

Barbara KOŁODZIEJ*

Zbigniew ADAMSKI*

WZBOGACANIE POLIMETALICZNYCH SUROWCÓW SIARCZKOWYCH METODĄ ŁUGOWANIA W WARUNKACH REDUKCYJNYCH

W prezentowanej pracy badano zachowanie się pirytu, chalkopirytu (naturalne) i Ag_2S (syntetyczny) w kwasie solnym w warunkach redukcyjnych w temperaturach podwyższonych. Wykazano możliwość wzbogacania miedziowych i srebrowych surowców oraz odpadów piritopodobnych poprzez ługowanie ich kwasem solnym w warunkach redukcyjnych. Uzyskano produkt wzbogacony w miedź metaliczną i metaliczne srebro.

1. WSTĘP

Pozytywne wyniki ługowań naturalnego sfalerytu w roztworach kwasu solnego w warunkach redukcyjnych tzn. w obecności czynników utrzymujących odpowiednio niski potencjał redoks roztworu ługującego (Kołodziej, 1989) były inspiracją do podjęcia badań nad rozpuszczalnością innych trudnorozpuszczalnych siarczków: pirytu (z pewną zawartością arsenopirytu), chalkopirytu i siarczków srebra. Dwa pierwsze to siarczki naturalne, Ag_2S - syntetyczny. Taki dobór siarczków nie był przypadkowy. Wyboru dokonano kierując się następującymi przesłankami:

- Piryt i chalkopiryt należą do siarczków trudnorozpuszczalnych w warunkach zarówno nieutleniających jak i utleniających (Lowson, 1982, Habashi, 1978). Piryt często towarzyszy złożom metali w stosunku do których stosowane są metody hydrometalurgiczne. Może występować w postaci rodzimej albo w połączeniu z siarczkami innych metali. W złożach miedzi występują tzw. piryty miedziane, między innymi chalkopiryt. W wyniku hydrometalurgicznej przeróbki minerałów miedzi tworzy się odpad piritopodobny w którym gromadza się zasadnicze ilości srebra i trudnoługowalne siarczki miedzi.

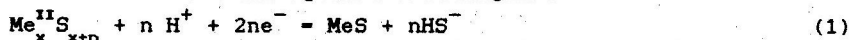
*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej,
50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27

- Znaczne ilości srebra znajdują się w złożach arsenopirytowych. Jednakże stopień rozproszenia srebra jest tak duży, że stosowane tradycyjne metody jego odzysku z uwagi na potrzebę głębokiego mielenia są nieprzydatne (Gasparrini, 1984). Stąd, poddanie odpowiednio wzbogaconego koncentratu srebrowego ługowaniu w warunkach redukcyjnych mogłoby prowadzić do uwolnienia minerałów srebronośnych od związków pirytopodobnych z jednoczesnym przejściem srebra w formę metaliczną.

- Piryt węglowy towarzyszący pokładom węgla to ten czynnik, który podczas utylizacji węgla istotnie wpływa na degradację środowiska naturalnego. Uwolnienie węgla od pirytu jest problemem ważnym a badania prowadzone są dość intensywnie.

2. PODSTAWY PROCESU ROZTWARZANIA SIARCZKÓW METALI W ROZTWORACH CHLORKOWYCH W WARUNKACH REDUKCYJNYCH

Zgodnie z założeniami Nicola (Nicol, 1976) obecność w minerałach siarczkowych niestechiometrycznych związków typu $Me_x^{II}S_{x+n}$ powoduje, że rozpuszczanie ich zachodzi zgodnie z reakcjami:



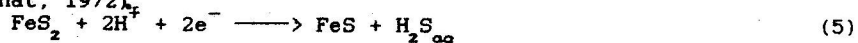
Reakcja rozpuszczania takich minerałów hamowana jest na skutek powstawania elementarnej siarki która blokuje powierzchnię rozpuszczanego ziarna minerału (reakcja 3 i 4):



Niekorzystny proces powstawania siarki elementarnej można wyeliminować prowadząc ługowanie przy tak niskim potencjale oksydacyjno-redukcyjnym by uniemożliwić on przebieg reakcji (3) i (4). Przykładem takiego ługowania jest ługowanie sfalerytu w roztworach kwasu solnego w obecności jonów tytanowych (Kołodziej, 1989). Obecność jonów tytanowych pozwala na obniżenie potencjału oksydacyjno-redukcyjnego roztworu ługującego do około -10mV vs SHE.

