

Alkalické lúhovanie mechanicky aktivovaného berthieritu FeSb_2S_4 a boulangeritu $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$

Marcela Achimovičová¹ a Peter Baláž

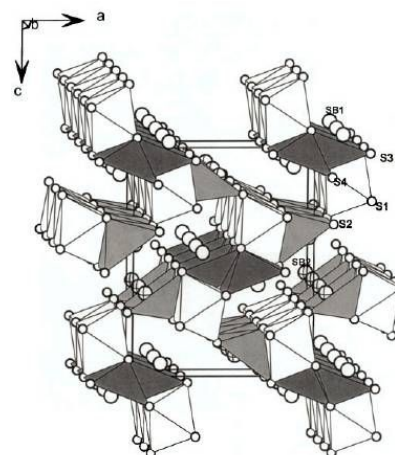
Alkaline leaching of mechanically activated berthierite and boulangerite

In this study, changes in the surface area, morphology and the leachability of antimony from mechanically activated berthierite FeSb_2S_4 , boulangerite - $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ by a high-energy planetary mill were investigated. It appears, that an extraction of antimony from these complex sulphosalts in the alkaline solution of sodium sulphide is positively affected by the mechanical activation. An influence of milling on the mineral particle size and shape was studied by scanning electron microscopy. The temperature dependencies of alkaline leaching of berthierite were investigated in the interval of 323-363 K. The resulting experimental activation energies E_A were $0.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $6.78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for mechanically activated berthierite. The values E_A are characteristic for a process controlled by diffusion as the rate controlling step of leaching reaction.

Key words: berthierite, boulangerite, mechanical activation, alkaline leaching

Úvod

Berthierit je sulfosol, v prírode sa vyskytuje v masívnej alebo zrnitej forme s prizmatickými až vláknitými kryštálmi s rozmi do 1 cm (Dana and Dana, 1997). Kryštalizuje v ortorombickej sústave. Kryštalová štruktúra berthieritu bola prvýkrát určená a upresnená v 1955 (Buerger and Hahn, 1955). Neskôr bola overená a bol potvrdený charakter fázového prechodu pri 348 K (Lukaszewicz et al., 2001). Obr. 1 poskytuje trojrozmerný pohľad na štruktúru FeSb_2S_4 pozdĺž osí [010]. Trojrozmerná štruktúra sa skladá z dvoch typov polyédrov: oktaédrických bipyramíd $[\text{FeS}_6]$ a ortorombických pyramíd $[\text{SbS}_5]$. Zdieľaním dvoch protiľahlých hrán oktaédrov sa formujú nekonečné reťazce $[\text{FeS}_4]_n^{6n-}$. Katióny Sb^{3+} sú vložené medzi reťazce, vnútri ortorombických pyramíd.



Obr. 1. Kryštalová štruktúra FeSb_2S_4 pozdĺž osí [010] s pyramídami $[\text{SbS}_5]$ (Lukaszewicz et al., 2001).

Fig. 1. Crystal structure of FeSb_2S_4 along [010] with $[\text{SbS}_5]$ pyramids (Lukaszewicz et al., 2001).

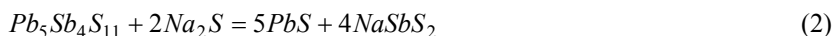
Boulangerit $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ je sulfosol s ihlicovitými kryštálmi, zriedka sa vyskytujúci ako prstence, vlákna, resp. kompaktné viazané. Kryštály sú málokedy ukončené (Anthony et al., 1990). Boulangerit kryštalizuje v monoklinickej sústave. Z literatúry je známe, že boulangerit je polovodič vytvárajúci superštruktúry v dôsledku usporiadania katiónov, ako aj usporiadané-neusporiadané štruktúry (Heuer et al., 2004).

