

Technológia spracovania tetraedritového koncentrátu z lokality baňa Mária v Rožňave

Félix Sekula¹

Hydrometallurgical Method of Processing the Tetrahedrite Concentrate from Maria Mine in Rožňava, Slovakia

This paper summarizes research results obtained under pilot-plant conditions at Rudňany (Slovakia). Results made it possible to change some technological parameters that have been indicated in the new linear flowsheets and are depicted in the figures. These changes were followed by other research projects funded in the framework of VTP scheme of applied research of the Slovak Ministry of Education that have been implemented at the Faculty of Mining, Ecology, Management and Geology at the Technical University of Košice between 2001 and 2007.

Extensive research material covering both laboratory and pilot-plant investigations that were carried out at the Institute of Geotechnology of the Slovak Academy of Sciences and the subsequent above-mentioned research can be obtained from the author of this paper.

Key words: Hydrometallurgical Method, Tetrahedrite Concentrate, leaching

Úvod

Ložisko Strieborná žila z lokality Mária-baňa bolo rozfárané pri geologicko-prieskumných prácach a patrí medzi ložiská Rožňavského rudného poľa. Rožňavské rudné pole patrí medzi najlepšie preskúmané metalogenetické jednotky západných Karpát. Strieborná žila je evidovaná na Ministerstve životného prostredia SR v sekcii geológie v prevažnej časti ako bilančné ložisko. K využitiu ložiska ešte pred útlmom rudného baníctva nedošlo, pretože nebola vyjasnená technológia spracovania flotačného koncentrátu.

Zámerom tejto práce je informovať o výsledkoch výskumu tejto technológie, ktorý bol realizovaný na Ústave geotechniky SAV a na Fakulte BERG TU v Košiciach.

Definícia suroviny

Tetraedritový koncentrát bol získaný flotáciou z rozomletého dobývaného sideritu z lokality Mária baňa predstavuje veľmi premenlivú zložku, ktorú je možné charakterizovať substitučným chemickým vzorcom $M(1)_6 + M(2)_6 (XY)_4 Z$, kde výskyt prvkov M(1), M(2) X,Y,Z sa výrazne mení v priestore sideritového ložiska, a tetraedrit je značne rozptýlený.

Jednotlivé substitúcie obsahujú tieto prvky: M(1), M(2) = Cu, Hg, Fe, Zn, Ag, Au, Cd, Co, Cr, Mg, Ni a Pb.

X= Sb, Bi, As a YZ=S.

Možné obsahy prvkov po dokonalej flotácii z vydobytých najkvalitnejších blokov, kde je obsah striebra nad 210 g.t^{-1} sa môžu pohybovať v rozmedziach uvedených v tab. 1

Tab. 1. Možné rozsahy obsahu prvkov vo flotačnom koncentráte.

Tab. 1. Possible ranges of the content of elements in the flotation extract.

Zloženie										
Cu [%]	Ag [g.t ⁻¹]	Fe [%]	Sb [%]	Au [g.t ⁻¹]	As [%]	Bi [%]	Hg [%]	S [%]	Co [%]	Cr [%]
1,8-35	4010- 7500	8-10	12-14	5-10	0,6-0,9	0,2-0,4	0,6-0,9	20-32	0,1-0,2	0,05-0,1

Pre ďalšie pyrometalurgické spracovanie tohto koncentrátu je potrebné vyluhovať antimón, ortuť a arzén.

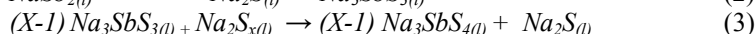
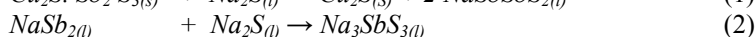
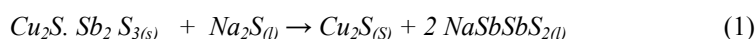
S touto problematikou sa zaoberali viaceré výskumné pracoviská v bývalej ČSFR, napriek tomu kladný výsledok nebol dosiahnutý. Práce, ktoré sa zaoberali s touto problematikou sú od autorov:

(Bumbálek, V., et al, 1978; Fábry, Q., 1992; Háber, M., et al, 1991; Havlík, T., et al, 1991; Kušnierová, M., et al, 1993; Labuda, L., 1992, Mostecký, J., et al, 1973).

