tieto okrem technologických problémov pri pyrometalurgickom spracovaní spôsobujú aj ekologické problémy súvisiace s emisiou prchavých oxidov antimónu a arzénu.



† Obr.2. Závislosť výťažnosti arzénu do výluhu, η_{As} od doby lúhovania t_L pre CuAs koncentrát (El Indio, Chile). 1 – vstupná vzorka, 2 – vzorka mechanicky aktivovaná v atritore 60 min.

Fig.2. Arsenic recovery, η_{As} vs. leaching time, t_L for enargite concentrate. 1 – as received sample, 2 – mechanically activated sample for 60 min.

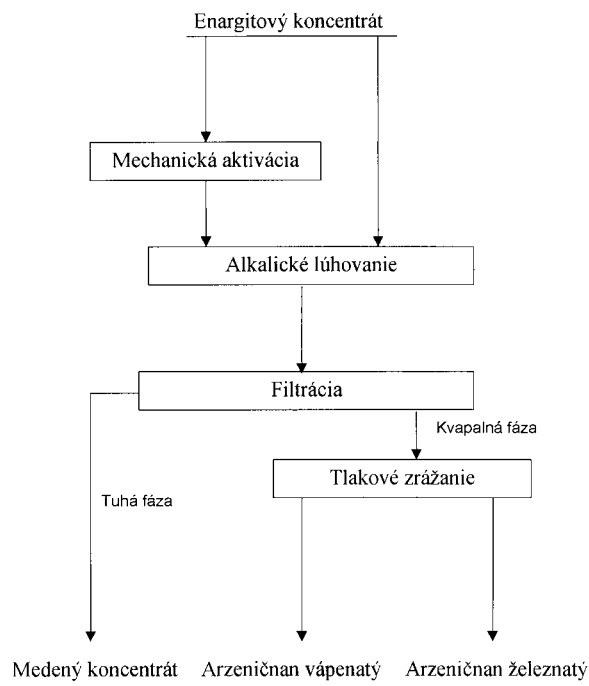
⇐ Obr.1. Možnosti mechanochemickej predúpravy sulfidických koncentrátov.

Fig.1. The possibilities of mechanochemical pretreatment of sulphidic concentrates.

¹Doc. RNDr. Peter Baláž, DrSc., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice (Recenzované v roku 2000)

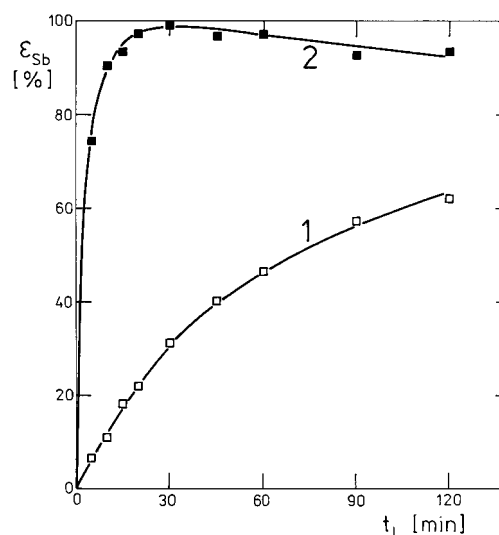
Jednou z možností riešenia týchto problémov je hľadanie alternatívnych postupov, ktoré ovplyvnia následné spracovanie koncentrátov. Postupy mechanickej aktivácie samotnej, ako aj v kombinácii s lúhovaním (obr.1), predstavujú takúto alternatívu a doteraz boli úspešne študované na viacerých sulfidických mineráloch (Tkáčová, 1989; Achimovičová, 1998; Ficeriová, Godočiková, 2000; Baláž, 2000).

Cieľom tejto práce je posúdiť možnosti eliminácie antimónu a arzenu z flotačných koncentrátov rôznej proveniencie pomocou hydrometalurgie pri využití mechanochemických postupov ako intenzifikačného faktora.



Obr.3. Zjednodušená schéma hydrometalurgického spracovania CuAs koncentráту.

Fig.3. Outline of simplified flowsheet of hydrometallurgical treatment of enargite concentrate.



Obr.4. Závislosť výťažnosti antimónu do výluhu ϵ_{Sb} od doby lúhovania t_L pre CuPbZn koncentrát (Casapalca, Peru). 1 – vstupná vzorka, 2 – vzorka mechanickej aktivovaná v atritore 60 min.

Fig.4. Recovery of antimony into leach, ϵ_{Sb} vs. time of leaching, t_L for CuPbZn concentrate (Casapalca, Peru). 1 – as received sample, 2 – mechanically activated sample for 60 min.