Ługowanie w warunkach redukcyjnych powinno być szczególnie korzystne dla pirytu. Najczęściej w stosunku do pirytu stosowano z różnym powodzeniem metody ługowania utleniającego. Opisane są one dokładnie w pracy Lowsona (Lowson, 1982).

Piryt z uwagi na swoją strukturę i obecność w nim grupy S_2^{2-} powinien w roztworach w obecności odpowiednich reduktorów ulegać redukcji z utworzeniem jonu siarczkowego. Świadcza o tym odpowiednie reakcje i ich potencjały oksydacyjno-redukcyjne, podane przez Biernat (Biernat, 1972).



$$E_{25} = 0.165 - 0.05917\text{pH} - 0.0296\log(\text{H}_2\text{S})_{\text{aq}} \quad (6)$$

$$E_{100} = 0.103 - 0.0740\text{pH} - 0.0370\log(\text{H}_2\text{S})_{\text{aq}} \quad (7)$$



$$E_{25} = -0.133 - 0.118\text{pH} - 0.0296\log\left(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}}}\right) \quad (9)$$

$$E_{100} = -0.092 - 0.148\text{pH} - 0.0370\log\left(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}}}\right) \quad (10)$$

Z równań (5) - (10) wynika, że rozpuszczanie pirytu w warunkach redukcyjnych będzie zachodzić pod warunkiem zastosowania roztworu ługującego o odpowiednio niskim potencjale redoks. Ponadto, zarówno wzrost temperatury jak i wzrost stężenia kwasu powinien sprzyjać ługowaniu.

Łupełnie inną grupę minerałów w stosunku do których zaproponowano ługowanie w warunkach redukcyjnych stanowią te minerały, które zawierają metale o potencjale normalnym wyższym od wodoru np. Cu w chalkopirycie czy srebro w Ag_2S . W odróżnieniu od sfalerytu i pirytu siarczki te ulegają roztwarzaniu z jednoczesną redukcją Me(I,II) do metalu. W zależności od warunków ługowania redukcja prowadzi będzie do metalu bądź jego związków na niższych stopniach utlenienia (CuCl , Cu_2O , CuOH). W przypadku chalkopirytu w którym w sieci krytalicznej żelazo, miedź i siarka mogą występować jako Cu^+ , Fe^{3+} , S_2^{2-} jak i Cu^{2+} , Fe^{2+} , S_2^{2-} (Habashi, 1978) proces ługowania w warunkach redukcyjnych zbliżony jest do tego jaki zaproponowano dla pirytu tj. redukcja S_2^{2-} do S^{2-} z wydzielaniem H_2S . Dodatkowym zjawiskiem występującym podczas ługowania chalkopirytu jest wydzielanie się proszkowej miedzi metalicznej a przy niesprzyjających warunkach ługowania trudnorozpuszczalnych związków Cu(I) .

Ługowanie siarczku srebra w warunkach redukcyjnych z uwagi na znacznie większą szlachetność srebra w porównaniu do miedzi a także wartościowość srebra w Ag_2S równą +1, zachodzi z wydzielaniem siarkowodoru z jednoczesnym wypadaniem metalicznego srebra w postaci proszku.

3. CEL PRACY

Celem prezentowanej pracy jest:

- badanie rozpuszczalności naturalnego pirytu, chalkopirytu i syntetycznego siarczku srebra w kwasie solnym w warunkach redukcyjnych,
- wykazanie możliwości wzbogacenia miedziowych i srebrowych surowców oraz odpadów pirytopodobnych poprzez ługowanie ich kwasem solnym w

warunkach redukcyjnych. Uzyskana w wyniku takiego ługowania faza stała powinna charakteryzować się podwyższoną zawartością miedzi i srebra w postaci metalicznej.