¹ prof. Ing. Félix Sekula, CSc., Ústav montánných vied a ochrany životného prostredia, F BERG TU v Košiciach
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 17. 3. 2008)

Laboratórny výskum mechanochemického lúhovania

Poznatky firiem EQUITY Silver Mines v Kanade a SUNSHINE Mining Company v USA použili (Baláž, et al, 1994, Baláž,P.,et al.,1994; Baláž,P.,et al.1995) na Technickej univerzite v Berlíne. Na lúhovanie tetraedrického koncentráту z Mária-bane použili roztok Na_2S vo vodnom roztoku NaOH 50 g.l^{-1} vody. Výskum prebiehal v rozsahu 100-200 g Na_2S na 1 l vodného roztoku NaOH . Zároveň zaviedli inovačný prvok, keď koncentrát s lúhom mechanicky lúhovali v laboratórnom atritore LM (0,75). Lúhovanie v roztoku Na_2S možno zjednodušené vyjadriť pri rozpúšťaní napr. antimónu týmito stechiometrickými vzorcami:



Mechanochemické lúhovanie, oproti klasickému lúhovaniu, ktoré používali firmy EQUITY a SUNSHINE, skrátilo proces z 10-12 hodín na 1 hod.

Výsledkom lúhovania bolo prevedenie Sb, Hg a čiastočne As do výluhu. Cu vo forme Cu_2S a drahé kovy zostali v tuhej fáze, ktorá sa oddelila od roztoku filtráciou.

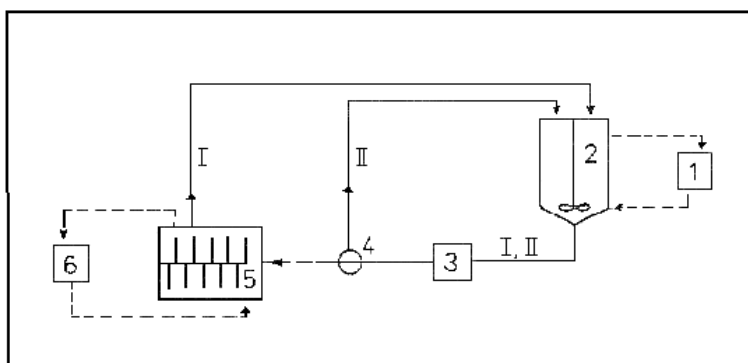
Toto lúhovanie prebiehalo priamo v laboratórnom mlyne a po skončení procesu bola nerozpustná časť spojená s výluhom vo forme kalu, ktorý bolo potrebné premývať a nerozpustnú časť odfiltrovať.

Štvrt'prevádzkový výskum mechanochemického lúhovania

Pretože uvedený výskum naznačoval, že táto cesta je veľmi nádejná, vtedajšie vedenie Ústavu geotechniky SAV sa pokúšalo získať finančné prostriedky na vybudovanie poloprevádzkového výskumu od Národnej banky Slovenska a od vtedy existujúceho Úradu pre rozvoj a stratégiu. Po dvojročnom intenzívnom úsilí sa podarilo získať vedecko-technický projekt „Využitie zlatostrieborných rúd na Slovensku“ a štátnu objednávku „Realizácia výskumnej linky a overenie novej technológie spracovania tetraedrických surovín z Rožňavy“.

V rámci VTP projektu bol urobený štvrt'prevádzkový výskum na Ústave geotechniky SAV s najmenším prevádzkovým mlynom firmy NETZSCH LM 4, v spojení s 10-litrovým chemickým reaktorom.

Celkové zariadenie je schématicky znázornené na Obr. 1. Na tejto linke bola dosiahnuté mechanochemickým lúhovaním 100 % výťažnosť antimónu a 70 % výťažnosť arzenu (Baláž,P., et al 1994).



Obr. 1. Schéma usporiadania experimentálneho zariadenia pre lúhovanie tetraedritových surovín. I-mechanochemické lúhovanie, II-chemické lúhovanie, 1-ohrev, 2-chemický reaktor, 3-čerpadlo, 4-trojcestný ventil, 5-mechanochemický reaktor (mlyn), 6-chladienie.

Fig. 1. Scheme a set up of the experimental apparatus for leaching the tetraedrit material. I-mechanochemical leaching, II-chemical leaching, 1 heating, 2 chemical reactor, 3 pump, 4 three way valve, 5 mechanochemical reactor (mill), 6 cooling.

