

Vplyv mechanickej aktivácie na selektivitu kyslého lúhovania tetraedritu

Marcela Achimovičová¹, Peter Baláž a Jaroslav Briančin

An influence of mechanical activation on the selectivity of tetrahedrite acid leaching

Sulphidic mineral - tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ was subjected to leaching in a H_2SO_4 medium. Physico-chemical changes of a mechanically activated mineral were investigated before and after leaching using the infrared spectroscopy and the scanning electron microscopy. The mechanical activation of the mineral resulted in the mechanochemical surface oxidation and the formation of sulphates and iron carbonate. Further, the specific surface area and the crystal structure disordering of the mineral increased. These aspects influence the kinetics and the selectivity of acid leaching of tetrahedrite. The effect of the reaction surface decreases due to the agglomeration during the milling and the formation of iron hydroxyoxides or iron hydroxysulphates from admixed pyrite and adversely affects the extraction rate of metals from tetrahedrite.

Key words: tetrahedrite, mechanical activation, acid leaching, selectivity

Úvod

Sulfidický minerál tetraedrit je najbežnejším reprezentantom skupiny sulfosolí. Jeho zjednodušený vzorec je $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, ktorý korešponduje s nasledovnými oxidačnými stupňami jeho jednotlivých prvkov $\text{Cu}_{10}^{+}\text{Cu}_2^{2+}\text{Sb}_4^{3+}\text{S}_{13}^{2-}$. Tetraedrit býva často minoritnou zložkou v mnohých typoch rúd svetových ložísk a často obsahuje významné množstvá Ag (Johnson a kol., 1988). Minerál sa najčastejšie využíva ako zdroj medi, avšak obsah Sb, As a Hg, ktorý býva zvyčajne dosť vysoký spôsobuje, že tetraedrit je nevyhovujúci pre pyrometalurgické spracovanie tak z dôvodov ekologických ako aj technologických. Teda, hydrometalurgický spôsob spracovania predstavuje prirodzenú alternatívu extrakcie cenných kovov nachádzajúcich sa v tomto type rudy alebo koncentrátu.

Je známe, že tetraedrit je značne odolný voči väčšine lúhovacích činidiel, a preto na vylúhovanie jednotlivých kovov je potrebná vysoká teplota a tlak (Correia a kol., 1993). Na lúhovanie medených, zinkových oxidických rúd, fosfátových a mnohých iných rúd sa vo veľkej miere používa zriedená kyselina sírová (Habashi, 1993).

Rýchlosť lúhovania závisí okrem teploty, koncentrácie lúhovacieho činidla, rýchlosti miešania rmutu a jeho hustoty aj od veľkosti častíc lúhovaného materiálu. Mechanická aktivácia ako proces predúpravy, zmenšovania veľkosti častíc, tvorby nových povrchov a vytvárania defektnej štruktúry minerálov a voľba vhodného lúhovacieho činidla urýchľuje proces alternatívneho hydrometalurgického spracovania tetraedritu za účelom extrakcie kovov z tohto typu rudy alebo koncentrátu (Baláž, 2000; Baláž a kol., 1998; Baláž a kol., 1994).

Zvýšená reakčná schopnosť mechanicke aktivovaných sulfidov vedie v konečnom dôsledku k zníženiu aktivačnej energie a zvýšeniu rýchlosti lúhovania jednotlivých úžitkových kovov z minerálov (Achimovičová a kol., 2004; Achimovičová a Baláž, 2004). Toto následne vplyva aj na selektivitu lúhovania, ktorú môžeme definovať ako zhodnotenie efektívnosti vylúhovania úžitkovej zložky oproti vylúhovaniu neúžitkovej zložky (Baláž, 2000).

Cieľom tejto práce bola analýza vplyvu mechanickej aktivácie tetraedritu $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ na kinetiku a selektivitu kyslého neoxidačného lúhovania medi a antimónu v roztoku kyseliny sírovej.