4. CHARAKTERYSTYKA PIRYTU, CHALKOPIRYTU I SYNTETYCZNEGO SIARCZKU SREBRA

Do ługowania używano naturalnego pirytu towarzyszącego złożom miedzi. Pirt ten charakteryzował się pewną zawartością arsenopirytu co potwierdzono analizą rentgenowską. Piryt po wzbogaceniu i oczyszczeniu poddano analizie sitowej. Do ługowania stosowano frakcję o średnicy ziaren od 0.066 μ m do 0.16 μ m.

Badany chalkopiryt pochodził z rejonu kopalni miedzi Lubin. Do ługowań użyto frakcji o średnicy ziaren od 0.017 μ m do 0.13 μ m. Półilościową analizę spektralną pirytu i chalkopirytu oraz zawartość procentową ich głównych składników przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość głównych składników w naturalnym pircie i chalkopirycie

Zawartość %	Piryt	Chalkopiryt
Cu		41.75
Fe	40.94	33.12
As	5.15	
S	37.22	23.81

Siarczek srebra był siarczkiem syntetycznym otrzymanym wg. Brauera (Brauer, 1962) ze srebra i siarki czda. Skład jego był stechiometryczny. Do ługowań użyto frakcji o średnicy ziarna od 0.017 μ m do 0.5 μ m.

5. APARATURA I METODYKA BADAN

Ługowania prowadzono w aparaturze opisanej w poprzedniej pracy Kołodziej (1988). Odpowiednio niski potencjał redoks czynnika ługującego - HCl zapewniono poprzez roztwarzanie w nim metalicznego chromu (czda).

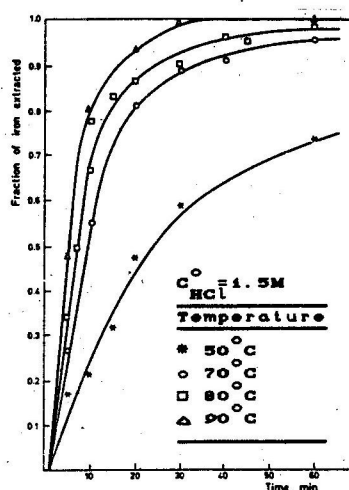
O potencjale redoks roztworu ługującego decyduje stosunek $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$, stąd wszystkim prezentowanym wynikom roztwarzania pirytu towarzyszą dane o roztwarzaniu chromu.

Forma Cr^{2+} powstaje w roztworze ługującym w trakcie roztwarzania w nim metalicznego chromu. Stąd dla zabezpieczenia odpowiednio niskiej wartości potencjału redoks roztworu, ługowania prowadzono przy dużym nadmiarze metalicznego chromu. Wszystkie doświadczenia wykonywano w

atmosferze azotu. Stężenie jonów żelaza, chromu, miedzi i srebra w badanych roztworach oznaczano metodą adsorpcji atomowej. Fazy stałe pozostające po ługowaniu poddawano analizie chemicznej, rentgenowskiej oraz analizie SEM.