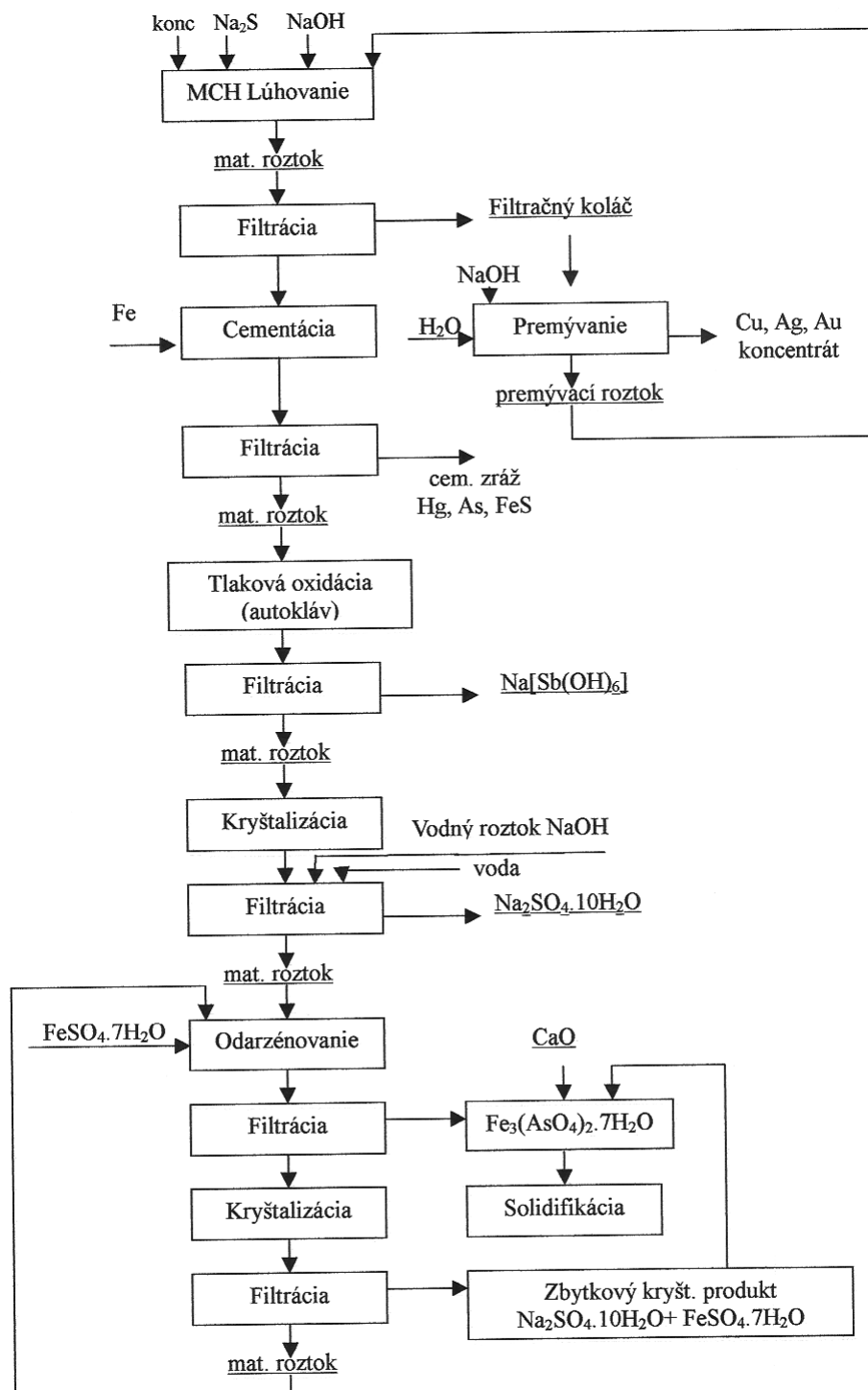
Poloprevádzkový výskum.

Po týchto laboratórnych pokusoch bol vypracovaný projekt na územné rozhodnutie stavby – povolenie pre poloprevádzkovú linku v Rudňanoch projekčnou firmou Sekon engineering (Sellár,F.,1994) v priestoroch flotačnej úpravne v Rudňanoch. Spracovanie výluhu autoklávom s kyslíkovou atmosférou bol realizovaný podľa technológie firmy EQUITY Silver Mines v Kanade (Pedlík,M.,1973). Týmto spôsobom spracovania výluhu sa v autokláve vykryštalizoval hexahydroantimoničnan sodný $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Ďalšou oxidáciou vznikol z thiosíranu a siričitanov $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a Na_2SO_3 síran sodný s viazanou kryštalickou vodou vo forme $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Obidve kryštalické tuhé fázy bolo potrebné z pôvodného matečného lúhu odfiltrovať. Získaný kryštalický síran sodný s viazanou kryštalickou vodou $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ bol premývaný s alkalickým

vodným roztokom a vodou, aby mohol byť získaný predajný technický síran sodný. Pokiaľ bol v autokláve prebytok kyslíka, táto konečná oxidácia likvidovala thiosíran a siričitany.

