

Vplyv mechanickej aktivácie na lúhovanie neželezných kovov z CuPbZn komplexného koncentrátu

Jana Ficeriová¹ & Erika Godočiková¹

Influence of mechanical activation on the leaching of non-ferrous metals from a CuPbZn complex concentrate

The aim of study was to research the procedures of copper, lead and zinc leaching from CuPbZn complex sulphide concentrate during the intervention of mechanical activation.

Mechanical activation belongs to innovative procedures, which intensifies technological processes by means of creation of new surfaces and making defective structure of solid phase. Mechanical impact on the solid phase is a suitable procedure to ensure the mobility of its structure elements and to accumulate the mechanical energy that is later used in following processes of leaching.

This paper deals with the intensification of the chloride and thiourea leaching of copper, lead and zinc from a CuPbZn complex concentrate of Hodruša-Hámre (Slovak deposit) by using the mechanical activation in an attritor. Ferric chloride and thiourea were used as leaching reagents. The leaching of the concentrate with ferric chloride solution afforded 23 % recovery of Cu, 99 % of Pb and 28 % of Zn. 9 % recovery of Cu, 17 % of Pb and 3 % of Zn were achieved by the leaching with thiourea. Thus results showed that the extraction of Cu, Zn and also Pb in the case of thiourea leaching was low. The use of milling in the attritor as an innovation method of pretreatment leads to the structural degradation and increasing the surface area of the investigated concentrate from the original value of $0.18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ to the maximum value of $4.67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. This fact manifested itself in the subsequent process of extraction of Cu, Pb and Zn into the chloride and thiourea solutions. Our results indicate more effective leaching of pretreated concentrate in the chloride medium with recoveries of 84 % Zn and 100 % Pb. In thiourea, the recoveries for Zn and Pb were low, however 99 % Cu can be recovered. In regard to the economy, the extraction of Cu, Pb and Zn was studied in this work with the aspect of minimal energy consumption during milling. The maximum recoveries of non-ferrous metals in the solutions of ferric chloride and thiourea were found with the minimal grinding energy of 403 kWh t^{-1} . A favourable kinetics of the process was observed for Pb in the case of chloride leaching. The results show that the mechanical activation essentially influences the copper, lead and zinc leaching kinetics, which is a favourable effect for the economy of the leaching process.

The application of mechanical activation has grown in the framework of laboratory research. The Institute of Geotechnics of SAV has also achieved significant theoretical results in the study of mechanical activation of sulphides and their reactivity in different solid-phase reactions with the effect on industrial applications. The Institute has developed a technology of mechanochemical leaching (process MELT) which was successfully tested in a pilot plant unit.

Key words: mechanical activation, leaching, ferric chloride, thiourea, copper, lead, zinc.

Úvod

V súvislosti so súčasnou situáciou v slovenskom rudnom baníctve sa viaceré spoločnosti a výskumníci zameriavajú na využitie ložísk rúd neželezných kovov, ktoré obsahujú väčšinou relatívne chudobné a zložité surovinové zdroje. Potreba ich komplexného a hospodárneho využitia je podnetom k hľadaniu a vytváraniu nových technologických postupov úpravy a spracovania. Požiadavku ekologicky nezávadného a komplexného získavania jednotlivých kovových zložiek je možné riešiť predovšetkým použitím rôznych postupov predúpravy (Baláž, 2000). Tieto postupy sú nádejné aj pri spracovaní komplexných flotačných koncentrátov CuPbZn.

Komplexné CuPbZn koncentráty sa vyznačujú zaujímavým obsahom zlata a striebra. Samotnému lúhovaniu zlata a striebra, resp. ich vylúčeniu zo získaných výluhov bol venovaný veľký počet výskumných prác. Pomerne málo literatúry sa však venuje vplyvu sprievodných kovov, ktoré sú dôležitou súčasťou reálnych rúd a koncentrátov a môžu významne ovplyvniť výťažnosť zlata a striebra. V mnohých prípadoch je zlato extrahované z rúd a koncentrátov obsahujúcich ďalšie kovy, pre ktoré existujú podmienky na ich rozpustenie v roztokoch tiomočoviny $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ a chloridu železitého FeCl_3 . Medzi najčastejšie sa vyskytujúce neželezné kovy, tvoriace komplex s tiomočovinou resp. rozpustné v chloride železitom, patria meď, olovo a zinok.