Výsledky a diskusia

1. Vplyv mechanickej aktivácie CuAs koncentráту na extrakciu arzenu

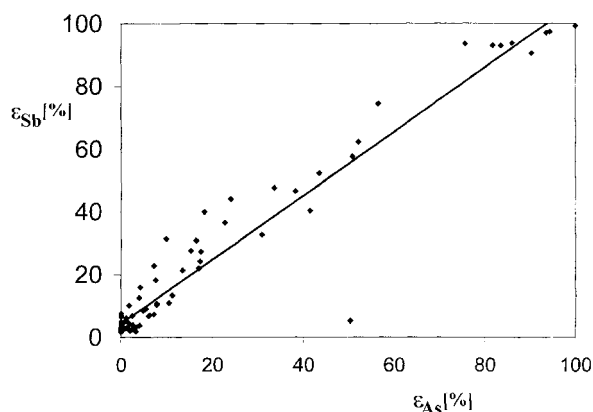
Výsledky lúhovacích testov enargitového Cu_3AsS_4 koncentráту realizovaných s cieľom eliminovať arzén sú ilustrované na obr.2. Dosiagnuté výťažnosti arzenu do výluhu (96 % As po 10 minútach lúhovania) potvrdzujú efektívnosť alkalického lúhovania pre CuAs koncentrát mechanickej aktivovaný v atritore.

Na základe realizovaného súboru lúhovacích testov bola navrhnutá zjednodušená hydrometalurgická schéma spracovania koncentráту priamym alkalickým lúhovaním bez mechanochemickej predúpravy alebo so zaradením predstupňa mechanickej aktivácie s cieľom intenzifikovať proces lúhovania (obr.3). Pre zneškodnenie rozpustných foriem arzenu bola navrhnutá ich imobilizácia do arzeničnanov vápnika alebo železa (Baláž a kol., 1999).

2. Vplyv mechanickej aktivácie CuPbZn koncentráту na extrakciu arzenu a antimónu z prímiesného tetraedritu

Alkalické lúhovanie CuPbZn koncentráту s obsahom antimónu a arzenu je reprezentované lúhovacími krivkami na obr.4 pre vstupnú (neaktivovanú) vzorku (krivka 1) a pre vzorku aktivovanú mletím v atritore v priebehu 60 min (krivka 2). Výťažnosti dosiahli po 30-minútach lúhovania 99 % Sb pre aktivovanú vzorku a 31 % Sb pre vstupnú vzorku.

Lúhovateľnosť arzenu je dokumentovaná obrázkom 5, kde je uvedená v konfrontácii s lúhovateľnosťou antimónu. Z obrázku vyplýva, že došlo k takmer totálnemu vylúhovaniu oboch prvkov. Analýza tuhých zvyškov po lúhovaní ukázala, že u vzorky mechanickej aktivovanej 60 minút, sa obsah Sb znížil z pôvodných 5,73 % na 0,20 % a obsah As z pôvodných 3,21 % na 0,79 % (Baláž a kol., 2000).



←

Obr.5. Závislosť výtťažnosti antimónu do výluhu ε_{Sb} od výtťažnosti arzénu do výluhu ε_{As} pre CuPbZn koncentrát (Casapalca, Peru).
Fig.5. Recovery of antimony into leach, ε_{Sb} vs. recovery of arsenic, ε_{As} into leach for CuPbZn concentrate (Casapalca, Peru).

3. MELT process (mechanochemické lúhovanie tetraedritu) – od laboratórnych skúšok po poloprevádzkový pokus

Ústav geotechniky SAV v Košiciach pracoval od r. 1992 na problematike alkalického lúhovania tetraedritov s cieľom transformovať tuhofázovú reakciu typu (tuhá látka → kvapalina) tetraedrit na sulfid medi, ktorý by svojimi vlastnosťami vyhovoval ako vsádzka pre pyrometalurgické spracovanie medi. Ukázalo sa, že režim mechanochemického lúhovania, t.j. simultánneho mletia a alkalického lúhovania je veľmi efektívny nielen z hľadiska extrakcie antimónu, ale aj arzénu a po určitých modifikáciách aj ortute.

Výsledky výskumu technológie s pracovným názvom proces MELT boli patentované (Baláž a kol., 1994) a publikované vo viacerých prácach, zhrnutých v monografii (Baláž 2000).

Rovnaký princíp alkalického lúhovania, avšak bez intervencie mletia, sa po dlhú dobu úspešne aplikuje spoločnosťou Sunshine Mining and Refining Company v USA (Ackerman a kol., 1993). U oboch technológií je možné dosiahnuť vzájomne porovnateľné výtťažnosti antimónu a arzénu (~ 95 % Sb a ~ 60 % As). Zatiaľ čo u procese SUNSHINE je o niečo nižšia spotreba lúhovacieho činidla (Na_2S), proces MELT dosahuje porovnateľné parametre pri viac ako 10-násobnom skrátení doby lúhovania (tab.1).

Tab.1. Porovnanie vybraných parametrov procesov MELT a SUNSHINE.