Na obr. 2 je znázornená solidifikácia arzénovej zložky z filtrátu $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ a prívod premývacej vody a roztoku NaOH po kryštalizácii a filtrácii $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Uvedené premývanie tvorilo uzavretý cyklus.

Pri polouprevádzkových pokusoch sa pri mechanochemickom lúhovaní nepodarilo ortuť úplne vylúžiť. Vo filtračnom koláči vždy zostal zvyšok Hg v rozsahu 0,024 - 0,04 %.

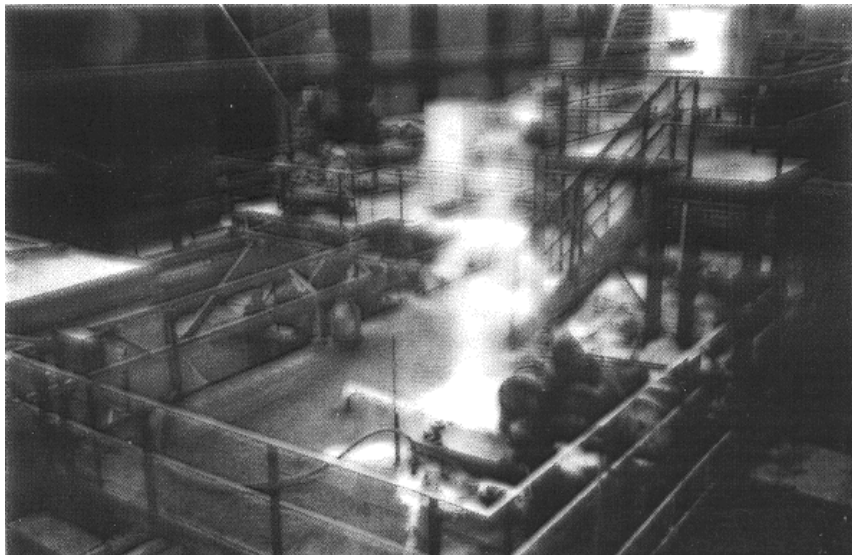


Obr. 2. Technologická schéma poloprevádzkovej linky.
Fig. 2. Technological scheme of the pilot system (link).

Tento zvyškový obsah bol zapríčinený tým, že kalolis typu LP800-2 bol zastaralý, bol získaný zo starej bývalej prevádzky výroby čistého kremeňa zo Švedlára. Tento kalolis bol vyrobený v Píerovských

strojárňach v 70-tich rokoch v bývalej ČSR. Hrúbka filtračného koláča predstavovala 30 – 40 cm napriek tomu, že premývanie sa robilo opakovane teplým NaOH a vodou. Vlhkosť filtračného koláča zapríčinila, že filtrát obsahoval ortuť zo zostatkového výluhu. Zariadenie neumožňovalo sušenie filtrátu horúcim vzduchom. Tento problém mohol vzniknúť aj tým, že z oteru guľčiek z atritora vznikal jemný Fe prášok, ktorý cementoval ortuť.

V súčasnosti vo svete existujú viaceré technológie, ktoré demerkurizujú koncentráty až na hodnotu < 2 ppm. Demerkurizačné zariadenie z firemného materiálu bolo zverejnené na internete (obr. 7).



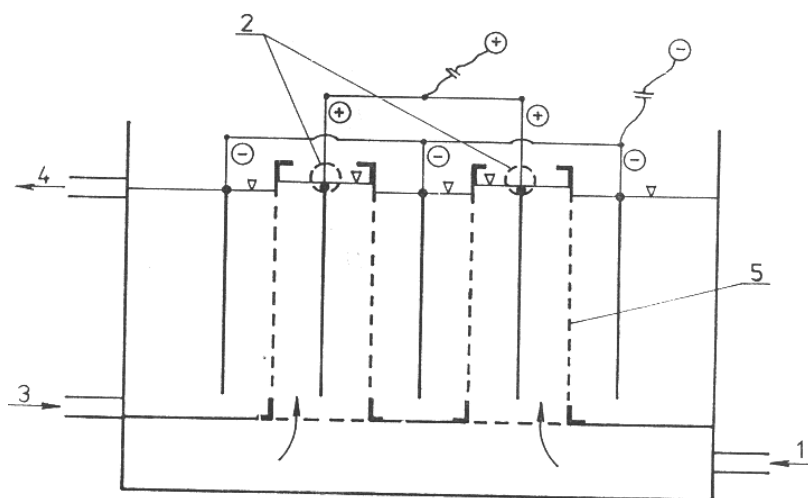
Technologická lineárna schéma poloprevádzkovej linky je na obr. 2 a fotografický čiastkový pohľad na obr. 3.