Obidva tieto minerály obsahujú antimón, ktorý je škodlivým komponentom pre ich možné pyrometalurgické spracovanie, pretože zvyšuje náklady na spracovanie a zároveň negatívne ovplyvňuje životné prostredie (Dayton, 1982; Habashi, 1996, 2002, 2003). Riešením problému odstránenia antimónu z uvedených minerálov môže byť alkalické lúhovanie v sulfide sódnom, ktoré zabezpečuje selektívny prevod Sb do roztoku (Anderson et al., 1994; Javorka and Fröhlich, 1996; Baláž, 2000; Baláž and Achimovičová, 2006).

Alkalické lúhovanie berthieritu a boulangeritu, s cieľom previesť antimón do rozpustnej formy, je možné popísať nasledujúcimi hypotetickými reakciami:

¹ Mgr. Marcela Achimovičová, PhD., Prof. RNDr. Peter Baláž, DrSc., Ústav geotechniky SAV, 043 53 Košice, Watsonova 45, achimovic@saske.sk

(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 21. 12. 2006)



FeS a PbS tvoria v reakciách (1) a (2) tuhé fázy a antimón selektívne prechádza do roztoku vo forme rozpustného antimonitanu. Berthierit a boulangerit patria medzi odolné minerály. V predchádzajúcich prácach bolo preukázané, že alkalické lúhovanie odolných sulfosolí (tetraedrit, enargit, jamesonit) je veľmi efektívne a ich mechanická aktivácia zvyšuje rýchlosť extrakcie antimónu a arzenu. (Baláž et al., 1994, 1995, 1998, 1999, 2000; Achimovičová et al., 1998; Baláž and Achimovičová, 2006).

Cieľom tejto práce bolo zhodnotiť lúhovateľnosť mechanicky aktivovaného berthieritu a boulangeritu a vypočítať experimentálnu aktivačnú energiu pre proces alkalického lúhovania mechanicky aktivovaného berthieritu pri rôznych teplotách.

Experimentálna časť

Pre štúdium alkalického lúhovania boli použité minerály berthierit $FeSb_2S_4$ (Herja, Romania) a boulangerit $Pb_5Sb_4S_{11}$ (Goldberg, Germany). Ich chemické zloženie v tab. 1.

Tab. 1. Chemické zloženie študovaných minerálov.

Tab.1. Chemical composition of minerals under study.

Minerál	Chemické zloženie [%]				
	Sb	Fe	Pb	S	I.R. ^a
Berthierit $FeSb_2S_4$	51,9	10,1	—	27,57	10,43
Boulangerit $Pb_5Sb_4S_{11}$	22,2	—	52,9	17,8	7,1

^a nerozpustný zvyšok

Minerály boli podrobené mechanickej aktivácii mletím v planetárnom mlyne Pulverisette 6 (Fritsch, Nemecko) pri týchto podmienkach: navážka do mlyna 10 g, guľová náplň 50 guľičiek s priemerom 10 mm, materiál mlecích telies a komory bol WC, čas suchého mletia (v argóne) 20 min a otáčky mlyna 400 min⁻¹.

Lúhovanie bolo uskutočnené v 500 ml sklenenom reaktore s miešadlom, pri nasledovných podmienkach: 400 ml lúhovacieho roztoku (100 g.L⁻¹ Na₂S + 20 g.L⁻¹ NaOH), 1 g vzorky sulfidu, pracovná teplota 323, 343, 353, 363 K pre berthierit a 343 K pre boulangerit, otáčky miešadla 500 min⁻¹, atmosférický tlak. Pre stanovenie obsahu antimónu metódou atómovej absorpčnej spektrometrie na prístroji SPECTR AA-30 (Varian, Austrália) bolo odoberaných 5 ml kvapalnej fázy pomocou automatickej pipety.