Tab.1. Comparison of the selected parameters for MELT and SUNSHINE processes.

| Parameter | MELT (Sekula a kol., 1998) | SUNSHINE (Anderson and Nordwick, 1996) |
|---|---|---|
| <u>Mineralogické zloženie:</u> | tetraedrit, chalkopyrit, pyrit, siderit, kremeň | tetraedrit, pyrit, galenit, bournotit (Allen, 1999) |
| <u>Chemické zloženie:</u> | | |
| Cu (%) | 27,36 | 20,0 |
| Sb (%) | 15,93 | 19,0 |
| S (%) | 27,68 | |
| Fe (%) | 14,58 | |
| As (%) | 1,02 | |
| Hg (%) | 0,74 | |
| Ag (gt^{-1}) | 3900 | 45000 |
| Au (gt^{-1}) | 5,7 | |
| <u>Podmienky lúhovania:</u> | | |
| Vstupná zrnitosť | 70 % -200 mesh | 60 % -200 mesh |
| Čas lúhovania (min) | 60 | 720 |
| Teplota ($^{\circ}\text{C}$) | 88-105 | 105 |
| <u>Koncentrácia:</u> | | |
| Na_2S (gl^{-1}) | 300 | 100 |
| NaOH (gl^{-1}) | 50 | 15 |
| Na_2CO_3 (gl^{-1}) | - | 25 |
| Pomer tuhej a kvapalnej fázy (gl^{-1}) | 300 | 200 |

Záver

V práci sú popísané možnosti aplikácie postupov mechanochemickej predúpravy pre elimináciu antimónu a arzénu zo sulfidických koncentrátov rôznej proveniencie (Peru, Chile, Slovensko). Výsledky ukázali, že aplikácia mechanochemickej predúpravy v oddelenom režime mechanickej aktivácie a lúhovania, resp. v režime

mechanochemického lúhovania (simultánne mletie a lúhovanie) je účinným spôsobom ako Sb a As z uvedených koncentrátov eliminovať. Porovnanie slovenského postupu MELT (mechanochemické lúhovanie tetraedritov) a amerického postupu SUNSHINE z hľadiska dosiahnutých výťažností a parametrov lúhovania ukázalo, že pri postupe MELT sa rovnaké výťažnosti antimónu dosahujú v rádove kratších časoch lúhovania.

Literatúra

- ACKERMAN, J.B., ANDERSON, C.G., NORDWICK, S.M. & KRYS, L.E. 1993. Hydrometallurgy at Sunshine mine metallurgical complex. In: *Hydrometallurgy – Fundamentals, Technology and Innovations* (ed. B. Hiskey, M. Wadsworth), AIME New York 1993, p. 477-498.
- ACHIMOVIČOVÁ, M. 1998. Selektívne lúhovanie kovov z mechanicky aktivovaných sulfidov. *Acta Montanistica Slovaca*, 1998, No. 3, s. 172-176.
- ALLEN, J.L. 1999. Sunshine mine responding to mineral changes in ore feed. *Engn. Min. J.* 1999, February, p. 46-50.
- ANDERSON, C.G. & NORDWICK, S.Z. 1996. Pretreatment using alkaline sulfide leaching and nitrogen species catalyzed pressure oxidation on a refractory gold concentrate. In: *Proc. EPD Congress* (ed. G.W. Warren), Anaheim 1996, p. 323-341.
- BALÁŽ, P., SEKULA, F., JUSKO, F., KOČÍ, M., DUGAS, V. & LAUKO, L. 1994. Spôsob spracovania tetraedritových surovín. PV 0812-94, 7. 7. 1994.
- BALÁŽ, P., ACHIMOVIČOVÁ, M., SANCHEZ, M. & KAMMEL, R. 1999. Attrition Grinding and Leaching of Enargite Concentrate. *Metall* 1999, vol. 53, p. 53-56.
- BALÁŽ, P., KAMMEL, R. & VILLACHICA, C. 2000. As and Sb Leaching from Polymetallic Sulfide Concentrates. *Metall* 2000, vol. 54, p. 186-190.
- BALÁŽ, P. 2000. *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*. Amsterdam: Elsevier.
- FICERIOVÁ, J. & GODOČÍKOVÁ, E. 2000. Vplyv mechanickej aktivácie na lúhovanie neželezných kovov z CuPbZn koncentráta. *Acta Montanistica Slovaca* 2000, 4 – v tlači.
- SEKULA, F., BALÁŽ, P., JUSKO, F., MOLNÁR, F. & JAKABSKÝ, Š. 1998. Hydrometallurgical technology of tetraedrite concentrate processing from the Mária mine locality in Rožňava. *Acta Montanistica Slovaca* 1998, No. 3, p. 149-156.
- TKÁČOVÁ, K. 1989. *Mechanical Activation of Minerals*. Amsterdam: Elsevier.