

Barbara KOŁODZIEJ\*, Antoni MUSZER\*\*, Zbigniew ADAMSKI\*

## **ŁUGOWANIE RUDY ŻŁOTA ZE ŻŁOTEGO STOKU ROZTWORAMI CHLORKÓW W WARUNKACH REDUKCYJNYCH**

Celem pracy było zbadanie podatności na ługowanie redukcyjne roztworami chlorkowymi rudy złota ze Żłotego Stoku (Dolny Śląsk), w której złoto w ilości od 0,5 ppm do 5 ppm osadzone jest w matrycach pirytowych i arsenopirytowych. Wykazano, że zastosowanie do ługowania 2,7M roztworu kwasu solnego o potencjale redukcyjnym  $-460$  mV względem NEK i temperatury  $90$  °C pozwala wyługować 94% żelaza zawartego w rudzie. W ten sposób uzyskuje się 70% redukcję masy ługowanej rudy. Złoto i inne metale szlachetne zawarte w rudzie pozostają w postaci elementarnej bądź wytrącają się wtórnie w postaci metalicznej na nieroztworzalnych w tych warunkach glinokrzemianach.

### **WSTĘP**

Złoto w złożu złotostockim związane jest z takimi minerałami jak löllingit, arsenopiryt, pirit, pirotyn a także z innymi kruszcami skałotwórczymi. Złoto rodzime występuje w postaci submikroskopowych wrostków lub większych ziaren, których średnica wynosi od 0,03 do 1  $\mu\text{m}$  (Muszer, 1992).

Pod względem zawartości domieszek metali, złoto rodzime można podzielić na dwa typy. Pierwszy z nich zawiera domieszki Ag i Cu lub tylko Ag w ilości do 16% wagowych. Zawartość miedzi w złocie rodzimym może osiągać kilkanaście procent (złoto miedziowe). Ponadto w złocie rodzimym stwierdzono bizmut (do 4% wag.) oraz żelazo (do 2% wag.). Drugi typ, tworząc nieforemne ziarna złota, nie wykazuje zawartości powyższych metali (Muszer, 1992, 1997).

Według kryteriów hydrometalurgicznych ruda ze Żłotego Stoku zwana jest *refractory*, co oznacza rudę trudno ługowalną bezpośrednimi metodami cyjankowymi (Marsden, House, 1992). Złoto w rudzie złotostockiej ukryte jest w minerałach siarczkowych i arsenowych. Wymaga ona zastosowania wstępnej obróbki powodującej uwolnienie „ukrytego” złota. Uwolnienie tego metalu może nastąpić jedynie wówczas,

---

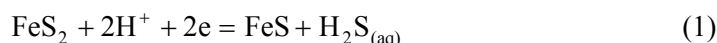
\*Zakład Hydrometalurgii, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław.

\*\*Uniwersytet Wrocławski, Instytut Nauk Geologicznych, Zakład Geologii, Dokumentacji Złóż, pl. Borna 9, 50-204 Wrocław.

gdy zniszczeniu ulegną matryce siarczkowe i arsenkowe tworzące minerały złotonośne. W niniejszej pracy przedstawiono sposób niszczenia takich matryc w warunkach ługowania redukcyjnego, z jednoczesnym uwolnieniem i pozostawieniem złota, a także innych metali w postaci elementarnej, wtórnie metalicznej lub siarczkowej.

### Chemizm roztwarzania minerałów siarczkowych w warunkach redukcyjnych

Piryt z uwagi na strukturę elektronową i obecność w nim jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i grupy  $\text{S}_2^{2-}$  w roztworach o niskim potencjale oksydacyjno-redukcyjnym ulega redukcji z utworzeniem siarczku żelaza  $\text{FeS}$  i siarkowodoru (reakcja (1)) bądź jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i siarkowodoru (reakcja (2)).



$$E_{25} = -0,165 - 0,00591\text{pH} - 0,00296\log[\text{H}_2\text{S}]_{(\text{aq})} \quad (1\text{a})$$

$$E_{100} = 0,103 - 0,0740\text{pH} - 0,0370\log[\text{H}_2\text{S}]_{(\text{aq})} \quad (1\text{b})$$



$$E_{25} = -0,133 - 0,118\text{pH} - 0,0296\log[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]^2 \quad (2\text{a})$$

$$E_{100} = -0,092 - 0,148\text{pH} - 0,0370\log[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]^2 \quad (2\text{b})$$