Technologické spracovanie komplexných koncentrátov s obsahom Cu, Pb a Zn, kvôli ich extrakcii, je pri požiadavke dostatočnej výťažnosti týchto kovov z ekonomického hľadiska problematické. Z nových postupov sa v súčasnosti začína aplikovať fyzikálna predúprava v zariadeniach intenzívneho mletia, kde spolu so zdobňovaním dochádza aj k mechanickej aktivácii minerálnych komponentov.

V tomto článku je štúdium zamerané na lúhovanie Cu, Pb a Zn zo vstupného CuPbZn koncentrátu v roztoku chloridu železitého a tiomočoviny a na výskum vplyvu mechanickej aktivácie na extrakciu uvedených neželezných kovov zo skúmaného koncentrátu do použitých roztokov.

¹Ing. Jana Ficeriová & RNDr. Erika Godočiková, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice (Recenzované v roku 2000)

Materiál a metodika práce

Materiál

Pre výskum lúhovania bol použitý CuPbZn komplexný sulfidický koncentrát zo slovenskej lokality Hodruša - Hámre s nasledujúcim obsahom: 0,93 % Cu; 4,08 % Pb; 3,57 % Zn; 353 gt^{-1} Au; 170 gt^{-1} Ag; 20,06 % Fe; 0,2 % Sb; 0,17 % Hg; 0,015 % Bi; 0,02 % As; 0,029 % Mn; 0,016 % Co; 0,067 % Mg; 44,15 % S; 0,22 % Ca; 0,63 % Al; 5,8 % SiO_2 .

Namerané hodnoty mernej hmotnosti ρ , špecifického a granulometrického povrchu S_A a S_G vstupnej vzorky CuPbZn koncentráту boli: $\rho = 4,23 \text{ gcm}^{-3}$, $S_A = 0,18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $S_G = 0,13 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Mineralogické zloženie koncentráту tvorí sfalerit ZnS, pyrit FeS_2 , galenit PbS, tetraedrit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, chalkopyrit CuFeS_2 a kremeň SiO_2 .

Metodika práce

Atómovou absorpčnou spektroskopiou bolo po rozpustení stanovené chemické zloženie skúmaného koncentráta prístroji Spectr AA-30 (Varian, Austrália). Metóda AAS bola použitá aj na analýzu výluhov.

Špecifický povrch S_A bol stanovený metódou nízkoteplotnej adsorpcie dusíka na prístroji Gemini 2360 (Micromeritics, USA).

Granulometrická analýza bola uskutočnená metódou rozptylu laserového žiarenia na granulometri Helos a Rodos (Sympatec GmbH, Nemecko), s mokrou dispergačnou jednotkou RODOS 11 SROV. Granulometer má zabudovanú He-Ne laserovú diódu s vlnovou dĺžkou žiarenia $\lambda = 0,6328 \mu\text{m}$ a umožňuje stanoviť zrnitosť zloženie vzoriek v oblasti veľkosti častíc 0,9-170 μm .

Merná hmotnosť ρ použitej vzorky bola zistená pyknometrickou metódou a vypočítaná podľa vzťahu:

$$\rho = \left(\frac{g_0}{g_0 + g_2} \right) - g_1 \quad [\text{gcm}^{-3}] \quad (1)$$

kde g_0 je hmotnosť vzorky, g_1 – hmotnosť (pyknometra + vzorky + redistilovanej vody) a g_2 predstavuje hmotnosť (pyknometra + redistilovanej vody) v [g], resp. [cm^3].

Kvalitatívna fázová analýza skúmaného CuPbZn koncentrátu bola realizovaná na RTG difraktometri DRON 2.0 (Techsnabexport, Rusko) s goniometrom GUR-5, ktorý je riadený počítačom PC-286, s automatickým zberom dát. Merania boli uskutočnené za týchto podmienok: radiácia $\text{FeK}\alpha$, $U = 24 \text{ kV}$, $I = 10 \text{ mA}$, rýchlosť posuvu goniometra 1° min^{-1} , citlivosť $10^3 \text{ impulzov s}^{-1}$, časová konštanta 2 s, rýchlosť posuvu papiera 1 cmmin^{-1} .