Obr. 3. Fotografický čiastkový pohľad na poloprevádzkovú linku.
Fig. 3. Sectional view on the pilot system.

Štvrt'prevádzkový výskum s iným spôsobom spracovania výluhu.

Pre nový spôsob spracovania výluhu bol urobený ešte štvrt'prevádzkový výskum na získanie antimónu pomocou diafragmovej elektrolýzy. Schéma diafragmovej elektrolýzy je na obr. 4.

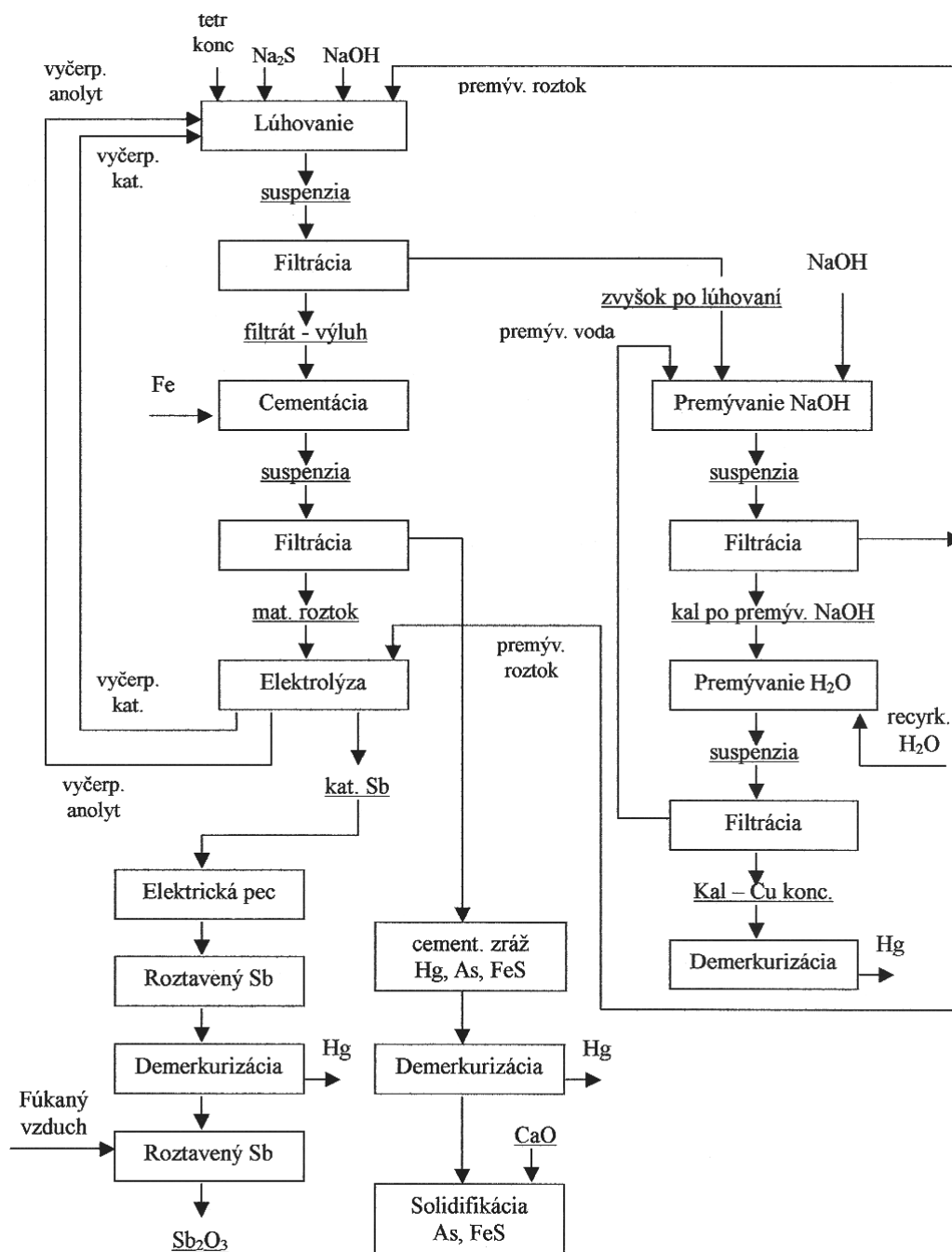
Týmto sa v podstate zmenila lineárna schéma spracovania koncentráty do novej podoby. Jednotlivé uzly technológie sa vo výskume robili separátne, ale v procesnej nadväznosti. Lineárna schéma tejto v podstate novej technológie je na obr. 5. Klasické mechanochemické lúhovanie v tejto novej technológii zostalo v podstate podobné ako pri predchádzajúcom spracovaní, s tým rozdielom, že CuAgAu koncentrát a cementačné zrážky boli demerkurizované ohriatím na 650 °C. Ortuť bola týmto spôsobom destilovaná, následne pri prvom postupe absorbovaná aktívnym uhlím a potom podchladená destilačnými parami na -10 °C pomocou tekutého dusíka.