Kinetika lúhovania $FeSb_2S_4$ a $Pb_5Sb_4S_{11}$ bola popísaná empirickou rovnicou podľa Dutrizaca (1982)

$$\varepsilon_{Me} = k_1 + k_2 t_L + k_3 t_L^2 \quad (3)$$

kde ε_{Me} – výťažnosť antimónu do roztoku v rozsahu (0-1); k_1 – bezrozmerná konštanta; k_2, k_3 – rýchlostné konštanty reakcie (s⁻¹) a t_L – čas lúhovania (min). Počiatočná rýchlostná konštanta $k_0 = k_2 + 2k_3 t_L$ bola určená z derivácie rovnice (3) pre $t_L = 0$ min.

Špecifický povrch vzoriek berthieritu a boulangeritu bol určený metódou nízkoteplotnej adsorpcie dusíka na prístroji GEMINI 2360 (Micromeritics, USA).

Mikrosnímky vzoriek boli namerané na skenujúcom elektrónovom mikroskope BS 300 (Tesla, Česká republika).

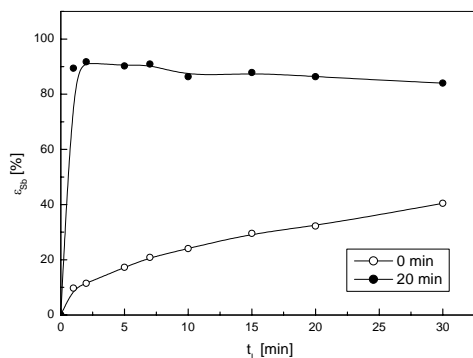
Kvalitatívna difrakčná analýza berthieritu (JCPDS 80-1713) s minoritnou fázou stibnitu (JCPDS 42-1393) a boulangeritu (JCPDS 18-686) bola realizovaná na RTG difraktometri DRON 2.0 (Techsnabexport, Rusko) s goniometrom GUR 5 a FeK_α žiarením.

Výsledky a diskusia

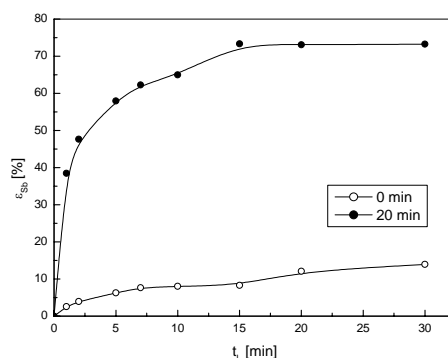
Vplyv mechanickej aktivácie na lúhovateľnosť berthieritu a boulangeritu

Neaktivovaný a mechanicky aktivovaný berthierit a boulangerit boli lúhované v roztoku sulfidu sodného. Obr. 2-3. dokumentujú výťažnosť antimónu do roztoku ako funkciu času lúhovania. Výťažnosť antimónu vzrástla dvojnásobne pre berthierit a 5,3-násobne pre boulangerit počas 30 minút lúhovania, v porovnaní s neaktivovanou vzorkou berthieritu a boulangeritu.

Tomuto zodpovedá aj rozdielna rýchlosť extrakcie antimónu, charakterizovaná rýchlostnými konštantami k_0 (Tab.2). Špecifické rýchlostné konštanty definované pomerom k_0/S_A narastajú pre obidva študované minerály. Tento pomer, k_0/S_A je vyšší pre mechanicky aktivované vzorky, čo podporuje argument, že alkalické lúhovanie berthieritu a boulangeritu patrí medzi štruktúrne citlivé reakcie.



Obr. 2. Výťažnosť antimónu do roztoku, ε_{sb} vs. čas lúhovania, t_L pre neaktivovaný a mechanicky aktivovaný FeSb_2S_4 . Čas mechanickej aktivácie 20 min, teplota lúhovania 343 K.
 Fig. 2. Recovery of antimony into leach, ε_{sb} vs. time of leaching, t_L for non-activated and mechanically activated FeSb_2S_4 . Milling time 20 min, temperature of leaching 343 K.