Experimentálna časť

Pre štúdium selektívneho lúhovania bol použitý minerál tetraedrit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Rudňany, Slovensko), ktorého minoritnými zložkami boli pyrit a kremeň. Chemické zloženie tetraedritu bolo nasledovné: 33,40 Cu; 20,24 Sb; 30,74 S; 5,02 Hg; 4,42 Fe; 2,10 As; 0,80 Zn; 2,83 % SiO_2 a nerozpustný zvyšok predstavoval 0,43 %.

Minerál bol podrobený mechanickej aktivácii mletím v planetárnom mlyne Pulverisette 4 (Fritsch, Nemecko) za týchto podmienok: guľová náplň 25 guľičiek s priemerom 15 mm a 5 guľičiek s priemerom 25 mm, materiál mlecích telies a komôr bol karbid wolfrámu, navážka 20 g, čas suchého mletia 5-30 min a relatívne zrýchlenie mlyna b/g = 10,3.

¹ Mgr. Marcela Achimovičová, PhD., Prof. RNDr. Peter Baláž, DrSc. a doc. RNDr. Jaroslav Briančin, PhD. Ústav geotechniky SAV, 043 53 Košice, Watsonova 45, achimovic@saske.sk
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 7. 10. 2005)

Lúhovanie bolo realizované v 500 ml sklenenom reaktore s miešadlom, pri nasledovných podmienkach: 200 ml lúhovacieho roztoku H_2SO_4 (170 g.l^{-1}), 0,5 g vzorky tetraedritu, pracovná teplota $90 \text{ }^\circ\text{C}$, otáčky miešadla $8,33 \text{ s}^{-1}$, atmosferický tlak. Pre stanovenie obsahu jednotlivých kovov bolo odoberaté 1 ml kvapalnej fázy pomocou automatickej pipety. Stanovenie obsahu jednotlivých kovov v roztoku po lúhovaní bolo realizované metódou atómovej absorpčnej spektrometrie na prístroji SPECTR AA-30 (Varian, Austrália).

Meranie infračervených spektier bolo realizované na prístroji SPECORD IR 75 (Carl Zeiss, Nemecko) použitím KBr techniky.

Špecifický povrch vzoriek tetraedritu, S_A bol určený metódou nízko-teplotnej adsorpcie dusíka na prístroji GEMINI 2360 (Micromeritics, USA). Špecifický povrch vzoriek tetraedritu, S_G bol štatisticky určený z dát distribúcie veľkosti častíc nameraných na granulometri Helos and Rodos (Sympatec, Germany).

Mikrosnímky vzoriek boli namerané pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu BS 300 (Tesla, Česká republika).

Porušenie štruktúry mechanickeho aktivovaného tetraedritu bolo určené z dát difrakčnej fázovej analýzy realizovanej na difraktometri Dron 2.0 (Rusko) v nasledovnom režime: žiarenie $CuK\alpha$, 30 kV, 20 mA ; časová konštanta 1 s; citlivosť merania $10 \text{ impulzov.s}^{-1}$; rýchlosť pohybu detektora $2^\circ.\text{min}^{-1}$; rýchlosť pohybu papiera $2,4 \text{ mh}^{-1}$. Mriežkové mikrodeformácie, ε (Klug a Alexander, 1972) boli vypočítané podľa rovnice

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a} = \frac{b}{4R \tan \theta} \cdot 1000 \quad (1)$$

kde $\Delta a/a$ – relatívna mikrodeformácia (%), b – polšírka difrakčnej čiary (222) $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ (mm), R – polomer goniometra (mm) a θ – difrakčný uhol.

Selektivita lúhovania bola definovaná ako pomer výťažností úžitkového kovu (Cu) k výťažnosti antimónu (Sb). Kinetika lúhovania $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ bola popísaná empirickou rovnicou podľa Dutrizaca (1982)

$$\varepsilon_{Me} = k(1) + k(2) t_L + k(3) t_L^2 \quad (2)$$

kde ε_{Me} – výťažnosť kovov do roztoku; $k(2)$, $k(3)$ – rýchlostné konštanty reakcie a t_L – čas lúhovania. Počiatočné rýchlostné konštanty $k(2) = k_{Me}$ boli určené z derivácie rovnice (2) pre $t_L = 0 \text{ min}$.