Zależności (1a), (1b), (2a) i (2b) podają wartości potencjałów elektrochemicznych dla reakcji (1) i (2) odpowiednio dla temperatury 25 i 100 °C (Biernat, Robins, 1972). Analiza tych zależności wykazuje, że zarówno podwyższenie temperatury roztworu ługującego, jak i wzrost stężenia kwasu w tym roztworze sprzyja roztwarzaniu pirytu. Przebieg reakcji roztwarzania pirytu uzależniony jest od stężenia reduktora w roztworze ługującym (Kołodziej, Adamski, 1990). Reduktorem mogą być jony chromu (II), które utleniają się do chromu (III) zgodnie z reakcją (3).

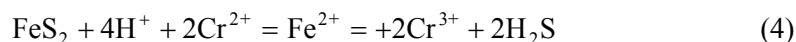
Potencjał elektrochemiczny dla reakcji (3) podaje zależność (3a).



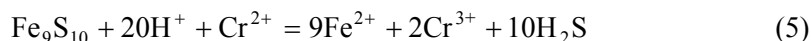
$$E_{25} = -0,407 + 0,059\log\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]} \quad (3\text{a})$$

Potencjał oksydacyjno- redukujący roztworu ługującego zależy od stosunku stężeń jonów  $\text{Cr}^{3+}$  do jonów  $\text{Cr}^{2+}$ . Przykładowo, jeżeli potencjał redoks roztworu

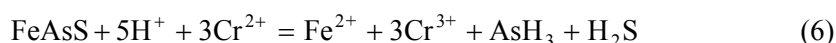
ługującego wynosi około  $-350$  mV vsSHE, to udział jonów chromu (II) stanowi 80% ogólnej zawartości chromu w roztworze. Reakcję roztwarzania pirytu w obecności jonów Cr (II) przedstawia reakcja (4).



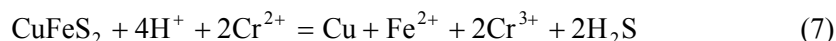
Podobnie do pirytu w warunkach redukcyjnych roztwarzają się pirotyn i arsenopiryt. Pirotyn, niestechiometryczny siarczek żelaza o wzorze  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ , gdzie  $x$  może przyjmować wartości od 0 do 0,2, roztwarza się zgodnie z reakcją (5)



W wyniku roztwarzania arsenopiryty w kwaśnych roztworach Cr (II) obok siarkowodoru wydziela się arsenowodor (reakcja (6))



W przypadku chalkopiryty, w którym w sieci krystalicznej żelazo, miedź i siarka mogą występować jako  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{S}_2^{2-}$  (Habaschi, 1978), proces ługowania w warunkach redukcyjnych prowadzi do wydzielenia zarówno siarkowodoru, jak i miedzi metalicznej (reakcja (7))



Podobna reakcja zachodzi w przypadku bornitu.

Złoto i metale szlachetne rozproszone w matrycach siarczkowych, które są niszczone w wyniku ługowania redukcyjnego pozostają w postaci elementarnej.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Surowce i metodyka badań

Próbki do badań mineralogiczno-hydrometalurgicznych pobrano z największej hałdy położonej na zboczach Góry Haniak na Polu Zachodnim byłego złoża Złoty Stok. Badania przeprowadzono na skruszonych próbkach rudy löllingitowej, löllingitowo-arsenopirytowej, pirytowo-magnetytowej i pirotynowo-arsenopirytowej, które dokładnie uśredniono.

Zawartość niektórych pierwiastków i metali szlachetnych w rudzie złotostockiej przedstawiono w tabeli 1 zaś półilościowy skład rudy w tabeli 2.

Badania petrograficzne i mineralogiczne rudy oraz koncentratu po ługowaniu chemicznym prowadzono na mikroskopie optycznym Optiphot-2 Pol firmy Nikon oraz na mikroskopie skaningowym SEM-515 zaopatrzonym w przystawkę do

mikroanalizy i program analizy widma charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pierwiastków.