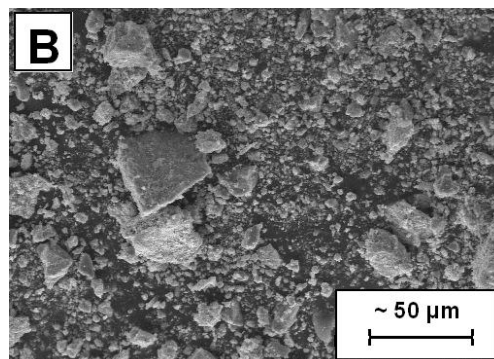
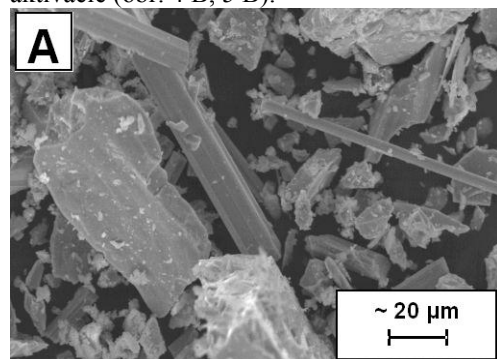
Obr. 3. Výťažnosť antimónu do roztoku, ε_{sb} vs. čas lúhovania, t_L pre neaktivovaný a mechanicky aktivovaný $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$. Čas mechanickej aktivácie 20 min, teplota lúhovania 343 K.
 Fig. 3. Recovery of antimony into leach, ε_{sb} vs. time of leaching, t_L for non-activated and mechanically activated $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$. Milling time 20 min, temperature of leaching 343 K.

Tab. 2. Čas mechanickej aktivácie, t , špecifický povrch, S_A , počiatková rýchlostná konštanta reakcie lúhovania berthieritu a boulangeritu, k_0 a špecifická rýchlostná konštanta reakcie lúhovania berthieritu a boulangeritu, k_0/S_A .

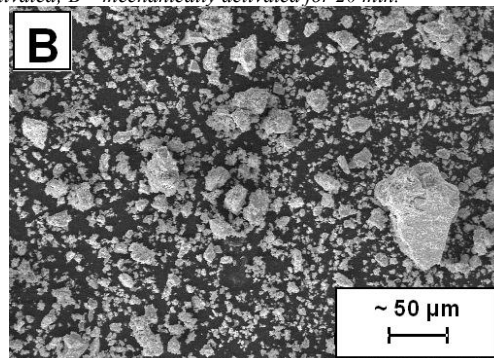
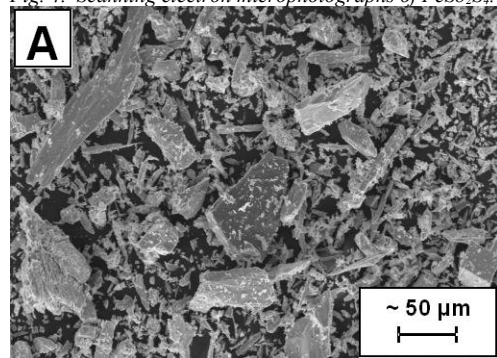
Tab. 2. Time of mechanical activation, t , specific surface area, S_A , initial rate constant of antimony leaching, k_0 and specific rate constant of antimony leaching, k_0/S_A for berthierite and boulangerite.

Minerál	t [min]	S_A [m^2g^{-1}]	$k_0 \cdot 10^{-5}$ [s^{-1}]	$k_0/S_A \cdot 10^{-5}$ [$\text{s}^{-1}\text{m}^2\text{g}$]
Berthierit FeSb_2S_4	0	0,61	28,61	46,82
	20	1,58	81,98	52,00
Boulangerit $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	0	0,29	12,00	41,41
	20	0,97	92,00	95,22

REM snímky na obr. 4-5 dokumentujú primárny efekt mechanickej aktivácie – zdobňovanie častíc, ktorého následkom sú zmeny fyzikálno-chemických vlastností partikulárneho systému (Baláž, 2000). Neaktivovaná vzorka berthieritu má ostré ihlicovité zrná (obr. 4A), u neaktivovaného boulangeritu prevládajú zrná nepravidelného tvaru (obr. 5A) a podiel častíc s menším rozmerom narastá v dôsledku mechanickej aktivácie (obr. 4 B, 5 B).



