

Władysław MULAK *

Dorota WAWRZAK **

LUGOWANIE UTLENIAJĄCE SIARCZKOWYCH KONCENTRATÓW OŁOWIU W ROZTWORACH CHLORKOWYCH

Badano wpływ temperatury, stężenia jonów żelaza(III) i dodatku NaCl na ługowanie ołowiu, srebra, cynku i miedzi z koncentratu siarczkowego. Optymalne warunki ługowania ołowiu uzyskano w temperaturze 70° C w roztworach zawierających 43 g/l jonów Fe^{3+} oraz 200 g/l NaCl. W czasie 9 min. ługowania do roztworu przechodzi 99,8% ołowiu, 75,0% srebra, 12,1% cynku oraz 1% miedzi.

WSTĘP

W konwencjonalnych sposobach odzysku ołowiu z koncentratów siarczkowych stosowane są procesy ogniowe, powodujące duże skażenie środowiska na skutek emisji SO_2 oraz pyłów ołowionośnych.

W ostatnim dziesięcioleciu obserwuje się intensywny rozwój badań nad hydrometalurgicznymi sposobami przeróbki siarczkowych koncentratów ołowiu, pozwalającymi na otrzymywanie ołowiu wysokiej czystości bez dodatkowej rafinacji ogniowej. Spośród opublikowanych badań najczęściej uwagi poświęca się ługowaniu chlorkowemu w warunkach nieutleniających [1,2,3] oraz utleniających [4,5,6,7,8]. W roztworach chlorkowych ołów występuje w formie następujących jonów: Pb^{2+} , PbCl^+ , $\text{PbCl}_2(\text{aq})$, PbCl_3^- oraz PbCl_4^{2-} . Stężenie poszczególnych jonów zależy od stężenia jonów chlorkowych. Znaczny wpływ na stężenie ołowiu w roztworze posiada również temperatura. Wzrost temperatury z 25 do 100° C zwiększa sześciokrotnie jego stężenie w roztworze w postaci jonów kompleksowych [9].

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu temperatury, stężenia jonów żelaza(III) oraz jonów chlorkowych na wylugowanie ołowiu, srebra, cynku i miedzi z koncentratu siarczkowego.

MATERIAŁY I TECHNIKA POMIAROWA

W badaniach stosowano koncentrat otrzymany przez flotację rud ołowionośnych z okolic Bytomia. W tabeli 1 podano wyniki analizy chemicznej koncentratu na zawartość ołowiu, cynku, miedzi i srebra, wykonanej metodą absorpcji atomowej. Zawartość siarki w koncentracie oznaczono metodą wagową w postaci siarczanu baru.

Ługowanie prowadzono w kolbie trójszyjnej umieszczonej w termostacie. W każdym doświadczeniu kolba reakcyjna zawierała 1 litr roztworu ługującego. Po osiągnięciu żądanej temperatury dodawano do

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

** Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, 42-200 Częstochowa, Al. A. Krajowej 13/15

Tabela 1

Analiza chemiczna siarczkowego koncentratu ołowiu (%)

Pierwiastek	Pb	Zn	Cu	Ag	S
Zawartość, %	40,12	5,18	1,8	0,23	9,03

roztworu 100 g koncentratu i włączano mieszadło o szybkości obrotów 600 na min. Ługowanie prowadzono w czasie 1 godziny, w tym czasie pobierano z kolby reakcyjnej sześć próbek roztworu o objętości 10 cm³ w celu oznaczania stężenia jonów żelaza, ołowiu, srebra, cynku i miedzi metodą absorpcji atomowej.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wpływ temperatury

Badania prowadzono w temperaturach od 50 do 70°C przy następujących parametrach ługowania: stężenie jonów Fe³⁺ - 43 g/l, NaCl - 200 g/l. W tabeli 2 przedstawiono zależność stopnia wylugowania poszczególnych metali po czasie 1 godziny.

Tabela 2

Wpływ temperatury na wylugowanie metali po czasie 1 godziny;
roztwór ługujący: 430 g/l Fe³⁺, 200 g/l NaCl

Tempera- tura, °C	Stopień wylugowania metali, %			
	Pb	Ag	Zn	Cu
50	95,0	72,0	12,0	5,1
60	98,3	73,0	12,5	5,1
65	99,0	75,2	25,0	5,1
70	99,8	78,0	34,0	5,1

Zależność stopnia wylugowania metali w czasie w temperaturze 50 i 70°C pokazano w tabeli 3. Jak widać z tabeli 3 najbardziej selektywne wylugowanie ołowiu i srebra z koncentratu uzyskano po czasie 9 min. Po przedłużeniu czasu ługowania z 9 min. do 1 godziny selektywność ta maleje, bowiem wzrasta stężenie cynku i miedzi w roztworze.

Wpływ stężenia jonów żelaza(III)

Ługowanie prowadzono w zakresie stężeń jonów żelaza od 22 do 65 g/l w temperaturze 70°C z dodatkiem 200 g/l NaCl w czasie 30 min. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 4.