Na mechanickej aktivácii CuPbZn koncentrátu bol použitý attritor typu Molinex PE 075 (Netzsch, Nemecko), pracujúci pri nasledujúcich podmienkach: objem mleckej komory 500 ml, mlecia náplň 2 kg guličiek, guľičky a mlecia komora z ocele, navážka vzorky 50 g, vstupná zrnitosť vzorky – flotačná jemnosť, mlecie médium – destilovaná voda s objemom 200 ml a teplota mlecieho prostredia 25°C .

Pre výpočet špecifickej energie mletia E_M bola použitá rovnica (Heegn, 1986):

$$E_M = \frac{m_1}{m_2} \cdot n \cdot t \cdot g \cdot \pi \cdot D \cdot \mu(v) \quad [\text{kWh t}^{-1}] \quad (2)$$

kde m_1 – hmotnosť guľičiek [kg], m_2 – hmotnosť vzorky [kg], n – otáčky mlyna [s^{-1}], t – čas mletia [s], g – gravitačné zrýchlenie [$9,81 \text{ ms}^{-2}$], D - priemer mleckej komory [m], $\mu(v)$ – koeficient trenia [$\mu = 0,90$ pre guľičky s priemerom $\phi = 2 \text{ mm}$].

Podmienky mechanickej aktivácie, ako aj hodnoty špecifického adsorpčného a granulometrického povrchu aktivovaných vzoriek CuPbZn komplexného koncentrátu sú uvedené v tabuľke 1.

Chemické lúhovanie medi, olova a zinku z CuPbZn koncentrátu v chloride železitom bolo uskutočnené v 500 ml sklenenom reaktore pri konštantnom reakčnom objeme 400 ml. V prípade tiomočovínového lúhovania medi, olova a zinku zo skúmaného koncentrátu boli experimenty uskutočnené v 1000 ml sklenenom reaktore pri reakčnom objeme 500 ml. Podmienky lúhovania vstupnej vzorky a mechanicky aktivovaných vzoriek CuPbZn koncentrátu v chloride železitom FeCl_3 a tiomočovine $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ boli nasledujúce:

1. Chlorid železitý: $162 \text{ gl}^{-1} \text{ FeCl}_3 + 7 \text{ gl}^{-1} \text{ HCl}$, $T = 50^\circ\text{C}$, navážka koncentrátu = 6 g, čas lúhovania = 60 min.
2. Tiomočovina: $10 \text{ gl}^{-1} \text{ CS}(\text{NH}_2)_2 + 5 \text{ gl}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} + 10 \text{ gl}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1$, navážka koncentrátu = 1 g, čas lúhovania = 120 min.

Vo všetkých prípadoch sa chemické lúhovanie vykonávalo pri otáčkach miešadla $8,33 \text{ s}^{-1}$.

Tab.1. Podmienky mechanickej aktivácie, špecifický povrch adsorpčný S_A a špecifický povrch granulometrický S_G mechanicky aktivovaných vzoriek CuPbZn komplexného koncentráту.Tab.1. Conditions of mechanical activation, specific surface area, S_A and granulometric surface area, S_G of mechanically activated samples of CuPbZn complex concentrate.

| Energia mletia E_M [kWh $^{-1}$] | Čas mletia t_M [min] | Otáčky mlyna n [min $^{-1}$] | Priemer guľičiek ϕ [mm] | Špecifický povrch S_A [m 2 g $^{-1}$] | Granulometrický povrch S_G [m 2 g $^{-1}$] |
|---|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---|--|
| 202 | 15 | 600 | 2 | 2,08 | 0,51 |
| 403 | 30 | 600 | 2 | 3,07 | 0,72 |
| 808 | 60 | 600 | 2 | 3,94 | 0,90 |
| 335 | 15 | 1000 | 2 | 2,59 | 0,56 |
| 672 | 30 | 1000 | 2 | 3,51 | 0,85 |
| 1343 | 60 | 1000 | 2 | 4,35 | 1,10 |
| 403 | 15 | 1200 | 2 | 2,85 | 0,69 |
| 806 | 30 | 1200 | 2 | 2,77 | 0,84 |
| 1617 | 60 | 1200 | 2 | 4,67 | 1,20 |

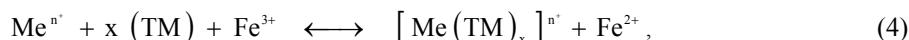
Lúhovanie CuPbZn koncentráту roztokmi chloridu železitého a tiomočoviny

Na lúhovanie Cu, Pb a Zn z komplexného CuPbZn koncentráту boli použité dve lúhovacie činidlá – chlorid železitý a tiomočovina (Buttinelli a kol., 1990; Harvanová, 1999).