Obr. 4. Schéma laboratórneho elektrolýzera.

Vysvetlivky: 1-prívod anolytu, 2-odvod anolytu, 3-prívod katolytu, 4-odvod katolytu, 5-katexová membrána, □ – železné katódy
⊕ – niklové anódy.

Fig. 4. Scheme of the laboratory electrolyzer.




Obr. 5. Nová lineárna schéma uzavretého technologického cyklu.
 Fig. 5. New linear scheme of the close technological cycle.

Druhý spôsob demerkurizácie bol vysoko pozitívny. Obsah ortute v destilovaných plynch klesol na hodnoty v rozsahu $0,097 - 1,01 \text{ mg.m}^{-3}$, čo bolo hlboko pod 7 mg.m^{-3} podľa vtedy používanej normy. Napriek tomu odporúčame zabezpečiť komerčné demerkurizačné zariadenie firmy QRS – Quicksilver Recovery Services Limited, ktoré dosahuje nasledovné hodnoty (tab. 2), kvôli zjednodušeniu systému a pre zníženie prevádzkových nákladov demerkurizácie.

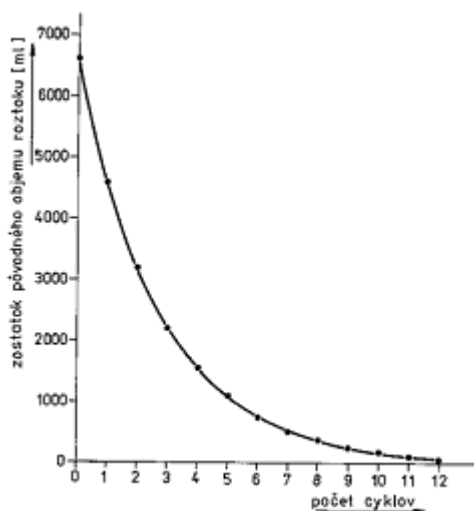
Pri diafragmovej elektrolýze výluh pri pokusoch predstavoval vstupný katolyt vo forme Na_3SbS_4 , Na_2S a vstup do anolytu predstavoval NaOH . V katolyte sa antimón Sb pohyboval v rozsahu $30 - 44,8 \text{ g.l}^{-1}$ a elektrolýza prebiehala až po spodnú hranicu koncentrácie vyčerpaného katolytu $\text{Sb}=15 \text{ g.l}^{-1}$. Táto spodná hranica musela byť dodržaná, lebo pri väčšom znížení koncentrácie by sa prudko znižovala prúdová účinnosť elektrolýzy.

Tab. 2. Komerčné demerkurizačné zariadenie dosahuje nasledovné hodnoty.
Fig. 7. Commercial demercuric equipment reaches following values.

	Vsádzka	Zloženie	Produkt
 Quicksilver Recovery	Medený tavený kal	Hg 0,1 – 0,25 % Pb 25 – 50 % Cu 5 – 8 % Ag 50-80 oz.t ⁻¹ Au 0,2 oz.t ⁻¹	Hg <10 ppm
	Lúhovací produkt	Hg 20 % Ag 1 % Au 1 %	Hg <10 ppm
	Rafinačný produkt	Hg 7,2 % Ag 1 % Au 1 %	Hg <10 ppm
	Koncentrát sulfidickej flotácie	Hg 0,003-0,4 % (obsahuje aj Au, As, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn)	Hg < 2 ppm

Počas elektrolýzy sa elektrolyt pri každom opakujúcom cykle obnovoval. V lúhovacích reťazcoch pred elektrolýzou boli 4 filtračné procesy. V dôsledku toho vo vlhkosti filtračných koláčov zostávalo po každom obehú elektrolytu zhruba 30 % objemu pôvodného roztoku. Tento čiastočne vyčerpaný objem katolytu a úbytku koncentrácie Sb výluhov bol postupne obnovený pri dávkovaní reagentov do procesu mechanochemického lúhovania. Dávkovanie čerstvého Na₂S a NaOH bolo po každom obnovenom cykle mechanochemického lúhovania na základe chemickej analýzy vracajúcich sa roztokov na pôvodnú hodnotu koncentrácie Sb a objemu elektrolytu. Na obr. 6 je znázornený tento obnovovací proces exponenciálnou krivkou klesajúceho objemu pôvodného roztoku.