Výsledky a diskusia

Mechanochemická povrchová oxidácia tetraedritu

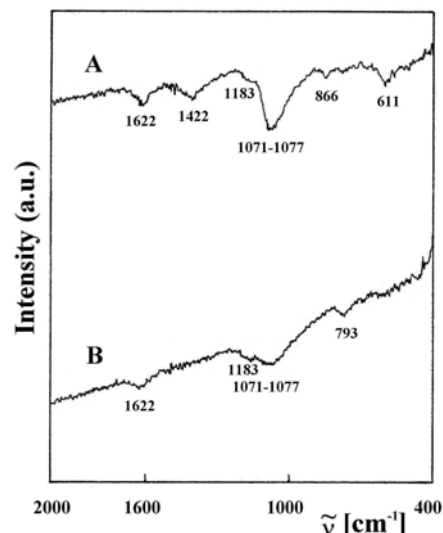
Komplexnosť povrchových premien tetraedritu pri mechanickej aktivácii dokumentujú infračervené spektrá na obr. 1A. Identifikačný pík $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ leží v oblasti 330 cm^{-1} , čo je mimo rozsahu použitého prístroja (Liese, 1974). Zo spektra však vyplýva, že mletím tetraedritu došlo k mechanochemickej povrchovej oxidácii sulfidu na sulfáty, ktorým zodpovedajú charakteristické vlnóty $1071\text{-}1077 \text{ cm}^{-1}$ a 611 cm^{-1} . Pás pri 1622 cm^{-1} odpovedá vlhkosti v KBr tablete (Nakamoto, 1978). Prímiesnemu kremeňu pravdepodobne prislúchajú pásy pri 1183 a 793 cm^{-1} (Farmer, 1974), ktoré sú nevýrazné a naviac superponujú s pásmi zodpovedajúcimi sulfátom. Karbonáty sa prejavujú vibráciami CO_3^{2-} skupiny pri 866 a $1422\text{-}1433 \text{ cm}^{-1}$. Podľa Farmera (1974) tieto vibrácie zodpovedajú $FeCO_3$ ku ktorého tvorbe dochádza pravdepodobne reakciou porušeného povrchu minerálu so vzdušným CO_2 .

Obr.1. IČ spektrum tetraedritu $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ mechanickeho aktivovaného 15 min:

A – pred lúhovaním, B – po lúhovaní

Fig.1. IR spectrum of tetraedrite $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ mechanically activated 15 min:

A – before leaching, B – after leaching

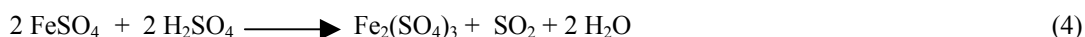


Kyslé lúhovanie mechanickeho aktivovaného tetraedritu.

Vplyv mechanickej aktivácie na reaktivitu MeS sa študuje už dlhé roky. Mechanickou aktiváciou sa porušujú povrchové vrstvy študovaných sulfidických minerálov a dochádza i k porušeniu štruktúry v objeme materiálu (Baláž, 2000; Baláž a Bastl, 1990; Tkáčová a Baláž, 1990; Godočiková et al., 2002). Povrchové vrstvy sa stávajú značne heterogénne z morfológického aj energetického hľadiska. Dochádza tu

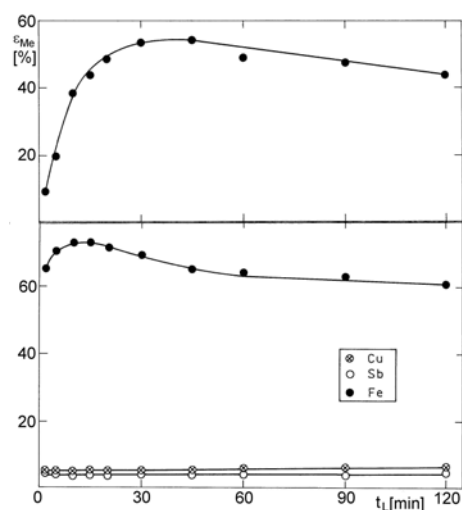
totiž k prerušeniu chemických väzieb, čo následne ovplyvňuje reaktivitu sulfidov v procese kyslého lúhovania. Porovnaním IČ spektier na obr. 1 A a B možno konštatovať, že lúhovaním tetraedritu mechanicky aktivovaného 15 min nedochádza k výrazným zmenám na jeho povrchu, až na vymiznutie píkov odpovedajúcich karbonátu železa.