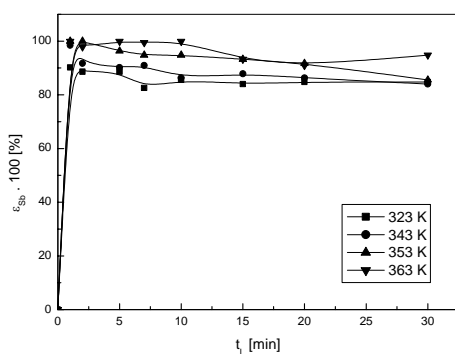
Obr. 4. REM snímky FeSb_2S_4 . A – neaktivovaný; B – mechanicky aktivovaný 20 min.
 Fig. 4. Scanning electron microphotographs of FeSb_2S_4 . A – non-activated; B – mechanically activated for 20 min.



Obr. 5. REM snímky $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$. A – neaktivovaný; B – mechanicky aktivovaný 20 min.
 Fig. 5. Scanning electron microphotographs of $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$. A – non-activated; B – mechanically activated for 20 min.

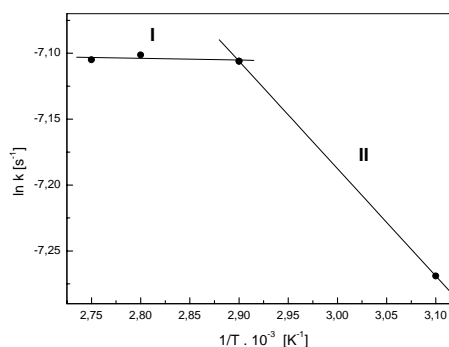
Teplotná citlivosť lúhovania mechanicky aktivovaného berthieritu

Závislosť mechanicky aktivovaného berthieritu od času lúhovania je prezentovaná na obr.6. a popisuje teplotnú citlivosť reakcie (1) študovanú v teplotnom intervale 323-363 K. Závislosť počiatkových rýchlostných konštánt, k_0 na teplote pre mechanicky aktivovaný berthierit je znázornená v Arrheniovských koordinátach na obr. 7. Zlom na grafe indikuje zmenu reakčného mechanizmu alkalického lúhovania berthieritu, ktorý zodpovedá štruktúrnemu fázovému prechodu v teplotnom intervale 323-365 K (Lukaszewicz et al., 2001). Študovaný teplotný interval je možné rozdeliť na dve oblasti (I, II), charakterizované dvomi rozdielnymi hodnotami experimentálnej aktivačnej energie, E_A . Experimentálne aktivačné energie $0,11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $6,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vypočítané spracovaním získaných výsledkov pre oblasti I a II indikujú, že uvoľňovanie antimónu z mriežky FeSb_2S_4 je sťažené difúznym procesom cez vrstvu tuhého produktu – FeS ako rýchlosť určujúceho kroku reakcie alkalického lúhovania berthieritu (Habashi, 1974; Baláž, 2000). Tieto hodnoty E_A zároveň poukazujú na to, že mechanizmus alkalického lúhovania berthieritu sa nezmenil, čo je v súlade s konštatovaním Lukaszewicza a spoluautorov (2001), že fázový prechod v FeSb_2S_4 je izoštruktúrny, bez zmeny symetrie kryštálovej mriežky, a teda neovplyvňuje rýchlosť určujúci krok reakcie alkalického lúhovania.



Obr. 6. Výťažnosť antimónu, ε_{Sb} vs. čas lúhovania, t_L FeSb_2S_4 . Čas mletia 20 min.

Fig. 6. Recovery of antimony, ε_{Sb} vs. time of leaching, t_L for mechanically activated FeSb_2S_4 , Milling time 20 min.



