

LÚHOVANIE TETRAEDRITOVÝCH VÝPRAŽKOV POMOCOU OZÓNU

Ukašík M., Jergová K., Laubertová M., Havlík T.

Technická univerzita Košice, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Slovensko

e-mail: martin.ukasik@tuke.sk

LEACHING OF TETRAHEDRITE CALCINE USING OZONE

Ukašík M. Jergová K., Laubertová M., Havlík T.

Technical University Kosice, Faculty of Metallurgy, Department of Non-Ferrous Metals and Waste Treatment, Slovakia

e-mail: martin.ukasik@tuke.sk

Abstract

In the present the attention of public rivets more and more at recycling and processing of municipal or industrial waste. Such a waste is also tetraedrite calcine from the mercury production. In the first step this one was oxidative leaching in acid solution in order to transfer copper and antimony into the solution. Gaseous ozone was used as an oxidant. Ozone can oxidize all metals and their compounds due to its high oxidizing potential. Experiments were realized at the ambient temperature and atmospheric pressure. Effects of HCl concentration and O₃ concentration on copper and antimony extraction were observed in the work.

Key words: Leaching, ozone, tetraedrite, copper, antimony

Abstrakt

V súčasnosti sa čoraz väčšia pozornosť verejnosti upriamuje na recykláciu a spracovanie odpadov, či už komunálnych, alebo priemyselných. Takýmto odpadom je aj tetraedritový výpražok z výroby ortuti. V rámci tejto práce sa tento v prvom kroku oxidačne lúhoval v kyslom prostredí za účelom prevodu medi a antimónu do roztoku. Ako oxidant sa použil plynný ozón. Ozón môže vďaka svojmu vysokému oxidačnému potenciálu oxidovať v roztoku prakticky všetky kovy a ich zlúčeniny. Experimenty sa realizovali pri teplote okolia a atmosférickom tlaku. V práci sa sledovali vplyvy koncentrácie HCl a koncentrácie O₃ na celkovú výťažnosť medi a antimónu.

1. Úvod

Prirodzeným prejavom hutníckej výroby je aj vznik celého radu odpadov z hutníckej prvovýroby ako sú kaly, stery, trosky, výpražky a podobne. Jedným z nich je tetraedritový výpražok, ktorý vznikal pri prchavom pražení tetraedritovej suroviny pri výrobe ortuti v Rudňanoch. Hoci sa závod Ortuťovňa Rudňany na Slovensku uzavrel, stále existujú haldované nebezpečné tetraedritové výpražky. Tetraedrit je však zaujímavým zdrojom medi a antimónu, ktorý sa doteraz nepodarilo efektívne spracovať a jednou z ciest jeho ďalšieho spracovania môže byť aj praženie s následným lúhovaním.

Spracovaniu tetraedritových výpražkov v roztoku chloridu železitého v kyseline chlorovodíkovej popísal Havlík a Kammel [1]. Pri 20 °C dosiahli 13% výťažnosť Cu do

roztoku po 4 hodinách lúhovania. Zvyšovanie teploty podporovalo procesy lúhovania, pri 80 °C dosiahli výťažnosť 64 % Cu. Výťažnosti Sb sa pohybovali od 5.5 % pri 20°C až po 12 % pri 80 °C.

Proces lúhovania tetraedritových výpražkov nie je jednoduchá záležitosť. Tento materiál prešiel procesom praženia, teda vysokým prísunom energie, výsledkom čoho je vznik stabilných zlúčenín. Z toho vyplýva, že na ich rozklad je potrebné zabezpečiť tak isto vysoký energetický potenciál. Hydrometalurgické metódy sú založené na prevode určených zložiek do roztoku z tuhej do tekutej fázy a ďalšom spracovaní oboch produktov lúhovania. Ak je teda látka stabilná, musia sa použiť silné oxidačné, alebo redukčné činidlá na ich spracovanie.

Ozón je veľmi silné oxidačné činidlo. Jeho elektrochemický potenciál je 2.07 V a oxiduje v roztoku takmer všetky kovy a ich zlúčeniny, čo znamená že by mal byť vhodný na spracovanie kovonosných materiálov - koncentrátov a odpadov. V procese lúhovania za pomoci ozónu prebieha proces tak, že do lúhovacieho roztoku sa privádza plynná atmosféra s obsahom ozónu. Tento plyn sa v lúhovacom roztoku rozpúšťa a reaguje s lúhovaným materiálom. Rozpustnosť ozónu v roztoku klesá so vzrastajúcou teplotou, z čoho vyplýva, že optimálnou teplotou lúhovania v tomto prípade bude teplota okolia a atmosférický tlak. Na prípravu ozónu sa používa zariadenie ozonizátor, ktorý sa inštaluje priamo na mieste lúhovania, pričom v istých hraniciach možno jeho produkciu upraviť, alebo aj úplne zastaviť. Nevýhodou použitia ozónu sú vyššie energetické nároky na výrobu, čo potom predurčuje ozón na získavanie kovov s vyššou trhovou cenou.

Lúhovaniu pomocou ozónu je nový postup a neprekročil hranice laboratórneho výskumu. Existuje len malé množstvo prác venovaných tejto problematike. Prvé práce spadajú do osemdesiatych rokov minulého storočia a venovali sa kyslému oxidačnému lúhovaniu chalkopyritu. Havlík a Kmeťová [2], Havlík a Škrobán [3] a Havlík a kol. [4] študovali kinetiku lúhovania chalkopyritu a iných sulfidických materiálov pomocou ozónu v roztokoch H_2SO_4 a HCl a zistili, že proces prebieha najefektívnejšie pri teplote okolia, pričom koncentrácia kyseliny má len malý vplyv. Vinals a kol. [5,6] aplikovali ozón v lúhovaní elektronického šrotu v procese *Metalozone* za účelom získania ušľachtilých kovov. Títo autori tak isto lúhovali pri teplote okolia použitím nízkej koncentrácie kyseliny sírovej.