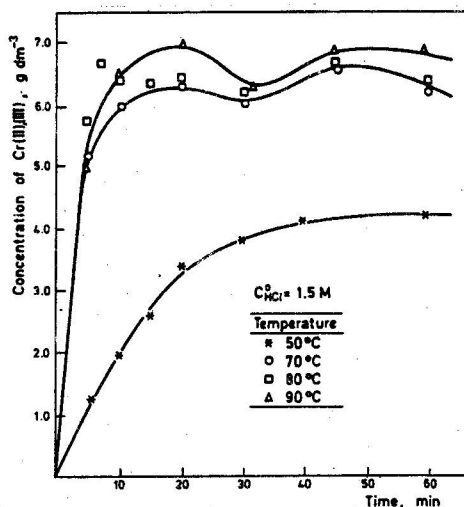
6. WPŁYW TEMPERATURY I STĘŻENIA KWASU SOLNEGO NA ROZTWARZANIE PIRYTU

Wpływ temperatury na roztworzenie pirytu w 1.5M HCl w obecności metalicznego chromu przedstawiono na rys. 1. Roztworzenie chromu w tych warunkach prezentuje rys. 2. Najwyższy stopień wyługowania żelaza z pirytu uzyskano w temperaturze 90°C. Po 30-tu minutach ługowania następuje całkowity rozkład pirytu. Roztworzenie pirytu w temperaturach niższych 80° i 70°C daje nieco gorsze rezultaty. Dopiero po 60-ciach minutach roztworzenia uzyskuje się odpowiednio 95% i 98% wyługowania żelaza z pirytu. Znacznie gorsze rezultaty roztworzenia pirytu uzyskano w temperaturze 50°C. Po godzinie stopień wyługowania żelaza nie



Rys.1. Wpływ temperatury na ługowanie pirytu w HCl ($C^0 = 1.5M$) w obecności chromu.

Fig.1. Effect of temperature on piryte leaching in HCl ($C^0 = 1.5M$) in the presence of chromium.



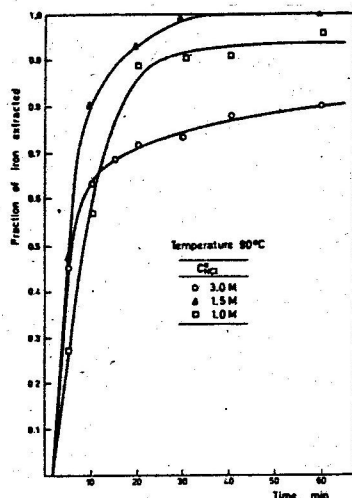
Rys.2. Wpływ temperatury na roztworzenie chromu w HCl ($C^0 = 1.5M$) w obecności pirytu.

Fig.2. Effect of temperature on chromium digesting in HCl ($C^0 = 1.5M$) in the presence of piryte.

przekroczył 74%, zaś po 10-ciach minutach tylko 26%. Pozostaje to w bezpośrednim związku z wolnym roztworzeniem się w tej temperaturze chromu metalicznego. Roztworzeniu chromu w procesie ługowania pirytu towarzyszy odpowiednie zużycie kwasu solnego. Stąd ługowanie pirytu w temperaturze 70, 80 i 90°C któremu towarzyszy całkowite roztworzenie chromu w pierwszych 10-ciach minutach przebiega praktycznie w około 0.1M

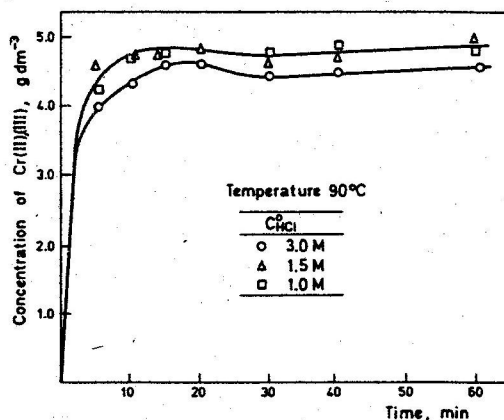
kwasicie solnym.

Wpływ stężenia kwasu solnego na roztworzenie pirytu ustalono łągając go odpowiednio w 1M i 3M HCl w temperaturze 90°C. Odpowiednie krzywe kinetyczne dla roztworzenia pirytu i chromu przedstawiono na rys. 3,4. Uzyskane rezultaty mają charakter jedynie jakościowy z uwagi



Rys. 3. Wpływ stężenia HCl na łągowanie pirytu w obecności chromu.

Fig. 3. Effect of HCl concentration on pyrite leaching in the presence of chromimn.



Rys. 4. Wpływ stężenia HCl na roztworzenie chromu w obecności pirytu.

Fig. 4. Effect of HCl on chromium digesting in the presence of pyrite.

na zużywający się podczas roztworzenia chromu kwas. Roztworzenie pirytu w 1M kwasie solnym (stężenie początkowe) przebiega gorzej niż w 1.5M ale lepiej niż w 3M (stężenie początkowe). Po 30-tu minutach łągowanie pirytu w kwasie solnym o stężeniu początkowym 3M stopień wylugowania wynosi jedynie 73%. Zgodnie z zależnościami (5)–(10) wzrost stężenia kwasu powinien mieć korzystny wpływ na proces roztworzenia pirytu. Jednakże na łągowanie pirytu wpływa stosunek stężeń jonów chromianowych do chromowych i zależy zgodnie z poniższymi reakcjami od procesu roztworzenia chromu.