Tabela 1. Zawartość żelaza, miedzi i cynku oraz metali szlachetnych w rudzie złotostockiej

Pierwiastek	Zawartość
Żelazo	31,73%
Miedź	0,077%
Cynk	0,070%
Złoto	0,5–5 ppm
Platyna	1,1 ppm
Pallad	0,6 ppm

Tabela 2. Wyniki półmikroanalizy spektralnej rudy złotostockiej

Pierwiastek	Zawartość, %	Pierwiastek	Zawartość, %
Si	$10^{-1}$ – $10^0$	Co	$10^{-3}$
Al.	$10^{-1}$ – $10^0$	Ag	–
Fe	$10^0$ – $10^1$	Zn	$10^{-2}$
Pb	–	Cd.	–
Ge	–	Ti	$10^{-2}$
B	–	V	–
As	–	Sn	–
Mg	$10^0$	Mo	–
Mn	$10^{-3}$	Ca	$10^{-1}$ – $10^0$
Cu	$10^{-2}$	Ga	–
Na	$10^{-1}$	Cr	–

## Ługowanie

Roztworzenie rudy w roztworze kwasu solnego prowadzono w kolbie szklanej o pojemności  $0,5 \text{ dm}^3$  wyposażonej w mieszadło mechaniczne. Szybkość mieszania w każdym doświadczeniu była stała i wynosiła 300 obrotów na minutę. Ogrzany do temperatury  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  roztwór odtleniano przy użyciu argonu. Stopień odtlenienia roztworu określano, mierząc potencjał oksydacyjno-redukcyjny. Za wystarczająco odtleniony przyjmowano taki roztwór, którego potencjał redoks mierzony w układzie elektroda platynowa – nasycona elektroda kalomelowa (NEK) wynosił 350 mV. W tak odtlenionym roztworze roztwarzano zadaną ilość metalicznego chromu. W miarę roztwarzania chromu potencjał redoks roztworu obniżał się. Po osiągnięciu najniższej, stabilnej, wartości potencjału redoks roztworu pobierano próbkę celem oznaczenia w nim początkowej zawartości chromu i żelaza. Odpowiednie wartości potencjałów redoks roztworów ługujących podano w tabeli 3. Do tak przygotowanego roztworu

wprowadzano 1,0 g badanej rudy. Ługowanie rudy prowadzono 45 minut. W trakcie procesu ługowania pobierano próbki roztworu i oznaczano w nich zawartość żelaza metodą absorpcji atomowej. Pozostałość po ługowaniu odsączano od roztworu macierzystego, przemywano i suszono. Tak przygotowaną pozostałość, wzbogaconą w metale szlachetne, a głównie złoto poddawano badaniom petrograficznym i mineralogicznym.

#### Wpływ temperatury i czasu ługowania na rozpuszczanie żelaza zawartego w rudzie

Badania nad wpływem temperatury i czasu ługowania na rozpuszczanie żelaza zawartego w rudzie złotostockiej prowadzono w roztworach kwasu solnego zawierających odpowiednio 0,68 mol/dm<sup>3</sup> i 1,15 mol/dm<sup>3</sup> HCl. Zawartość chromu i potencjał redukujący tych roztworów podano w tabeli 3 (roztwory 1, 2, 3 i 4, 5, 6).