Ak by elektrolýza prebiehala až po úplné vyčerpanie katolytu a anolytu, celkové obnovenie pôvodnej koncentrácie by nastalo po 12-tich cykloch. Pretože v elektrolýze môže prebiehať vylučovanie Sb len po spodnú hranicu koncentrácie Sb=15 g.l⁻¹, obnovenie objemu a koncentrácie roztoku sa prakticky realizovali v rozmedzí 7-8 cyklov.



Obr. 6. Závislosť zostatku z pôvodného objemu roztoku od počtu cyklov lúhovanie - cementácia - elektrolýza.

Fig. 6. Dependence of the residue of initial volume of solution from the number of leaching-cementation-electrolysis cycles.

Katódový kov Sb z elektrolýzy je možné spracovať na špeciálnej komerčne dostupnej elektrooblúkovej peci na oxid antimony Sb₂O₃ (obr. 5). Takouto technológiou spracovávali Rudné bane, š.p., v 90-tich rokoch minulého storočia kovový antimón zo štátnych rezerv vo Vajskovej. Uvedený podnik výrobou Sb₂O₃ zhodnotil pôvodný kovový antimón o 30 %. Výskum tohto uzla technológie nebolo potrebné preto robiť. Katódový kov pred výrobou Sb₂O₃ je potrebné tiež demerkurizovať, ako to vyplýva z obr. 5 pretože pri elektrolýze sa na katóde vzhľadom na blízkosť elektrického potenciálu Hg a Sb sa zachytávala aj nepatrná časť Hg.

Podrobné detailnejšie výkresy budúcej úpravne obsahujú študijné stavebné projekty Technicko-ekonomické štúdie (Sekula, F., et al., 1997). Táto TEŠ, spolu so študijnými stavebnými projektami, ktoré vypracovala firma SEKON ENGINEERING v spolupráci s pracovníkmi Ústavu geotechniky SAV, sú k dispozícii u autora.

K dispozícií sú aj výsledky uvedené v deviatich výskumných správach, ktoré boli spracované ešte na Ústave geotechniky SAV a slúžili ako podklad pre vypracovanie TEŠ v rokoch 1994-1998. Výskum potom ešte pokračoval na Fakulte BERG TU v rámci projektov AV Ministerstva školstva, ktoré sú k dispozícii vo výskumných správach a publikáciách (Sekula, F., et al., 1997; 2001; 2002; 2003; 2004; 2005; 2006).

Výskum, ktorý sa robil na Fakulte BERG TU obsahuje celkovú finalizáciu jednotlivých úžitkových zložiek, t.j. Cu, Ag, Au a Sb vo forme čistého kovu cestou mechanochemického spracovania a jedným pyrometalurgickým procesom, t.j. termodynamicky riadenej redukcie a následnej rafinácie. Zároveň bol laboratórne spracovaný aj siderit pomocou termodynamicky riadenej redukcie a následnej rafinačnej tavby. Fe produkt, ktorý bol takto získaný mal 99,5 % čistotu a bolo by možné z neho dostať Fe prášok, ktorý má vysokú finálnu hodnotu.

Záver

Výsledky, ktoré sú uvedené v tomto príspevku, sú determinované dovoleným rozsahom publikácie. V práci sú uvedené len stručné celkové schémy a ani uzlové technológie nie sú podrobné. Podobne aj výskumné výsledky s grafickými a tabuľkovými údajmi nie sú všetky uvedené.

Napriek tomu, že ceny farebných a vzácnych kovov v roku 1997, v čase, keď vyšla už uvedená TEŠ, neboli tak atraktívne ako v súčasnosti a úroky boli veľmi vysoké, výsledok štúdie z ekonomického hľadiska bol pozitívny. Keby bola v tom čase Želba, š.p. a neskôr Želba, a.s., Spišská Nová Ves spolu s vtedajšou vládou pozitívnejšie pristupovali k riešeniu daného problému, dnes by táto banská lokalita bola jednou z najprosperujúcejších v Európe v dôsledku toho, že ceny vzácnych a farebných kovov sú najvyššie od čias 2. svetovej vojny. Žiaľ, nestalo sa tak a v súčasnosti sprístupnenie ložiska starými bankými dielami je diskutabilné, pretože nie sú známe škody na bankých dielach v zatopenom podzemí a spodný ťažný stroj je bezpečne zničený. Navyše pribudli aj veľké ekologické problémy s výtokom kyslých vôd a síranových solí do rieky Slaná. Tieto ekologické problémy sa časom budú prehľbovať. Uvedené škody vyvolané nesprávnym prístupom spomínaných subjektov, poškodzujú celú našu spoločnosť.