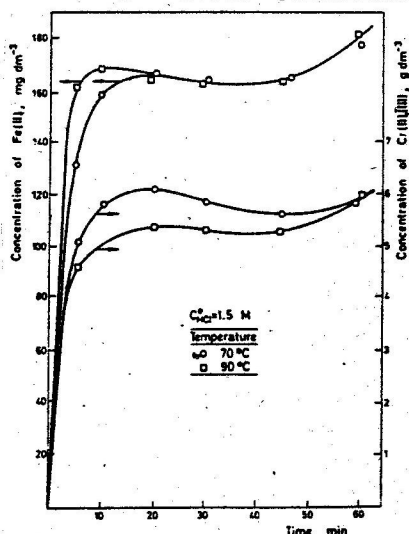
Prawdopodobnie wzrost stężenia kwasu ma niekorzystny wpływ na osiągnięcie odpowiednio niskiego potencjału redoks roztworu z powodu wzmoczonego przebiegu reakcji (12).

Na podstawie uzyskanych zależności ustalono, że piryt najlepiej

roztwarza się w warunkach redukcyjnych w 1.5M kwasie solnym (stężenie początkowe) i temperaturze 90°C.

7. ROZTWARZANIE CHALKOPIRYTU

Wpływ temperatury na roztwarzanie chalkopirytu w 1.5M HCl (stężenie początkowe) w obecności metalicznego chromu przedstawiono na rysunku 5. Rysunek ukazuje także krzywą roztwarzania chromu – czynnika potencjałotwórczego. O roztwarzaniu chalkopirytu wnioskowano na podstawie zmian stężenia żelaza w roztworze ługującym. Miedź przy tak niskim potencjale redoks roztworu ługującego ulega redukcji i pozostaje w fazie stałej. Krzywe przedstawiające zmianę stężenia wyługowania



Rys.5. Wpływ temperatury na roztwarzanie chalkopirytu i chromu w kwasie solnym ($C_0=1.5M$).

Fig.5. Effect of temperature on chalcopirite and chromium dissolution in hydrochloric acid ($C_0=1.5M$).

żelaza z chalkopirytu niezależnie od temperatury mają charakterystyczny przebieg. Po osiągnięciu maksymalnego stężenia żelaza po pierwszych 10-ciu – 20-tu minutach ługowania następuje spadek jego stężenia a następnie wzrost. Podobnie zachowuje się krzywa przedstawiająca roztwarzanie chromu. Powodem takich przebiegów jest prawdopodobnie podwyższenie pH środowiska reakcji. Stwierdzono, że obniżenie temperatury ługowania ma niekorzystny wpływ na zachowanie się wyredukowanej miedzi. Po pewnym czasie ługowania miedź zaczyna przechodzić do roztworu. Nie obserwowano tego wówczas gdy temperatura ługowania wynosiła 90°C. Fazę stałą stanowiącą produkt redukcji miedzi z chalkopirytu poddano analizie rentgenowskiej. Wykazała ona, że obok miedzi metalicznej(I) obecne są $CuCl$ i Cu_2O . Im niższa jest temperatura ługowania tym związków tych jest więcej. Fazę stałą uzyskaną przy temperaturze ługowania 90°C nie wykazała obecności związków miedzi(I). Uzyskane rezultaty wskazują, że układ chalkopiryt-kwas solny-chrom jest

bardzo skomplikowany i wymaga osobnych dokładnych badań. Nie mniej na podstawie przeprowadzonych doświadczeń wykazano, że ługowanie chalkopirytu w temperaturze 90°C w kwasie solnym o początkowym stężeniu 1.5M w warunkach redukcyjnych prowadzi do jego rozтворzenia z wydzieleniem miedzi w postaci metalu.