Tabela 3. Warunki ługowania rudy złotostockiej

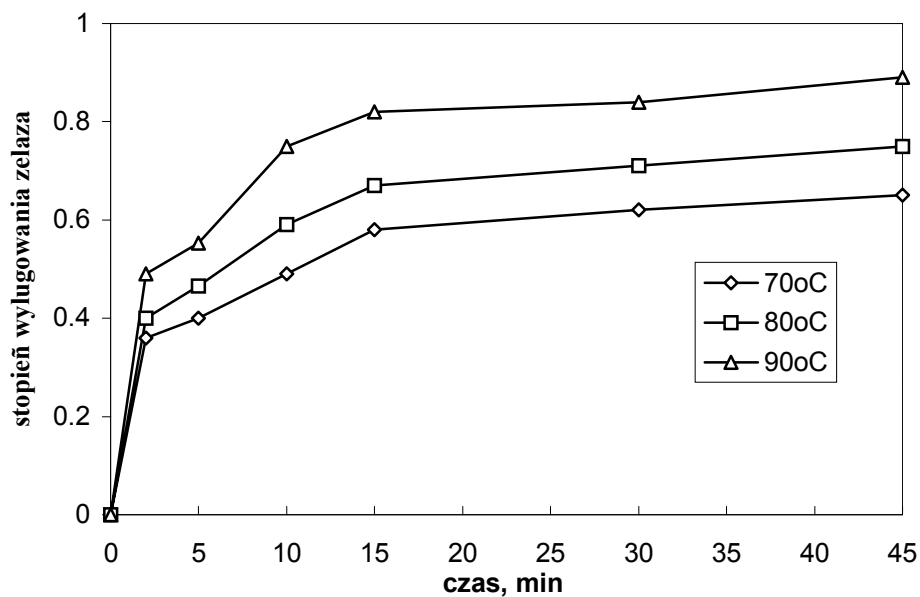
Nr roztworu	Stężenie HCl, mol/dm <sup>3</sup>	Temperatura, °C	Sumaryczne stężenie jonów chromu, mol/dm <sup>3</sup>	Potencjał redoks roztworu ługującego, mV
1	0,68	70	0,28	-610
2		80	0,18	
3		90	0,31	
4	1,15	70	0,24	-570
5		80	0,35	
6		90	0,40	
7	2,75	90	0,27	-460

Ługowanie prowadzono w temperaturach 70, 80 i 90 °C. Rezultaty doświadczeń przedstawiono na rysunkach 1 i 2. W obu przypadkach wzrost temperatury powoduje zwiększenie stopnia wyługowania żelaza z rudy. I tak, w roztworze, w którym stężenie kwasu solnego wynosiło 0,68 mol/dm<sup>3</sup>, stopień wyługowania żelaza po 5 minutach ługowania wynosi 0,40, 0,43 i 0,52 odpowiednio dla temperatur 70, 80 i 90 °C. Przedłużenie czasu ługowania do 45 minut zwiększa stopień wyługowania do 0,65, 0,75 i 0,89. W roztworze, w którym stężenie kwasu solnego jest wyższe i wynosi 1,15 mol/dm<sup>3</sup> stopnie wyługowania po 10 minutach trwania procesu wynosiły odpowiednio 0,38, 0,60 i 0,76. Uzyskane rezultaty wskazują, że oprócz temperatury na proces ługowania rudy złotostockiej istotny wpływ ma również stężenie kwasu solnego.

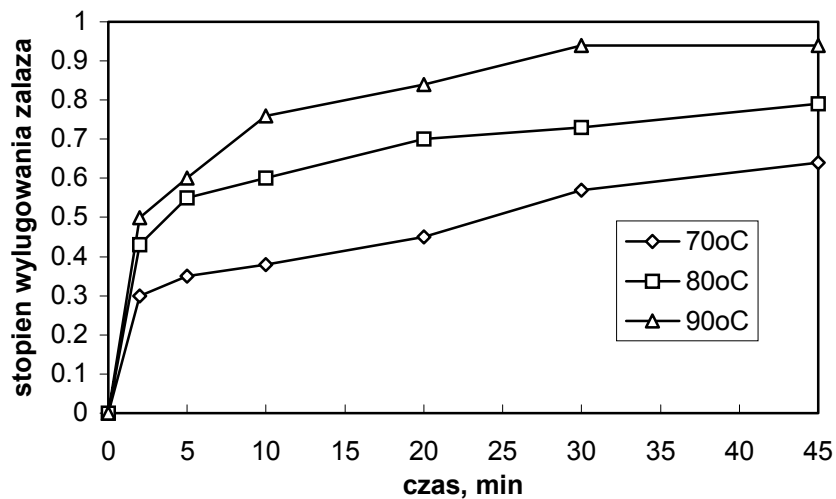
#### Wpływ stężenia kwasu solnego na proces rozpuszczania żelaza zawartego w rudzie