Literatúra - Literatúra

- Baláž, P., Kammel, R., Achimovičová, M.: Metall, 48, 1994.
- Baláž, P., Kammel, R., Kušnierová, M., Achimovičová, M.: Mechano-chemical treatment of tetrahedrite as a new non-pollution method of metals recovery. In: Proc. "Hydrometalurgy'94", Chapman and Hall, London 1994, pp. 209.
- Baláž, P., Sekula, F., Jakabský, Š., Kammel, R.: Minerals Eng. 8, 1995, pp.1299.
- Bumbálek, V., Černák, K., Horák, V.: Komplexní zpracování čs.tetraedritických surovin. In: Zb. "Hornická Příbram ve vědě a technice", sekce: Chemické metody získávání kovu, Příbram 1978, s.193.
- Fábry, O.: Uhlí-Rudy, 4/1/1992, s.120.
- Háber, M., Ragan, L., Maťo, L., Jeleň, S.: Mineralia slovac, 23, 1991, s.367.
- Havlík, T., Škrobán, M., Dudáš, D.: Hutnícke listy, XLVI, 1991, s.76.
- <http://www.mercuryrecovery.co.uk/>
- Kušnierová, M., Kupka, D., Briančin, J.: JOM, december 1993, s.54.
- Labuda, L.: Ekologické a technologické aspekty spracovania polykomponentných sulfidických koncentrátov. In: Zb.prednášok XVIII. Celostátnej úpravnickej konferencie, BF TU Košice, 1992, s. 61.
- Molnár, F., Jusko, F., Sekula, F., Čobej, M., Bálintová, M., et al.: Správa o riešení VT projektu 2/9005/98. Stanovenie parametrov elektrolýzy antimónu pre určenie hraničnej kvality vyčerpaného katolytu pred jeho spracovaním a likvidáciou zbytkového matečného lúhu. Ugt SAV Košice 1998.
- Mostecký, J., Kolihová, D., Sychra, V., Voška, J., Bajkay, Š., Černý, M.: Zpusob zpracování tetraedritového koncentrátu. Popis vynálezu k autorskému osvědčení (PV 5257-73) ze dne 23. 7. 73.
- Pedlík, M.: Hydrometalurgické zpracování tetraedritových koncentrátu. VÚK Panenské Břežany 1973, (Zpráva ze služební cesty do USA).
- Selár, F.: Územné rozhodnutie stavby-povolenie pre poloprevádzkovú linku SECON ENGINEERING, Košice 1994.
- Sekula, F., et al.: Technickoekonomická štúdia SECON ENGINEERING, 1997.
- Sekula, F., Molnár, F.: Finalizácia produktov CuAgAuPt koncentrátov po hydrometalurgickom spracovaní tetraedritu. 1. ETAPA 2001.
- Sekula, F., Molnár, F.: Finalizácia produktov CuAgAuPt koncentrátov po hydrometalurgickom spracovaní tetraedritu. 2. ETAPA 2002.
- Sekula, F., Molnár, F., Szentirmai, Zs.: Finalizácia produktov CuAgAuPt koncentrátov po hydrometalurgickom spracovaní tetraedritu. 3. ETAPA 2003.

- Sekula, F., Molnár, F., Szentirmai, Zs.: Finalizácia produktov CuAgAuPt koncentrátov po hydrometalurgickom spracovaní tetraedritu. 4. ETAPA 2004.
- Sekula, F., Molnár, F., Szentirmai, Zs.: Finalizácia produktov CuAgAuPt koncentrátov po hydrometalurgickom spracovaní tetraedritu. 5. ETAPA 2005.
- Sekula, F., Molnár, F., Schmiedl, J., Szentirmai, Zs.: Complex treatment of the tetrahedrite-siderite mineral deposit in silver Mária baňa, Slovakia. Sohn International Symposium ADVANCED PROCESSING OF METALS AND MATERIALS VOLUME 3 - THERMO AND PHYSICOCHEMICAL PRINCIPLES: Edited by F. Kongoli and R.G. Reddy TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2006.