Z kinetiky lúhovania prezentovanej na obr. 2 A, B vyplýva skutočnosť, že tetraedrit je značne odolný voči aplikácii H_2SO_4 za atmosférického tlaku. Kým u mechanicky aktivovaného tetraedritu prechádza do roztoku prímiesne železo (72 %), Cu (12 %) a Sb (8 %), u neaktivovanej vzorky sa pri kyslom lúhovaní rozpúšťa len Fe (54 %). Vysoká výťažnosť železa je spôsobená tým, že železo nachádzajúce sa v $FeCO_3$ vzniknutom mechanochemickou povrchovou oxidáciou a v prímiesnom pyrite je ľahko vylúhovateľné kyselinou sírovou, ak sa nachádza vo forme karbonátu a sulfátu podľa rovníc 3 a 4.

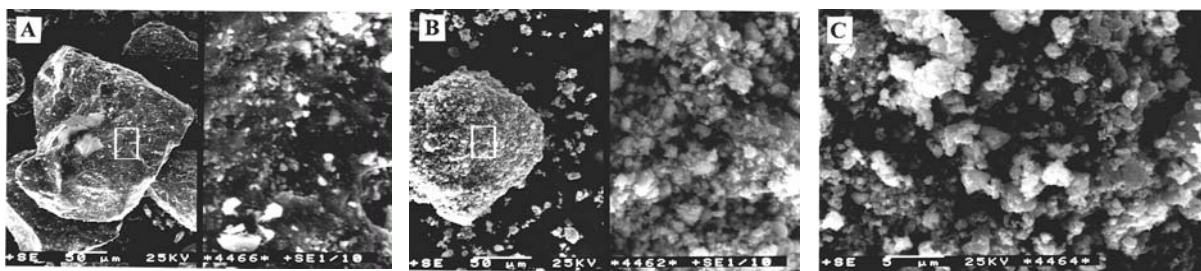


O tomto fakte svedčí práve vymiznutie pásov na IČ spektre odpovedajúcim karbonátu (obr. 1B). Pás odpovedajúci sulfátom je síce menej intenzívny v porovnaní s nelúhovaným tetraedritom, ale pravdepodobne počas lúhovania dochádza k tvorbe hydroxyoxidov alebo hydroxysulfátov železa, ktoré sú konečnými produktami zvetrávania pyritu v mierne kyslom až neutrálnom prostredí (Murad a Rojík, 2003; Sasaki a Konno, 2000).

Obr.2. Výťažnosť kovov do roztoku ε_{Me} , ($Me = Cu, Fe, Sb$) vs. čas lúhovania t_L pre tetraedrit $Cu_{12}Sb_4S_{13}$: A - neaktivovaný, B - mechanicky aktivovaný 15 min.
Fig. 2. Recovery of metals into solution ε_{Me} , ($Me = Cu, Fe, Sb$) vs. time of leaching for tetraedrite $Cu_{12}Sb_4S_{13}$: A - as-received, B - mechanically activated 15 min.



REM analýza tetraedritu pred lúhovaním ilustruje jeho ostré zrná na obr. 3A. V dôsledku mechanickej aktivácie dochádza k nárastu podielu jemnejších častíc a k ich spájaniu do aglomerátov (obr. 3B). Aglomeráty dokonca dosahujú rozmery porovnateľné s neaktivovanými časticami. Vzorka tetraedritu po lúhovaní (obr. 3C) má povrchovú morfológiu podobnú s povrchom vzorky pred lúhovaním (obr. 3B), čo môže dokumentovať prítomnosť sulfátov, prípadne hydroxysulfátov na povrchu tetraedritu.