Jednou zo základných požadovaných charakteristík týchto činidiel na lúhovanie Cu, Pb a Zn je schopnosť vytvoriť komplexnú zlúčeninu, ktorá umožňuje udržať tieto neželezné kovy v roztoku. Procesy prebiehajúce pri lúhovaní Cu, Pb a Zn v roztoku chloridu železitého je možné popísať všeobecnou chemickou rovnicou (Greig, 1987):



Tiomočovina $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ je organická zlúčenina, ktorá sa rýchlo rozpúšťa v kyslom roztoku na stabilnú molekulárnu formu. Komplexotvornú úlohu tiomočoviny a nevyhnutnú prítomnosť oxidačného činidla Fe^{3+} vyjadruje nasledujúca zovšeobecnená rovnica (Schlitt a kol., 1981):



kde Me je kov (Cu, Pb, Zn), n – valencia, TM – tiomočovina, x – koordinačné alebo stechiometrické číslo.

Výsledky týkajúce sa výťažností Cu, Pb a Zn pri lúhovaní vstupnej vzorky koncentráту chloridom železitým ukázali, že v priebehu 60 minút je možné do roztoku chloridu železitého vylúhovať 23 % Cu, 99 % Pb a 28 % Zn. Pri tiomočovinovom lúhovaní sa počas 120 min. dosiahla 9 % výťažnosť Cu, 17 % Pb a 3 % Zn.

Intenzifikácia lúhovania Cu, Pb a Zn z CuPbZn koncentráту pri aplikácii mletia v atritore

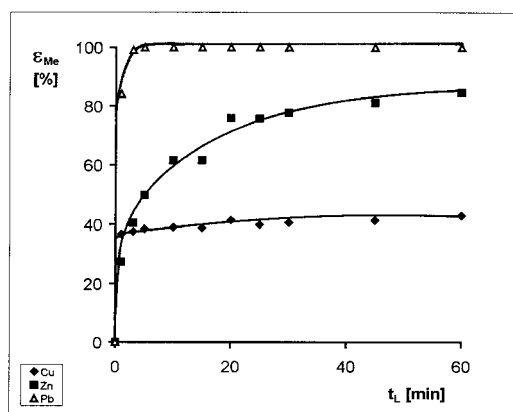
Na zvýšenie výťažnosti medi, zinku a tiež olova (v prípade tiomočoviny) bolo použité ultrajemné mletie v atritore, ako stupeň predúpravy koncentráту pred lúhovaním v chloride železitom a tiomočovinovom lúhovaním (Havlík & Kammel, 1996; Ficeriová a kol., 1999; Baláž & Kammel, 1996). Z tabuľky 1 je vidieť, že ultrajemné mletie pri uvedených podmienkach aktivácie zväčšilo reakčný povrch koncentráту všetkých vzoriek oproti pôvodnej hodnote povrchu vstupného koncentráту 0,18 m 2 g $^{-1}$. Z tabuľky ďalej vyplýva, že hodnoty špecifického adsorpčného povrchu S_A a granulometrického povrchu S_G sa zvyšujú s rastúcim množstvom mlejacej práce. Maximálna hodnota $S_A = 4,67 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bola zistená pri energii mletia $E_M = 1617 \text{ kWh}^{-1}$, čase mletia 60 min. a otáčkach atritora 1200 min $^{-1}$. Pri rovnakých hodnotách energie mletia, čase mletia a otáčkach atritora bol zistený aj maximálny granulometrický povrch 1,2 m 2 g $^{-1}$.

Takto pomleté vzorky koncentráту boli potom lúhované v roztokoch chloridu železitého a tiomočoviny pri podmienkach uvedených vyššie. Výsledky týkajúce sa lúhovania Pb a Zn z mechanicky aktivovaných vzoriek ukázali vyššiu efektívnosť lúhovania v chloride železitom ako v prípade tiomočovinovom lúhovaní. Výraznejší vplyv pri použití tiomočoviny bol zistený vo výťažnostiach Cu.

