

Władysława MULAK*

Adam BARTECKI*

WPŁYW WĘGLA AKTYWNEGO NA ŁUGOWANIE NIEKTÓRYCH SIARCZKÓW METALI

Przedstawiono wyniki ługowania siarczków niklu, miedzi, ołowiu i cynku w rozcieńczonych roztworach kwasu siarkowego, solnego i azotowego oraz chlorków żelaza(III) i miedzi(II) w obecności węgla aktywnego. Dodatek węgla aktywnego do roztworów kwasu solnego zmniejsza stopień wyługowania ołowiu o około 10% oraz niklu, miedzi i cynku o około 5%. Stwierdzono, że węgiel aktywny nie wpływa na wydajność ługowania badanych siarczków w rozcieńczonych roztworach kwasu azotowego, siarkowego oraz chlorkowych roztworach żelaza(III) i miedzi(II) w temperaturze 50°C. W temperaturze 80°C węgiel aktywny zapobiega hamowaniu roztwarzania Ni_3S_2 w rozcieńczonych roztworach kwasu azotowego, zwiększając wydajność ługowania niklu w zależności od fizykochemicznych własności dodawanego węgla. Stopień wyługowania niklu (po 150 min.) wzrastał z 18 do 55%. Nie stwierdzono korelacji pomiędzy strukturą kapilarną węgla aktywnego a szybkością ługowania.

Wstęp

Węgiel aktywny stosowany jest na skalę przemysłową w cyjankowym ługowaniu złota i srebra w Stanach Zjednoczonych, Afryce Południowej oraz w Australii w procesie CIP (carbon in - pulp process). Spełnia on tu rolę adsorbenta kompleksów cyjankowych złota i srebra. Mechanizm tego procesu do chwili obecnej nie jest poznany. Stwierdzono, że zwiększenie szybkości procesu powoduje obecność jonów wapnia, niskie stężenie wolnych jonów cyjankowych oraz zwiększenie powierzchni właściwej węgla aktywnego [1,2,3,4].

Analiza chemiczna stosowanych węgli aktywnych wykazała obecność wodoru, tlenu, azotu [5]. Badania powierzchni węgli aktywnych metodą ESCA wykazały obecność grup karboksylowych, karbonylowych, aminowych oraz wolnych rodników [6].

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

Na podstawie danych literaturowych wynika również, że dodatek węgla aktywnego zwiększa szybkość kwaśnego ługowania ciśnieniowego chalkopirytu [7] oraz sfalerytu [8]. Autorzy nie podają mechanizmu tego procesu.

Celem niniejszej pracy było badanie wpływu dodatku węgla aktywnego na wydajność ługowania siarczków niklu, miedzi, ołowiu i cynku w rozcieńczonych roztworach kwasu siarkowego, solnego i azotowego oraz w roztworach chlorkowych żelaza(III), miedzi(II).

1. Część doświadczalna

1.1. Materiały

W badaniach stosowano syntetyczne, polidispersyjne siarczki metali. Siarczki niklu otrzymano przez stopienie stechiometrycznych ilości niklu z siarką elementarną w ewakuowanych ampułkach kwarcowych w sposób opisany we wcześniejszej pracy [9].

Substratami do syntezy CuS była miedź sproszkowana, otrzymana przez redukcję wodorem szczawianu miedziowego w temperaturze 220°C i roztwór siarki w dwusiarczku węgla.

Siarczek cynku otrzymano przez flotację rudy z okolic Olkusza. Siarczek ołowiu otrzymano przez działanie siarkowodoru na octan ołowiu w temperaturze 50°C.

Analizy chemiczne otrzymanych siarczków wykonane metodą wagową wykazały skład stechiometryczny wyżej wymienionych siarczków. Struktury siarczków potwierdzono analizą rentgenowską.

1.2. Aparatura i technika pomiarowa

Ługowanie prowadzono w kolbie trójszyjnej, okrągłodennej o pojemności 500 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę oraz mieszadło. Kolba reakcyjna umieszczona była w termostacie. Do badań użyto odczynników cz.d.a. i wodę podwójnie destylowaną. W każdym doświadczeniu kolba reakcyjna zawierała 200 cm³ odczynnika ługującego. W momencie kiedy osiągnąco żadaną temperaturę, wsypywano do roztworu 0,1 g naważkę węgla aktywnego oraz 0,2 g naważkę syntetycznego siarczku i uruchamiano mieszadło.