8. ROZTIWARZANIE Ag_2S

Próby testowe roztworzenia siarczku srebra w kwasie solnym o stężeniu początkowym 1.5M w obecności metalicznego chromu prowadzono jedynie w temperaturze 90°C . Przeprowadzono trzy próby testowe. W każdej z nich uzyskano srebro metaliczne w postaci drobnego proszku. Ilość wydzielonego srebra odpowiadała ilości srebra zawartego w Ag_2S poddawanego ługowaniu. Uzyskany proszek wyredukowanego srebra poddano analizie SEM. Zdjęcia skaningowe proszku srebra przedstawiono na rys.6. Analiza dokonana mikrosonda rentgenowska wykazała, że fazę stałą stanowi czyste srebro. Nie potwierdzono obecności siarki.



Rys.6. Zdjęcie skaningowe proszku srebra (powiek. 300x)
Fig.6. SEM photograph of silver gains (magnified 300x)

9. WZBOGACANIE W MIEDŹ I SREBRO ODPADU PO KWAŚNYM ŁUGOWANIU KONCENTRATU MIEDZIOWEGO

Uzyskane pozytywne, zgodne z założeniem rezultaty badań nad ługowaniem pirytu, chalkopirytu i Ag_2S w kwasie solnym w warunkach redukcyjnych były podstawą do podjęcia prób nad możliwością wzbogacania naturalnych surowców siarczkowych srebro i miedzionośnych w srebro i miedź. Do prób posłużył koncentrat miedziowy zawierający 19.9% Cu, 2.15% Fe, 0.61% Pb i 0.0112–0.0178% Ag.

Koncentrat ten poddano zubożeniu za pomocą kwasu solnego.

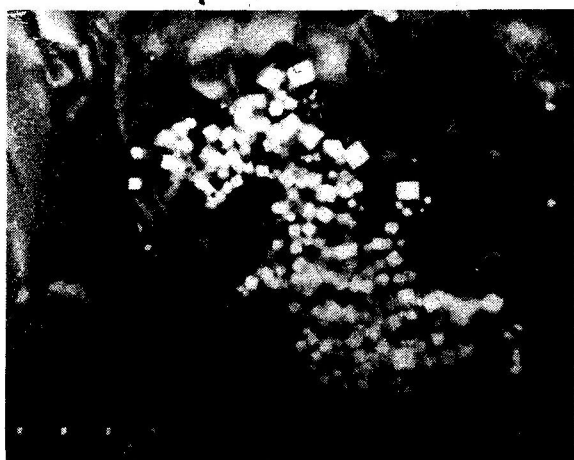
Następnie ługowano kwaśnym siarczanem żelazowym zgodnie z metodą zaproponowaną przez Łętowskiego i innych (Łętowski, 1973). Ługowanie prowadzono dwustopniowo. Celem powyższych operacji było uzyskanie surowca, który w badaniach nad hydrometalurgiczną przeróbką koncentratu miedziowego stanowił trudnoługowalny odpad, w którym pozostało praktycznie całe srebro i ołów zawarte w koncentracie oraz pewna część trudnoługowalnej miedzi. Do utylizacji takiego odpadu stosowano zarówno metody ługowania chlorkowego (Sokalska, 1978) oraz ciśnieniowego (Chmielewski 1984).

W prezentowanej pracy odpad stanowiący naturalny polimetaliczny koncentrat siarczkowy miedzi, srebra i ołowiu poddano ługowaniu w kwasie solnym w warunkach redukcyjnych (w obecności chromu metalicznego) w temperaturze 90°C . Uzyskane rezultaty przedstawione są w tabeli 2.

Tabela 2. Zawartość Cu, Fe, Pb, Ag w koncentracie przed i po ługowaniu w warunkach redukcyjnych.