Z hľadiska ekonomického bolo potrebné pri štúdiu intenzifikácie lúhovania Cu, Pb a Zn z CuPbZn koncentráту s aplikáciou mletia v atritore zamerať sa predovšetkým na extrakciu skúmaných kovov v závislosti od minimálnej spotreby energie mletia.

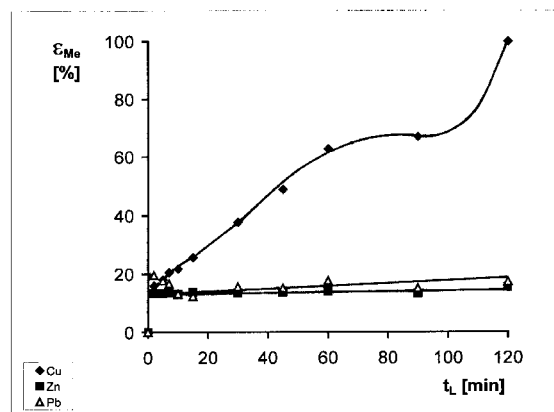
Najlepšie výsledky z hľadiska extrakcie uvedených neželezných kovov do roztoku chloridu železitého boli zistené pri vzorke s energiou mletia 403 kWh t^{-1} pri čase mletia 15 min. a otáčkach atritora 1200 min^{-1} . V tomto prípade lúhovania boli zistené nasledujúce výťažnosti: 100 % Pb, 84 % Zn a 43 % Cu (obr.1). Najlepšiu kinetiku lúhovacieho procesu bolo možné v tomto prípade sledovať pri extrakcii Pb, kde sa jeho úplné vylúhovanie dosiahlo už po 5 min. lúhovania. V prípade zinku a medi boli zistené výťažnosti dosiahnuté po 60 min. lúhovania.

Z výsledkov tiomočovínového lúhovania (obr.2) bolo možné sledovať rast výťažnosti Cu až na 100 %, pri rovnakej spotrebe energie mletia 403 kWh t^{-1} ako v prípade lúhovania v chloride železitom. Čas mletia t_M a otáčky mlyna n boli v tomto prípade: $t_M = 30 \text{ min.}$ a $n = 600 \text{ min}^{-1}$. Ďalej sa pri tejto aktivovanej vzorke koncentráту zistila 17 % výťažnosť Zn a 20 % výťažnosť Pb. Uvedené výťažnosti skúmaných kovov boli zistené po 120 min. lúhovania koncentráту.



Obr.1. Závislosť výťažnosti Cu, Zn a Pb do výluhu ε_{Me} ($Me = \text{Cu, Zn, Pb}$) od času lúhovania t_L mechanicky aktivovaného CuPbZn komplexného koncentrátu, energia mletia $E_M = 403 \text{ kWh t}^{-1}$, lúhovacia reagensia: FeCl_3 .

Fig.1. Recovery of Cu, Zn and Pb into leach, ε_{Me} ($Me = \text{Cu, Zn, Pb}$) vs. time of leaching, t_L of mechanically activated CuPbZn complex concentrate; energy of milling, $E_M = 403 \text{ kWh t}^{-1}$, leaching reagent: FeCl_3 .



Obr.2. Závislosť výťažnosti Cu, Zn a Pb do výluhu ε_{Me} ($Me = \text{Cu, Zn, Pb}$) od času lúhovania t_L mechanicky aktivovaného CuPbZn komplexného koncentrátu, energia mletia $E_M = 403 \text{ kWh t}^{-1}$, lúhovacia reagensia: $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

Fig.2. Recovery of Cu, Zn and Pb into leach, ε_{Me} ($Me = \text{Cu, Zn, Pb}$) vs. time of leaching, t_L of mechanically activated CuPbZn complex concentrate; energy of milling, $E_M = 403 \text{ kWh t}^{-1}$, leaching reagent: $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