Obr. 7. Arrheniovská závislosť lúhovania mechanicky aktivovaného FeSb_2S_4 . Čas mletia 20 min.

Fig. 7. Arrhenius plot of leaching for mechanically activated FeSb_2S_4 , Milling time 20 min.

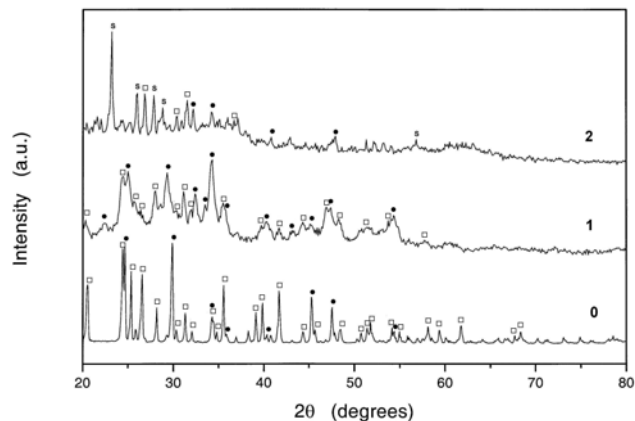
RTG analýza berthieritu poukázala na významné zmeny v štruktúre tuhej fázy po lúhovaní. Obr. 8. znázorňuje difraktogramy neaktivovaného berthieritu, mechanicky aktivovaného berthieritu a tuhého zvyšku po lúhovaní mechanicky aktivovaného berthieritu. Mechanická aktivácia FeSb_2S_4 spôsobila posun a rozšírenie jeho pôvodných difrakčných línií. Avšak alkalickým lúhovaním mechanicky aktivovaného FeSb_2S_4 došlo k jeho úplnej dekompozícii a následnému formovaniu nového fázového produktu – síry S (JCPDS 8-277). Síra pravdepodobne vznikla rozkladom amorfného FeS, ktorý je produktom reakcie alkalického lúhovania berthieritu (1). Podobný výsledok bol pozorovaný pre hexagonálny pyrotit podrobený starnutiu v suchom aj vlhkom prostredí (Mikhlin et al., 2002).

Obr. 8. RTG záznamy FeSb_2S_4 : 0 – neaktivovaný, 1 – mechanicky aktivovaný, 2 – mechanicky aktivovaný po alkalickom lúhovaní.

□ – berthierit, ● – stibnit, S – síra

Fig. 8. XRD - patterns of FeSb_2S_4 : 0 - non-activated, 1 - mechanically activated, 2 - mechanically activated after alkaline leaching.

□ – berthierite, ● – stibnite, S – sulphur



Záver

1. Mechanická aktivácia komplexných sulfosolí berthieritu FeSb_2S_4 a boulangeritu $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ pozitívne ovplyvňuje ich lúhovateľnosť v sulfide sódnom, a tým aj extrakciu antimónu do roztoku. Hodnoty špecifických rýchlostných konštánt potvrdili štruktúrnu citlivosť reakcie alkalického lúhovania študovaných sulfosolí.
2. Z výsledkov štúdia teplotnej citlivosti alkalického lúhovania berthieritu vyplynulo, že difúzia je rýchlosť určujúcim krokom tejto reakcie. Vznik novej fázy – síry vo zvyšku po alkalickom lúhovaní je pravdepodobne spojený s rozkladom amorfného FeS , ktorý je tuhým produktom alkalického lúhovania berthieritu.

Pod'akovanie

Autori práce si dovoľujú vysloviť pod'akovanie Slovenskej agentúre VEGA (projekt 2/5151/5) a Centru excelencie NANOSMART za podporu tejto práce.