Zawartość %	Przed ługowaniem	Po ługowaniu
Cu	10.66	8.06
Fe	2.95	1.10
Pb	0.59	0.021
Ag	0.069	0.080

W wyniku ługowania cały ołów oraz żelazo zawarte w odpadzie przechodzi do roztworu ługującego. W fazie stałej pozostaje srebro i miedź w postaci metalicznej z nieznaczną ilością związków miedzi(I) CuCl , Cu_2O co wykazała analiza rentgenowska. Ponadto w fazie stałej



Rys.7. Zdjęcie skaningowe ziaren koncentratu siarczkowego po ługowaniu w warunkach redukcyjnych (powięk. 3000x)

Fig.7. SEM photograph of sulfide concentrate grains after leaching under reduction (magnified 3000x)

pozostają odpowiednie formy glinokrzemianów zawartych w koncentracji. Uzyskaną fazę stałą poddano analizie SEM. Zdjęcia skaningowe uzyskanej fazy stałej przedstawiono na rys. 7. Analiza mikrosonda rentgenowska wykazała, że jasne płytki na zdjęciach to metaliczna miedź. Obecności siarki elementarnej nie potwierdzono. Nie natrafiono też na ziarna srebra metalicznego. Wynika to z jego niskiej zawartości. Dlatego też o zawartości srebra w odpadzie przed ługowaniem w warunkach redukcyjnych i po ługowaniu wnioskuje się na podstawie wykonanych analiz fazy stałej i oznaczając srebro metodą ASA.

Uzyskane rezultaty wskazują, że ługowanie kwasem solnym w warunkach redukcyjnych polimetalicznych surowców siarczkowych prowadzi do szybkiego prawie 100% rozkładu siarczków z tym, że jony metali w siarczku "nieszlachetnym" przechodzą do roztworu ługującego, zaś jony metali w siarczku "szlachetnym" ulegają redukcji i przechodzą do fazy stałej jako metale. Siarka opuszcza środowisko reakcji w postaci siarkowodoru.

10. LITERATURA

- Biernat R.J., Robins R.G., 1972, High-temperature potential pH diagrams for the iron - water - sulphur system, 17, p.1261.
- Brauer G., 1960, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.
- Chmielewski T., Charewicz A.W., 1984, Pressure leaching of a sulphide copper concentrate with simultaneous regeneration of the leaching agent Hydrometallurgy, 13, p.63-72.
- Gasparrini C., 1984, The mineralogy of silver and its significance in metal extraction, CIM Bulletin, June 1984 77, 866, p.99.
- Habashi F., 1978, Chalcopirite - its chemistry and metallurgy, McGraw-Hill, New York, London.
- Kołodziej B., Adamski Z., 1998, Dissolution of sphalerite in aqueous hydrochloric acid solution under reduction conditions, Hydrometallurgy, in press.
- Lowson R.T., 1982, Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. Chemical Reviews, 82, 5, p.461.
- Scott P.D., Nicol M.J., 1976, National Institute of Metallurgy, Report 1858, Randburg, South Africa.
- Sokalska G., Doroszkiewicz E., Łętowski F., 1977, Chlorkowe ługowanie ołowiu, srebra i miedzi, Rudy Metale, 22, 12, p.690.

ABSTRACT

Kołodziej B., Adamski Z., 1990, The enrichment of the sulphide polimetallic raw materials by the leaching under reduction conditions. Physicochem. Probl. Miner. Process., 22; 161-171.

Behaviour of pyrite (FeS_2), chalcopirite (CuFeS_2), and argentite (Ag_2S) in hydrochloric acid solutions and under reductive conditions have been investigated at elevated temperatures. The enrichment of copper and silver bearing raw materials was observed as a results of leaching process. The resultant solid product, enriched in metalli copper and metallic silver, was obtained.

СОДЕРЖАНИЕ

Колодзя Б., Адамски З. 1990, Обогащение полиметаллического сульфидного сырья методом выщелачивания в редукционных условиях. Физикохимические вопросы обогащения, 22: 161-171.

В представленной работе исследовано поведение пирита, халькопирита и сульфида серебра Ag_2S в соляной кислоте в редукционных условиях при повышенной температуре. Показано возможность обогащения медного и серебряносодержащего сырья а также пиритоподобных отбросов путём выщелачивания их соляной кислотой в редукционных условиях. Получено обогащённый в металлическую медь и металлическое серебро продукт.