Wszystkie ługowania przeprowadzono przy ustalonej na wstępie szybkości obrotów mieszadła wynoszącej 600 obr./min. Każde ługowanie powtarzano przynajmniej dwukrotnie, powtarzalność pomiarów stężenia metali w roztworze dla określonego czasu ługowania wynosiła $\pm 2\%$.

Ługowanie prowadzono 150 minut. W tym czasie pobierano 7 próbek roztworu o objętości 1 cm³ w celu oznaczenia stężenia jonów HSO_4^- metodą wagową. W pozostałości po ługowaniu oznaczono również zawartość metali metodą absorpcji atomowej oraz siarkę metodą wagową.

Wybrane fazy stałe po ługowaniu poddawano analizie chemicznej, rentgenograficznej oraz obserwacjom mikroskopowym.

1.2. Przygotowanie węgla aktywnych

Próbki węgla aktywnych przygotowano w Instytucie Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej*. Próbki węgla z kopalni "Siersza", "Walenty-Wawel" i "Anna" przed aktywacją poddawano procesowi karbonizacji w temperaturze 600°C w celu oddzielenia części lotnych i smoły. Proces aktywacji prowadzono w aparaturze stacjonarnej ogrzewając próbkę w atmosferze argonu.

Tabela nr 1

Charakterystyka węgla aktywnych przygotowanych do ługowania

Lp.	Rodzaj próby	Ubytek masy %	Uziarnienie mm	Powierzchnie m ² /g		
				mikroporów	porów przejściowych	powierzchnia właściwa
1.	Produkt aktywacji koksu z witrytu węgla płomiennego kop. Siersza	39,1	0,2	244,3	244,3	488,6
2.	Produkt aktywacji koksu z witrytu węgla ortokoksowego kop. Anna	41,4	0,3 - 1,0	400,9	77,5	478,4
3.	Produkt aktywacji koksu z witrytu węgla płomiennego kop. Siersza	74,0	0,2	375,6	235,2	611,8
4.	Produkt aktywacji witrytu z antracytu kop. Victoria	43,0	0,3 - 1,0	751,8	29,9	781,7
5.	Produkt aktywacji koksu z witrytu węgla gazowo-koksowego kop. Walenty-Wawel	66,6	0,3 - 1,0	796,8	95,1	891,9

W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę węgla aktywnych przygotowanych do ługowania. Parametry struktury kapilarnej aktywatorów wyznaczono metodą BET przez sorpcję par benzenu w temperaturze 25°C. Za mikropory przyjęto pory, których efektywny promień $r < 15 \text{ \AA}$. Jako pory przejściowe przyjęto pory o promieniu pomiędzy 15 a 1000 $\text{\AA}$.

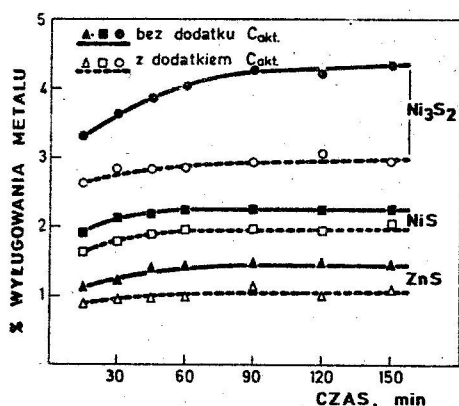
2. Wyniki badań i dyskusja

a. Ługowanie w roztworach kwasu siarkowego

Pomiary przeprowadzono w temperaturze 50°C w 2 M roztworach H_2SO_4 w obecności C_{akt} nr 1, dla siarczków cynku i niklu. Uzyskane wyniki ługowania przedstawiono na rysunku 1.