Literatúra

- Achimovičová, M., Baláž, P., Sánchez, M., 1998. Alkaline leaching of arsenic and antimony from enargite, *Acta Metallurgica Slovaca* 4, 33-37.
- Anderson, C. G., Harrison, K. D., Krys, L. E.: Process integration of sodium nitrite oxidation and fine grinding in refractory precious metal concentrate pressure leaching. *SME Annual Meeting Albuquerque, New Mexico, 1994, preprint number 94-45*.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., Nichols, M. C.: Handbook of Mineralogy, Volume I, Elements, Sulfides, Sulfosalts. *Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, 1990*.
- Baláž, P., Kammel, R., Achimovičová, M.: Mechano-chemical treatment of tetrahedrite as a new ecologically non-pollution way of metals recovery. *Metall* 48, 217-220, 1994..
- Baláž, P., Sekula, F., Jakabský, Š., Kammel, R., Application of attrition grinding in alkaline leaching of tetrahedrite. *Minerals Engineering* 8, 1299-1308, 1995..
- Baláž, P., Achimovičová, M., Ficeriová, J., Kammel, R., Šepelák, V.: Leaching of antimony and mercury from mechanically activated tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. *Hydrometallurgy* 47, 297-307, 1998.
- Baláž, P., Achimovičová, M., Sánchez, M., Kammel, R.: Attrition grinding and leaching of enargite concentrate. *Metall* 53-2, 53-56, 1999.
- Baláž, P.: Extractive Metallurgy of Activated Minerals, *Elsevier, Amsterdam, 2000*.
- Baláž, P., Achimovičová, M., Bastl, Z., Ohtani, T., Sánchez, M.: Influence of mechanical activation on the alkaline leaching of enargite concentrate. *Hydrometallurgy* 54, 205-216, 2000.
- Baláž, P., Achimovičová, M.: Selective leaching of antimony and arsenic from mechanically activated tetrahedrite, jamesonite and enargite. *Int. Journal of Mineral Processing* 81, 44-50, 2006.
- Buerger, M.J., Hahn, T.: The crystal structure of berthierite, FeSb_2S_4 . *American Mineralogist* 40, 226-238, 1955.
- Dana, J. D., Dana, E. S.: Dana's New Mineralogy, ed. J. Wiley & Sons, New York, 1997.
- Dayton, S.: How Sb and As are purged from a high-silver copper concentrate before smelting. *Engineering and Mining Journal, January 1982, 78-83*.
- Dutrizac, J.E.: Ferric ion leaching of chalcopyrites from different localities, *Metallurgical Transactions B, 13 B, 303-309, 1982*.
- Habashi, F.: Principles of Extractive Metallurgy, *Gordon & Breach, New York, 1974*.
- Habashi, F.: Pollution Problems in the Mineral and Metallurgical Industries. *Métallurgie Extractive Québec, Sainte-Foy, Québec, 1996*.
- Habashi, F.: Textbook of Pyrometallurgy, *Métallurgie Extractive Québec, Sainte-Foy, Québec, 2002*.
- Habashi, F.: Metals from Ores. An Introduction to Extractive Metallurgy. *Métallurgie Extractive Québec, Sainte-Foy, Québec, 2003*.
- Heuer, M., Wagner, G., Döring, T., Bente, K., Kryukova, G.: Nanowire arrangements of $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ -compounds. *Journal of Crystal Growth* 267, 745-750, 2004.
- Javorka, J., Fröhlich, L.: Pressure leaching of tetrahedrite raw materials. *Mineralia Slovaca* 28, 447-449, 1996.

- Lukaszewicz, K., Pietraszko, A., Stepień-Damm, J., Kajokas, A., Grigas, J., Drulis, H.: Crystal structure, Mössbauer spectra, thermal expansion, and phase transition of berthierite FeSb_2S_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 162, 79-83, 2001.
- Mikhlin, Yu. L., Kuklinskiy, A.V., Pavlenko, N.I., Varnek, V.A., Asanov, I.P., Okotrub, A.V., Selyutin, G.E., Solovyev, L. A.: Spectroscopic and XRD studies of the air degradation of acid-reacted pyrrhotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 23, 4057-4067, 2002.