Badania wpływu stężenia kwasu solnego na proces wyługowania żelaza z rudy prowadzono w roztworach zawierających 0,68, 1,15 i 2,75 mol/dm<sup>3</sup> HCl. Stężenie jonów chromu oraz potencjał redukujący roztworów podano w tabeli nr 3 (roztwory 3, 6 i 7). Ługowanie prowadzono w temperaturze 90 °C. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunku 3. Najkorzystniej ługowanie przebiega w roztworze, w którym stężenie kwasu wynosi 2,75 mol/dm<sup>3</sup>. Po 5 minutach stopień wyługowania

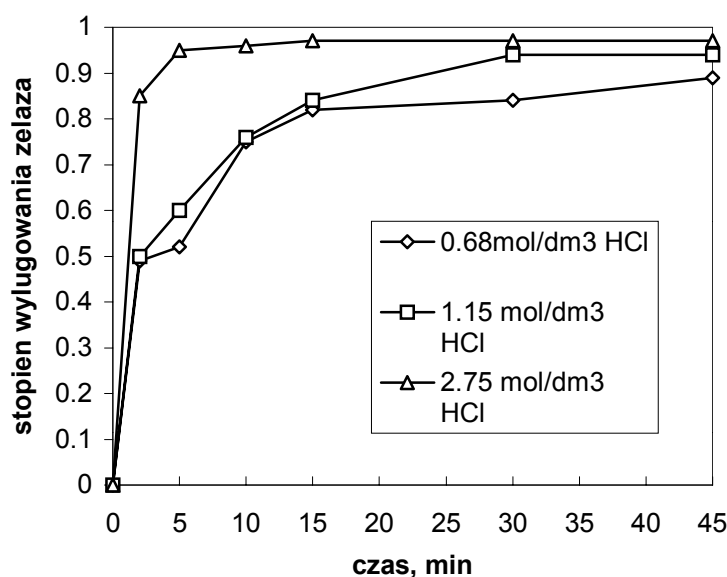
żelaza osiąga wartość 0,97. W roztworze, w którym stężenie kwasu wynosiło 1,15 mol/dm<sup>3</sup> dopiero po 30 minutach procesu wyługowano 94% żelaza.



Rys. 1. Wpływ temperatury na stopień wyługowania żelaza z rudy złotostockiej w kwasie solnym o stężeniu 0,68 mol/dm<sup>3</sup>



Rys. 2. Wpływ temperatury na stopień wyługowania żelaza z rudy złotostockiej w kwasie solnym o stężeniu  $1,15 \text{ mol/dm}^3$



Rys. 3. Wpływ stężenia kwasu solnego na stopień wyługowania żelaza z rudy złotostockiej w temperaturze 90 °C

Przeprowadzone doświadczenia nad wpływem temperatury, stężenia kwasu solnego i czasu na proces usuwania żelaza z rudy złotostockiej wykazały, że optymalnymi parametrami ługowania są: temperatura 90 °C i stężenie kwasu solnego w roztworze ługującym  $2,7 \text{ mol/dm}^3$ , niski potencjał redukcyjny i czas ługowania krótszy niż 30 minut (tabela 3).

#### Wpływ właściwości redukcyjnych roztworu na proces ługowania żelaza z rudy

W celu potwierdzenia skuteczności ługowania rudy w roztworach chlorkowych o właściwościach redukcyjnych przeprowadzono rozpuszczanie rudy w odtlenionym roztworze, którego potencjał redoks wynosił 350 mV w skali NEK. Roztwór ługujący zawierał  $1,2 \text{ mol/dm}^3$  HCl,  $0,40 \text{ mol/dm}^3$  Cr (III). Temperatura procesu wynosiła 90 °C zaś czas ługowania 30 minut. W wyżej opisanych warunkach stopień wyługowania żelaza z rudy wyniósł jedynie 0,14. Natomiast w warunkach ługowania redukcyjnego prowadzonego w temperaturze 90 °C po 30 minutach 94% żelaza przechodzi do roztworu.

## BADANIA PETROGRAFICZNE I MINERALOGICZNE POZOSTAŁOŚCI STAŁEJ PO ŁUGOWANIU REDUKCYJNYM RUDY ŻŁOTOSTOCKIEJ

Rudę złotostocką ługowano w roztworze o temperaturze 90 °C, w którym stężenie kwasu solnego wynosiło 2,7 mol/dm<sup>3</sup>, a sumaryczne stężenie jonów Cr (II) i Cr (III) – 0,3 mol/dm<sup>3</sup>. Potencjał redukcyjny roztworu wynosił –460 mV względem NEK.