Záver

1. V práci diskutujeme možnosť aplikácie ultrajemného mletia v atritore na intenzifikáciu extrakcie Cu, Pb a Zn z CuPbZn komplexného koncentrátu (Hodruša-Hámre) do výluhov chloridu železitého FeCl_3 a tiomočoviny $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.
2. Následkom mletia koncentrátu došlo k zväčšeniu špecifického povrchu z pôvodnej hodnoty $0,18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ na maximálnu hodnotu $4,67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, čo sa prejavilo v nasledujúcom procese extrakcie Cu, Pb a Zn do uvedených lúhovacích reagentov.
3. Najvýraznejší efekt mechanickej aktivácie na lúhovanie koncentrátu v FeCl_3 , s dôrazom na minimálnu spotrebu energie mletia bol dosiahnutý pri vzorke so špecifickým povrchom $2,85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Pri tomto povrchu bola zistená najvyššia extrakcia Pb pri spotrebe energie mletia 403 kWh t^{-1} už po 5 min. lúhovania.
4. Priaznivý efekt mechanickej aktivácie sa prejavil aj vo výsledkoch lúhovania koncentrátu v $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, pri minimálnej spotrebe energie mletia 403 kWh t^{-1} a zistenom špecifickom povrchu $3,07 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. V tomto prípade bola zistená najvyššia extrakcia Cu po 120 min. lúhovania.
5. Pri porovnaní vplyvu aplikovaných lúhovacích reagentov na predupravený CuPbZn koncentrát sme dospeli k záveru, že lúhovanie v roztoku FeCl_3 je výhodnejšie z hľadiska extrakcie Zn (84 %) a Pb (100 %). V prípade tiomočovínového lúhovania bol zistený výraznejší vplyv vo výťažnostiach Cu (100 %).
6. Pomer tuhej a kvapalnej fázy, použitý v experimentoch, je vhodný pre štúdium kinetiky lúhovania CuPbZn koncentrátu. Pre poloprevádzkové overenie výskumu je potrebné aplikovať väčšie zahustenie reakčného prostredia.

Záverom je potrebné konštatovať, že ultrajemné mletie v atritore sa ukázalo efektívnym postupom predúpravy CuPbZn komplexného koncentráту pred ďalším spracovaním chemickou cestou.

Pod'akovanie: Autorky práce si dovoľujú vysloviť poďakovanie Slovenskej grantovej agentúre VEGA za podporu tejto práce (grant č. 2 / 6101 / 99).

Literatúra

- BALÁŽ, P. & KAMMEL, R. 1996. Application of Attritors in Hydrometallurgy of Complex Sulphidic Ores. *Metall*, 1996, vol. 50, no. 5, p. 345-347.
- BALÁŽ, P. 2000. *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*, Elsevier, Amsterdam 2000.
- BUTTINELLI, D., LAVECCHIA, R., LUPI, C., POCHETTI, F., GEVECI, A. & TOPKAYA, Y. 1990. Ferric chloride leaching of a complex copper-zinc sulphide ore in the presence of a solvent for elemental sulphur. *La Chimica & L'Industria*, 1990, vol. 72, p. 707-712.
- FICERIOVÁ, J., BALÁŽ, P. & GEŠPEROVÁ, D. 1999. Nekyanidové spôsoby lúhovania zlata a striebra z koncentrátu z Hodruše, predupraveného ultrajemným mletím. *Mineralia Slovaca*, 1999, vol. 31, no. 3-4, s. 363-368.
- GREIG, J. A. 1987. Oxidative chloride leaching of sulphide concentrates. *Separation Processes in Hydrometallurgy*, Ellis Horwood, Chichester, 1987, p. 35-48.
- HARVANOVÁ, J. 1999. Vplyv Cu, Zn a Fe na výťažnosť Au do roztoku tiomočoviny. *Mineralia Slovaca*, 1999, vol. 31, no. 3-4, s. 369-372.
- HAVLÍK, T. & KAMMEL, R. 1996. Behaviour of sulfur during leaching of sulfidic minerals. EPD Congress, In: *Proc. of TMS Meeting*, Anaheim, 1996, p. 843-849.
- HEEGN, H. 1986. DSc. Thesis. Research Institute of Mineral Processing of the Academy of Sciences of the GDR, Freiberg, 1986.
- SCHLITT, W. J., LARSON, W. C. & HISKEY, J. B. 1981. Thiourea as a lixiviant for gold and silver. Gold and silver leaching recovery and economics. In: *Proc. of AIME Meeting*, Chicago, 1981, p. 238-245.