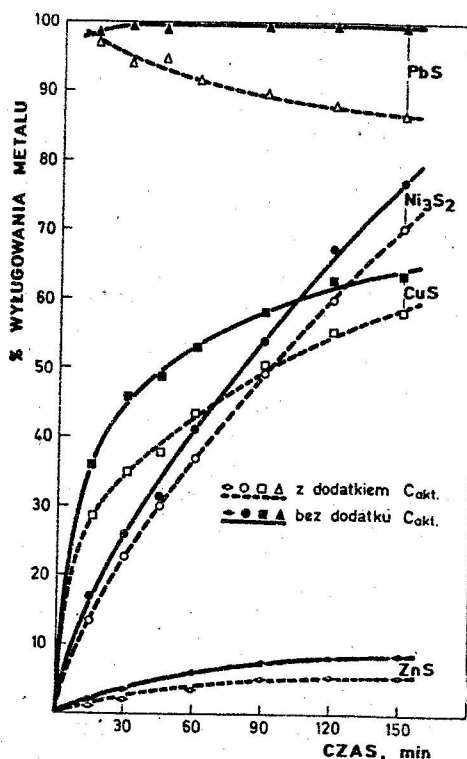
Jak widać na rys. 1 ługowanie siarczków metali w 2 M roztworach H_2SO_4 praktycznie nie zachodzi i wynosi poniżej 5%. Najniższy stopień wyługowania uzyskano dla sfalerytu (około 1,5%). Dodatek węgla aktywnego do roztworu ługującego spowodował min. obniżenie stężenia metali w roztworze.

*Autorka pracy dziękuje pani mgr inż. Cecylii Biegańskiej za przygotowanie próbek węgla aktywnych.



Rys. 1. Wpływ dodatku węgla aktywnego na wydajność ługowania siarczków metali w 2 M kwasie siarkowym w 50°C

Fig. 1. Effect of activated carbon addition on the leaching efficiency of metal sulphides in 2 M sulphuric acid at 50°C



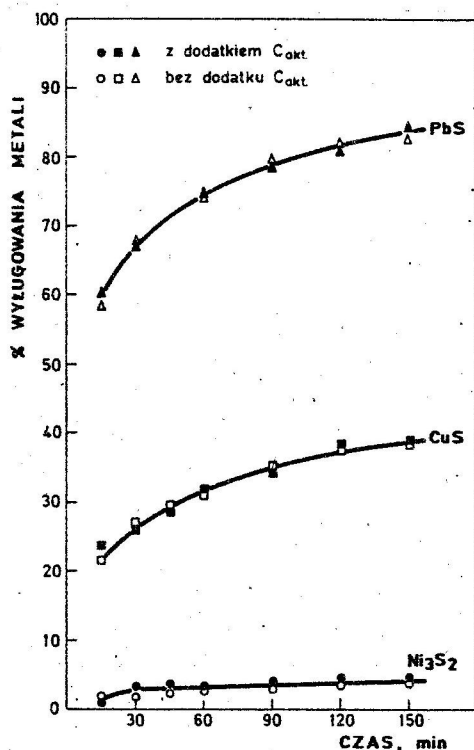
Rys. 2. Wpływ dodatku węgla aktywnego na wydajność ługowania siarczków metali w 2 M kwasie solnym w 80°C

Fig. 2. Effect of activated carbon addition on the leaching efficiency of metal sulphides in 2 M hydrochloric acid at 80°C

Zgodnie z danymi literaturowymi [10] i wynikami wcześniejszych badań własnych [9] w roztworach kwaśnych w obecności tlenu z powietrza może nastąpić pasywacja powierzchni siarczków przez tworzenie dwusiarczków (MeS_2) o strukturze izomorficznej z pirytem posiadającym grupy siarkowe S_2^{2-} .

b. Ługowanie w roztworach kwasu solnego

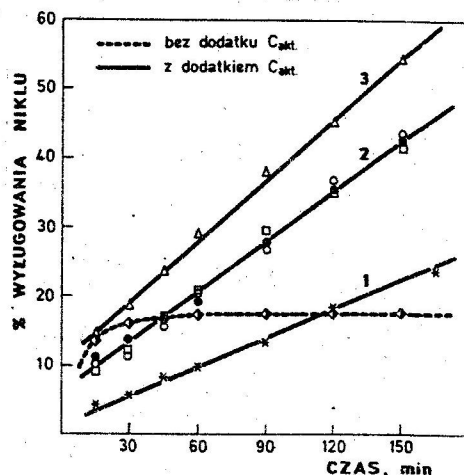
Wpływ dodatku węgla aktywnego na wylugowanie siarczków cynku, miedzi, niklu oraz ołowiu w 2 M roztworach HCl w temperaturze 80°C przedstawiono na rys. 2. W przypadku ługowania PbS już po 30 minutach w nieobecności $\text{C}_{\text{akt.}}$ następuje całkowite rozтворzenie galeny.