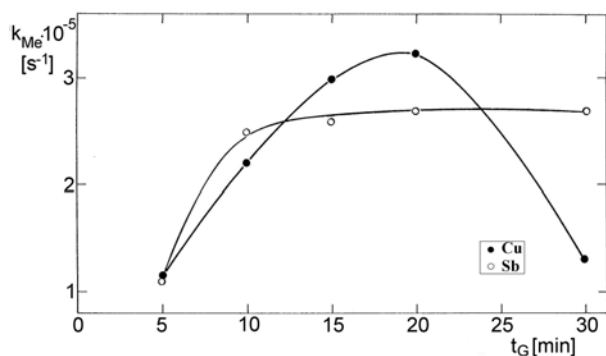
Obr. 3. Mikrosnímky tetraedritu, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$. A – neaktivovaný $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ (-200 μm); B, C – mechanicky aktivovaný $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ (15 min); A, B – pred lúhovaním; C – po lúhovaní
Fig. 3. Scanning electron micrographs of tetraedrite, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$: A-as received $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ (-200 μm); B, C- mechanically activated $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ (15 min); A, B – before leaching; C- after leaching

Vplyv porušenia kryštálovej štruktúry tetraedritu na kinetiku a selektivitu kyslého lúhovania

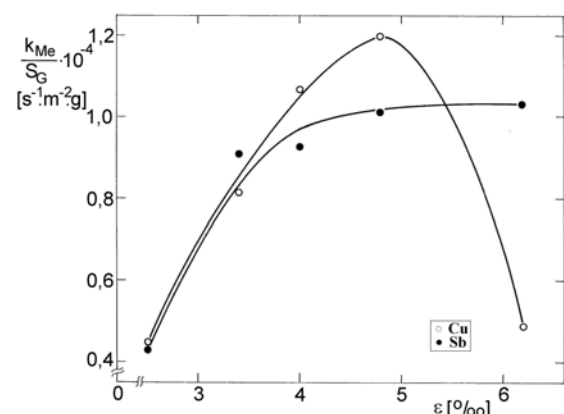
Rýchlostné konštanty lúhovania Cu a Sb v závislosti od času mechanickej aktivácie sú znázornené na obr. 4. Zo závislosti vyplýva, že so zvyšovaním času mechanickej aktivácie sa zvyšuje aj rýchlosť lúhovania oboch kovov. Maximálna hodnota rýchlostnej konštanty k_{Me} pre Cu sa dosahuje pri $t_G = 20$ min.

Špecifické rýchlostné konštanty k_{Me}/S_G (t.j. vzťahnuté na špecifický povrch S_G) vynesené v závislosti od hodnôt porušenia štruktúry minerálu definovaných hodnotami mikrodeformácie ε (obr.5) potvrdzujú predchádzajúce tvrdenie, pretože vrchol pri $\varepsilon = 4,8$ ‰ zodpovedá času mechanickej aktivácie 20 minút,

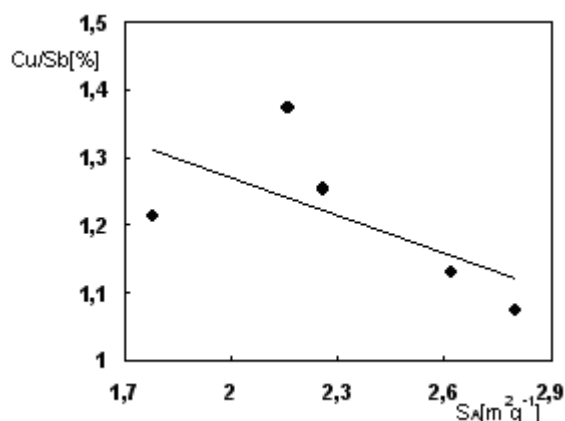
s výnimkou špecifickej rýchlostnej konštanty antimónu - k_{Sb}/S_G , ktorá sa ďalej mierne zvyšuje s narastajúcimi hodnotami mikrodeformácie ε . S ďalším zvyšovaním času mechanickej aktivácie rýchlosť lúhovania Cu prudko klesá a rýchlosť lúhovania Sb sa stáva konštantnou, pravdepodobne v dôsledku aglomeračného efektu (Tkáčová, 1989; Baláž, 2000).