Jak widać z tabeli 4, wzrost stężenia jonów Fe³⁺ w roztworze praktycznie nie wpływa na wylugowanie ołowiu, srebra i miedzi, natomiast zwiększa wylugowanie cynku z 12,1 do 37,5%.

Tabela 3

Zmiana stopnia wylugowania metali w czasie ługowania w temperaturze 50 i 70°C

Czas, min.	Temp. °C	Stopień wylugowania metali, %			
		Pb	Ag	Zn	Cu
3	50	71,0	50,1	2,1	0,0
9	50	91,1	68,1	6,5	1,0
15	50	92,0	69,6	7,8	2,0
30	50	93,1	70,1	10,0	3,2
45	50	94,1	71,3	11,2	4,1
60	50	94,1	71,3	11,2	4,1

Tabela 4

Wpływ stężenia jonów Fe^{3+} na wylugowanie metali po czasie 30 min. w temperaturze 70°C

Stężenie Fe^{3+} g/l	Stopień wylugowania metali, %			
	Pb	Ag	Zn	Cu
22,0	97,1	71,0	12,1	5,1
32,0	98,0	72,5	28,3	5,1
43,0	98,8	74,0	34,0	5,1
65,0	97,5	72,0	37,5	5,1

Tabela 5

Zależność stopnia wylugowania metali z koncentratu od stężenia NaCl w temperaturze 70°C
po czasie 1 godz. w roztworze o stężeniu 43 g/l Fe^{3+}

Stężenie NaCl g/l	Stopień wylugowania metali, %			
	Pb	Ag	Zn	Cu
0	95,1	25,0	38,0	5,1
50	96,0	50,1	38,0	5,1
100	96,8	68,0	37,2	5,1
150	97,2	70,1	34,0	5,1
200	98,8	74,1	34,0	5,1

Wpływ dodatku chlorku sodu

Badanie wpływu dodatku NaCl na ługowanie metali z koncentratu prowadzono w zakresie stężenia NaCl od 0 do 200 g/l, w temperaturze 70°C, w czasie 1 godziny przy stężeniu jonów żelaza(III) równym 43 g/l.

Zgodnie z tabelą 5 wzrost stężenia NaCl od 0 do 200 g/l zwiększa wylugowanie srebra od 25 do 74%, nieznacznie zwiększa wylugowanie ołowiu oraz zmniejsza wylugowanie cynku. Nie posiada natomiast wpływu na ługowanie miedzi.

WNIOSKI KOŃCOWE

Ołów z roztworu po ługowaniu może być wydzielony w postaci $PbCl_2$ przez ochłodzenie roztworu. Utlenianie jonów żelaza(II) do żelaza(III) oraz dalsze wydzielenie ołowiu z roztworu można przeprowadzić metodą elektrolizy przeponowej, wydzielając uprzednio z roztworu metaliczne srebro i miedź dodatkem wyjściowego koncentratu siarczkowego.

Optymalne warunki ługowania ołowiu z badanego koncentratu siarczkowego uzyskano w temperaturze 70°C, w roztworach zawierających 43 g/l jonów żelaza(III) oraz 200 g/l NaCl. Po 9 min. ługowania do roztworu przechodzi 99,8% ołowiu, 75% srebra, 12,1% cynku oraz 1% miedzi. Przedłużenie czasu ługowania z 9 do 30 min. zmniejsza selektywność ługowania, zwiększając wylugowanie cynku z 21,1 do 30%.

LITERATURA

1. Awakura Y, Kamei, S., Majima H., *Metall. Trans. B.*, 1980, 11B, 377-381.
2. Nunez C., Espiell F., Garcia-Zayas J., *Metall. Trans. B*, 1988, 19B, 541-546.
3. Nunez C., Espiell F., Gracia-Zayas J., *Metall. Trans. B*, 1990, 21B, 11-17.
4. Dutrizac J.E., *Metall. Trans. B*, 1986, 17B, 5-17.
5. Fuerstenau M.C., Chen C.C., Han K.N., Palmer B.R., *Metall. Trans. B*, 1986, 17B, 415-423.
6. Rath P.C., Paramguru R.K., Jena P.K., *Trans. Inst. Min. Metall. Sec.C.*, 1988, 97, C159-162.
7. Sohn H.Y., Beak H.D., *Metall. Trans B*, 1989, 20B, 107-110.
8. Fuerstenau M.C., Han K.N., *XVIIth IMPC, Dresden/FRG*, 199, *Preprints vol. V*, 67-81.
9. Helgeson H.C., *Am. J. Sci.*, 1969, 267, 729-804.

Mulak W., Wawrzak D., 1992, Oxidative leaching of lead sulphide concentrates in chloride solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 25, 151 - 154 (Polish text)

The influence of temperature, ferric ion concentration, and addition of NaCl on the leaching of lead, silver, zinc and copper from sulphide concentrate have been investigated. The optimum condition for the lead leaching has been estimated at temp. of 70°C in the solution containing 43 g/l ferric ion and 200 g/l NaCl. After 9 min. of leaching, 99,8% lead, 75% silver, 12,1% zinc, and 1% copper were extracted.