Rys. 3. Wpływ dodatku węgla aktywnego na wydajność ługowania siarczków metali w 1 M kwasie azotowym w 50°C

Fig. 3. Effect of activated carbon addition on the leaching efficiency of metal sulphides in 1M nitric acid at 50°C

1 - C_{akt.} nr 5; 2 - C_{akt.} nr 1,2,4;
3 - C_{akt.} nr 3



Rys. 4. Wpływ różnych węgla aktywnych na szybkość ługowania Ni₃S₂ w 1 M kwasie azotowym w 80°C

Fig. 4. Leaching rate of Ni₃S₂ in 1 M nitric acid at 80°C depending on different types of activated carbon used

W obecności węgla aktywnego stopień wylugowania PbS maleje z czasem ługowania o około 10% z powodu adsorpcji kompleksów chlorkowych ołowiu z roztworu przez węgiel aktywny [11]. Najniższy stopień wylugowania uzyskano podczas ługowania siarczanku cynku (sfalerytu). Dodatek węgla aktywnego zmniejszył procent wylugowania niklu, miedzi i cynku na skutek adsorpcji jonów tych metali na węglu aktywnym o około 5%.

c. Ługowanie w rozcieńczonych roztworach kwasu azotowego

Przeprowadzono serię pomiarów w temperaturze 50°C w 1 M roztworach HNO₃ dla siarczków miedzi, ołowiu i niklu z dodatkiem i bez dodatku węgla aktywnego. Krzywe kinetyczne w powyższych warunkach ługowania przedstawia rys. 3. Najniższy stopień wylugowania uzyskano dla dwusiarczku niklu (poniżej 5%), najwyższy (około 8,5%) dla siarczku ołowiu. Dodatek

węgla aktywnego nie powodował zmiany wydajności ługowania.

Krzywe kinetyczne ługowania dwusiarczku niklu w temperaturze 80°C w 1 M HNO_3 bez dodatku i z dodatkiem węgla aktywnego nr 1 pokazano na rys. 4. Jak wynika z rys. 4 bez dodatku węgla aktywnego już po 15 min. roztwarzania następuje pasywacja powierzchni Ni_3S_2 wydzielonym H_2S , bowiem szybkość jego utleniania jest mniejsza od szybkości jego wydzielania [12]. Stwierdzono, że w obecności węgla aktywnego w roztworze ługującym nie występuje hamowanie procesu rozpuszczania Ni_3S_2 . Obserwuje się liniową zależność stopnia wyługowania od czasu roztwarzania (krzywe 1,2,3 - rys. 4). Zgodnie z rys. 4 można stwierdzić brak jednoznacznej korelacji pomiędzy własnościami kapilarnymi węgla aktywnych a szybkością ługowania (porównaj tab. 1 i rys. 4). Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla węgla nr 3. Obecność tego węgla w roztworze ługującym zwiększa stopień wyługowania niklu z 18 do 55%. Sugeruje to, że w procesie ługowania Ni_3S_2 węgiel aktywny pełni rolę adsorbenta wydzielanego H_2S , przy czym właściwości adsorbcyjne aktywatu zależą od pochodzenia węgla czyli od rodzaju grup funkcyjnych na powierzchni. Powyższy wniosek wymaga potwierdzenia doświadczalnego za pomocą analizy powierzchni poszczególnych węgli metodą ESCA.

d. Ługowanie w roztworach chlorkowych jonów żelaza(III) i miedzi(II)

Wykonano ługowania siarczków niklu, miedzi i cynku w roztworach chlorkowych zawierających 1 M HCl z dodatkiem 2 M NaCl , $0,2\text{ M CuCl}_2$ i $0,2\text{ M FeCl}_2$ w temperaturach 50°C i 80°C bez dodatku i z dodatkiem węgla aktywnego nr 3. Uzyskane wyniki nie wykazały wpływu dodatku węgla na wydajność ługowania wyżej wymienionych siarczków metalu.