Obr. 4. Závislosti rýchlostnej konštanty lúhovania kovov k_{Me} ($Me=Cu, Sb$) od času mletia $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, t_G .
Fig. 4. Dependence of the leaching rate constants of metals k_{Me} ($Me=Cu, Sb$) vs. time of mechanical activation of $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, t_G .



Obr. 5. Závislosti špecifickej rýchlostnej konštanty lúhovania kovov, k_{Me}/S_G ($Me=Cu, Sb$) od mikrodeformácie tetraedritu, ε .
Fig. 5. Dependences of specific rate constant of metals leaching, k_{Me}/S_G ($Me=Cu, Sb$) vs. tetrahedrite microdeformation, ε .



Obr. 6. Selektivita lúhovania, Cu/Sb mechanickeho aktivovaného tetraedritu vs. špecifický povrch S_A , (čas lúhovania $t_L=20$ min.)
Fig. 6. Selectivity of leaching, Cu/Sb of mechanically activated tetrahedrite vs. specific surface area, S_A ; (time of leaching $t_L=20$ min.)

Selektivita lúhovania $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ definovaná pomerom výťažností Cu/Sb v závislosti od špecifického povrchu (obr. 6) dokumentuje súvislosť medzi novovytvoreným povrchom pri mletí a pomerom výťažností Cu/Sb. Z lineárneho trendu s klesajúcou tendenciou vyplýva, že s narastajúcim špecifickým povrchom klesá pomer výťažností Cu/Sb, čo svedčí o tom, že výťažnosť Sb v porovnaní s výťažnosťou Cu narastá s rastúcim časom mechanickej aktivácie. Mechanickou aktiváciou sa totiž labilizuje kryštalová štruktúra mriežky $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, pričom sa pravdepodobne porušujú väzby s Cu a s Sb, a tým sa uľahčuje ich prevod do výluhu. Vzájomný pomer oboch diskutovaných kovov pravdepodobne súvisí s komplikovaným chemizmom rozpúšťania tetraedritu.

Tetraedrit je typickým predstaviteľom odolných sulfidov a chemizmus jeho lúhovania v prostredí zriedenej H_2SO_4 nie je možné uspokojivo popísať bez toho, aby sme nemali k dispozícii nevyhnutné doplňujúce informácie o fázovom zložení produktov lúhovania, pH roztoku, prípadne ďalšie analýzy povrchových vrstiev v priebehu lúhovania. Situácia je navyše komplikovaná tým, že existujú rozdiely medzi rozpúšťanosťou Sb^{3+} a Sb^{5+} formy antimónu.

Záver

Mechanická aktivácia spôsobuje mechanochemickú povrchovú oxidáciu tuhej fázy, ktorej dôsledkom je formovanie sulfátov a karbonátov na povrchu $Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Tieto produkty ovplyvňujú rýchlosť lúhovania kovov v počiatočnej fáze, pretože sú vo forme sulfátov, ktoré sú ľahko rozpustné v lúhovacom médiu.

Porušenie štruktúry minerálov (definované hodnotami mikrodeformácie, ε) taktiež jednoznačne pozitívne ovplyvňuje rýchlosť lúhovania kovov z tetraedritu. S narastajúcim časom mechanickej aktivácie ($t_G > 20$ min) dochádza k efektu aglomerácie, ktorý nepriaznivo ovplyvňuje rýchlosť extrakcie kovov z tetraedritu. Na základe výsledkov selektivity lúhovania tetraedritu definovanej pomerom výťažností Cu/Sb môžeme konštatovať, že lúhovanie kovov prebieha selektívne v dôsledku mechanickej aktivácie tetraedritu.