Pozostałość po ługowaniu po jej dokładnym odmyciu od roztworu macierzystego i wysuszeniu poddano badaniom na mikroskopie optycznym i skaningowym. W badanych próbkach stwierdzono obecność faz metalicznych krystalicznego złota, stopu złota z miedzią oraz fazy wtórnie wytrąconych Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> i NiAsS. Obie fazy metaliczne, krystaliczne złoto i stop złota z miedzią tworzą cienkie druciki o grubości kilku mikrometrów i długości kilkudziesięciu mikrometrów oraz nieforemne, poskręcane wiórki. Zawartość miedzi w stopie osiąga kilkanaście procent. Stwierdzono także występowanie złota w postaci drobnych ziarenek o średnicy do kilkunastu mikrometrów. Skład pierwiastkowy złota występującego w pozostałości po ługowaniu nieznacznie różni się od złota rodzimego z rud złotostockich. Złoto jest czyste lub zawiera domieszkę srebra. Zawartość srebra w złocie nie przekracza 2,8% wagowych.

### PODSUMOWANIE

Złoto i inne metale rozproszone w minerałach siarczkowych i arsenowych zawartych w rudzie złotostockiej w wyniku ługowania redukcyjnego pozostały w postaci elementarnej (złoto rodzime) jak też wytrąciły się wtórnie w postaci metalicznej (złoto, stop miedziowy) bądź siarczkowej (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, NiAsS). Zastosowanie ługowania redukcyjnego pozwoliło na zniszczenie matryc siarczkowych. W wyniku procesu 94% żelaza przechodzi do roztworu ługującego a siarka w postaci siarkowodoru opuszcza środowisko reakcji. W ten sposób uzyskuje się 70% procentową redukcję masy ługowanej rudy. Fazę stałą po ługowaniu stanowią glinokrzemiany, na których pozostają metale szlachetne, a głównie uwolnione z minerałów złoto. Obecność złota potwierdzono obserwacjami mikroskopowymi i mikroanalizą rentgenowską. Zaproponowana metoda ługowania redukcyjnego rud złotostockich to skuteczny sposób uzyskiwania koncentratów metali szlachetnych na drodze chemicznej. Uzyskany koncentrat metali szlachetnych poddać można przeróbce dowolną metodą chemiczną celem odzysku metali szlachetnych.

### LITERATURA

- BIERNAT R.J., ROBINS R.G., 1972, *High temperature potential-pH diagrams for the iron-water-sulphur system* 17, 1261.
- HABASHI F., 1978, *Chalcopyrite – its chemistry and metallurgy*, McGraw-Hill, New York, London.
- KOŁODZIEJ B., ADAMSKI Z., 1990, *Wzbogacanie polimetalicznych surowców siarczkowych metodą ługowania w warunkach redukcyjnych*, *Fizykochem. Probl. Mineral.*, 22, 161–171.
- MARDSSEN J., HOUSE J., 1992, *The chemistry of gold extraction*, Ellis Horwood Limited.
- MUSZER A., 1992, *Złoto rodzime ze Złotego Stoku (Dolny Śląsk)*, *Arch. Min.*, 48, 81–99.
- MUSZER A., 1997, *Charakterystyka okruszcowania północnej i środkowej części Gór Złotych na tle budowy geologicznej*, *Acta Univ. Vratisl. Prace Geol. Miner.*, 52, 1–120.



**Kołodziej B., Muszer A., Adamski Z.**, Leaching process of gold ores from Złoty Stok in chloride solutions under reducing conditions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 32, 83–90 (in Polish)

The aim of the present work was to examine leaching of gold ore from Złoty Stok under reducing conditions by means of chloride solution. The gold ore contains approximately 0.5–5 ppm of pure gold. The gold is fixed in pyrites or arsenopyrites matrices. It was found that in the case of 2.7 M of hydrochloric acid as a leaching agent under reducing conditions (–460 mV vs. SCE) at 90 °C one can leach out 94% of iron present in the ore. Under such conditions gold and other noble metals precipitated in a metallic form on nonsoluble aluminosilicates.