3. Wnioski końcowe

1. Dodatek węgla aktywnego do roztworu kwasu solnego lub siarkowego zmniejsza stopień wyługowania ołowiu o około 10% oraz niklu, miedzi i cynku o około 5%.
2. Węgiel aktywny nie wpływa na szybkość ługowania siarczków metali w rozcieńczonych roztworach kwasu azotowego oraz w chlorkowych roztworach jonów żelaza(III) i miedzi(II).
3. Dodatek węgla aktywnego zapobiega procesowi hamowania roztwarzania Ni_3S_2 w rozcieńczonych roztworach HNO_3 w temperaturze 80°C , zwiększając odpowiednio szybkość ługowania w zależności od rodzaju dodanego węgla. Stopień wyługowania niklu (po 150 min.) wzrastał z 18% do 55%.
4. Nie stwierdzono korelacji pomiędzy strukturą kapilarną dodanego węgla a szybkością ługowania.
5. Poznanie mechanizmu katalicznego wpływu węgla aktywnego na ługowanie siarczków metali wymaga dodatkowych badań z uwzględnieniem analizy powierzchni węgla metodą ESCA w celu poznania rodzaju grup funkcjonalnych.

4. Literatura

1. Cho E.H., Pitt C.H., Metall. Trans. B., 1979, 10B, 159.
2. Cho E.H., Dixon S.N., Pitt C.H., Metall. Trans. B., 1979, 10B, 185.
3. Adams M.D., Mc Dougall G.M., Hancock R.D., Hydrometallurgy, 1987, 19, 95.
4. Espiell F., Roca A., Cruells M., Nunez C., Hydrometallurgy, 1988, 19, 321.
5. Mattson J.S., Mark H.B., Activated Carbon, New York, 1971.
6. Cook R., Carhorne E.A., Monhemius A.J., Perry D.L., Hydrometallurgy, 1989, 22, 171.
7. Exner F., Gerlach J., Pawlek F., Erzmetall, 1969, 22, 219.
8. Scott T.R., Dyson N.P., Trans. TMS - AIME, 1968, 241, 1815.
9. Mulak W., Fizykochem. Problemy Mineralurgii, 1984, 16, 103.
10. Buckley A.N., Wouterlood H.J., Woods R., Hydrometallurgy, 1989, 22, 39.
11. Hughes H.C., Linge H.G., Hydrometallurgy, 1987, 22, 57.
12. Mulak W., Hydrometallurgy, 1985, 14, 67.

ABSTRACT

Mulak W., Bartecki A., 1990. Effect of activated carbon on the leaching of some metal sulphides, Problems of Mineral Processing, 22 ; 185-192

The results of leaching experiments carried out for nickel, copper, lead and zinc sulphides in diluted solution of sulphuric, nitric, hydrochloric acids as well as in iron(III) and copper(II) chloride solutions in the presence of activated carbon have been shown. Addition of activated carbon into the solutions of hydrochloric acid decreases lead extraction by about 10 percent and that of nickel, copper, zinc by about 5 percent. Activated carbon has no influence on leaching efficiency of metal sulphides in neither nitric and sulphuric acids nor iron(III) and copper(II) chlorides solutions at 50°C. Addition of activated carbon protects the retarding of Ni_3S_2 leaching in diluted nitric acid at 80°C, and the nickel extraction increases depending on the physicochemical properties of activated carbon used. Nickel extraction (after 150 min.) rises from 18 to 55 percent. No correlation between capillar structure of activated carbon and the leaching rate has been found.

СОДЕРЖАНИЕ: В. Муляк, А. Бартецкий, 1990, Влияние активированного угля на выщелачивание сульфидов некоторых металлов, Физико-химические вопросы обогащения, 22, 185-192

Представлено результаты выщелачивания сульфидов никеля, меди, свинца и цинка в разбавленных растворах серной, соляной азотной кислоты и в растворах хлоридов железа(III) и меди(II) в присутствии активированного угля.

Добавление активированного угля к растворам соляной кислоты уменьшает выщелачивание свинца приблизительно в 10 процентах никеля, меди и цинка в 5 процентах.

Доказано, что активированный уголь не влияет на выход выщелачивания исследованных сульфидов в разбавленных растворах серной и азотной кислот, а также в хлоридных растворах железа(III) и меди (II) в температуре 50°C.

В температуре 80°C активированный уголь предупреждает торможению растворивания Ni_3S_2 в разбавленных растворах азотной кислоты и тем же увеличивает выход извлечения никеля в зависимости от сорта использованного угля. Степень выщелачивания никеля (после 150 мин.) увеличилась с 18 до 55 процентов.

Не подтверждено корреляции между капиллярной структурой активированного угля и скоростью выщелачивания.