Pod'akovanie: Autori práce si dovoľujú vysloviť pod'akovanie Slovenskej agentúre VEGA (projekt 2/5151/5), Agentúre pre vedu a techniku (projekt 20-018402) a Centru excelencie NANOSMART za podporu tejto práce.

Literatúra - References

- Achimovičová, M.: Selective leaching of metals from mechanically activated sulphides. *Acta Montanistica Slovaca*, 1988, vol.3, no.2, p.172-176.
- Achimovičová, M., Baláž, P., Briančin, J.: Influence of mechanical activation on selectivity of acid leaching of arsenopyrite., *In: Proc. of 1st Int. Conference „Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology“*, Eds. Agioutantis, Z., Komnitsas, K., Chania, 2004, p.679-683.
- Achimovičová, M., Baláž, P.: Vplyv mechanickej aktivácie na selektivitu lúhovania bornitu., *Acta Montanistica Slovaca*, 2004, vol.9, no.4, p.433-437.
- Baláž, P., Bastl, Z.: Štúdium vlastností sulfidických minerálov metódou fotoelektrónovej spektroskopie., *Rudy*, 1990, vol.9-10, p.265-268.
- Baláž, P., Kammel, R., Achimovičová, M.: Selective hydrometallurgical extraction of mercury, antimony and silver from mechanochemically treated tetrahedrite concentrate., *Metall*, 1994, vol.3, p.217-220.
- Baláž, P., Achimovičová, M., Ficeriová, J., Kammel, R., Šepelák, V.: Leaching of antimony and mercury from mechanically activated tetrahedrite., *Hydrometallurgy*, 1998, 47, p.297-307.
- Baláž, P.: Extractive Metallurgy of Activated Minerals., *Elsevier, Amsterdam*, 2000.
- Correia, M., J., N., Carvalho, J., R., Monhemius, A., J.: Study of the autoclave leaching of a tetrahedrite concentrate., *Minerals Engineering*, 1993, Vol.6, No.11, p.1117-1125.
- Dutrizac, J., E.: Ferric ion leaching of chalcopyrites from different localities., *Metallurgical Transactions B*, 1982, vol.13 B, p.303-309.
- Farmer, V., C.(Ed.): The Infrared Spectra of Minerals, Monograph 4., *Mineralogical Society, London*, 1974.
- Godočiková, E., Baláž, P., Bastl, Z., Brabec, L.: Spectroscopic study of the surface oxidation of mechanically activated sulphides., *Applied Surface Science*, 2002, vol.200, p.36-47.
- Habashi, F.: A Textbook of Hydrometallurgy., *Métallurgie Extractive Québec, Enr., Sante Foy*, 1993.
- Johnson, N., E., Craig, J., R., Rimstidt, J., D.: Crystal chemistry of tetrahedrite., *American Mineralogist*, 1988, vol.73, p.389-397.
- Klugg, H., P., Alexander, L., G.: X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials., *J.Wiley, Inc., New York*, 1972.
- Kulebakin, V., G.: Transformations of Sulphides by Activation., *Nauka (in Russian), Novosibirsk*, 1983.
- Liese, H.: Infrared absorption (435 to 250 cm⁻¹) and ultraviolet emission analyses of selected sulphides and sulphosalts a correlative Study., *Applied Spectroscopy*, 1974, vol.28, p.135-139.
- Murad, E., Rojik, P.: Iron-rich precipitates in mine drainage environment: Influence of pH on mineralogy., *American Mineralogist*, 2003, vol.88, p.1915-1918.
- Nakamoto, K.: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds., *J.Wiley and Sohns, New York*, 1978.
- Sasaki, K., Konno, H.: Morphology of jarosite-group compounds precipitated from biologically and chemically oxidized Fe ions. *The Canadian Mineralogist*, 2000, vol.38, p.45-56.
- Tkáčová, K.: Mechanical Activation of Minerals., *Elsevier, Amsterdam*, 1989.
- Tkáčová, K., Baláž, P.: Thermal characterization of changes in structure and properties of chalcopyrite after mechanical activation., *Thermochimica Acta*, 1990, vol.170, p.277-288.