Tetraedit lúhovali pomocou ozónu v kyslom prostredí Ukašík a Havlík [7]. V práci sa študoval vplyv koncentrácie ozónu ako aj HCl na výťažnosť medi a antimónu do roztoku. Detailne bola popísaná aparatúra na lúhovanie. Táto bola použitá aj v tejto práci.

V tejto práci sa študuje možnosť spracovania tetraeditového výpražku lúhovaním v roztoku kyseliny chlorovodíkovej pomocou ozónu, pričom sa študovala závislosť koncentrácie ozónu v pracovnej atmosfére, koncentrácie HCl v lúhovacom roztoku a porovnávajú sa výsledky dosiahnuté inými spôsobmi lúhovania tetraeditových surovín.

2. Materiál a priebeh experimentu

Použitý materiál

Pre experimenty lúhovania sa použil tetraeditový praženec pochádzajúci z výroby ortuti v závode Ortuťovňa Rudňany, Slovensko. Obsah hlavných prvkov tetraeditového praženca bol nasledovný: 22.37 % Cu, 4.1 % Sb, 20.91 % Fe, 0.05 % Ag. Z rtg difrakčnej fázovej kvalitatívnej analýzy vyplynulo, že hlavnou zložkou koncentráту je tetraedit $Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Ďalšími zložkami sú chalkopyrit $CuFeS_2$, chalkostibit $CuSbS_2$, a malé množstvo kremeňa SiO_2 . Koncentrát sa presitoval a pre experimenty sa ďalej používal frakcia -80 +60 μm . Takto získaná vzorka sa premyla destilovanou vodou.

Aparatúra

Schéma aparatúry je zobrazená na obr. 1. Hlavnou časťou aparatúry na lúhovanie pomocou ozónu je generátor ozónu Fisher 502 (9), založený na tichom elektrickom výboji v atmosfére kyslíku, a sklenený lúhovací reaktor (15). Ďalej je do aparatúry zaradený analyzátor ozónu Ozotron 23 (8), kontrolné banky na absorpciu O_3 naplnené roztokom KI. Počas experimentu sa meral prietok ozónu a tlak kyslíka v aparatúre ktorý sa pohyboval v rozmedzí 1-5 kPa.

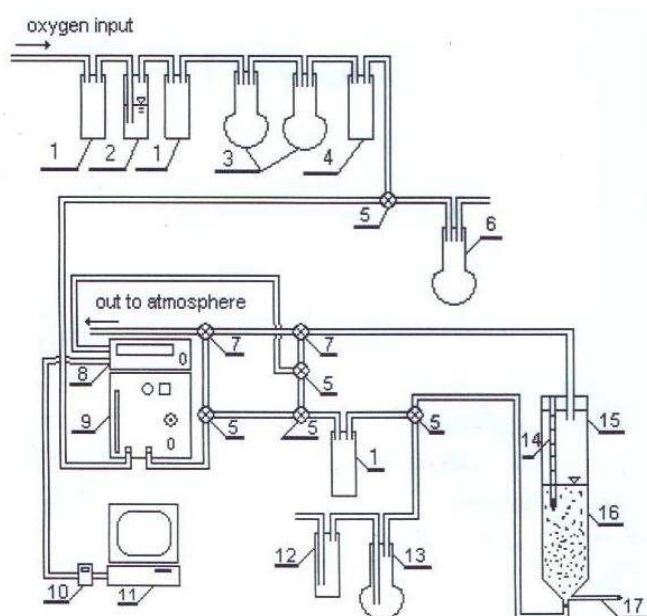


Fig.1 The ozone leaching apparatus scheme

Aparatúra pracuje nasledovne: z kyslíka, vstupujúceho do aparatúry sa odstráni vlhkosť v koncentrovanej kyselíne sírovej a na P_2O_5 . Vysušený kyslík vstupuje do generátora, odkiaľ atmosféra kyslíka s obsahom ozónu postupuje do skleneného reaktora cez keramickú fritu kvôli dispergácii plynu, kde prebieha samotné lúhovanie. Množstvo nespotrebovaného ozónu sa zaznamenáva analyzátorom ozónu.

Priebeh experimentu

Do skleneného reaktora naplneného roztokom HCl o danej koncentrácii a objeme sa umiestnilo určené množstvo práškovej vzorky 3 g. Dĺžka experimentu bola stanovená na 360 minút. Ozonizátor Fischer bol pri každom experimente nastavený na konštantný prietok o celkovom množstve 3.9 g/hod ozónu. Miešanie bolo zabezpečené vírením rmutu prebublávaním atmosféry cez kolónu kde prebiehalo samotné lúhovanie. V stanovených časových intervaloch 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 min sa odoberalo 5 ml kvapalnej vzorky k analýze na obsah meďi a antimónu metódou AAS. Pomocou analyzátoru ozónu sa stanovilo množstvo ozónu na konci skleneného reaktora.

3. Výsledky a diskusia

Vplyv množstva O_3 v atmosfére na výťažnosť Cu a Sb

Vzhľadom na to, že ozón je v tomto lúhovacom systéme oxidantom, základným študovaným parametrom na celkovú výťažnosť Cu a Sb do roztoku je jeho množstvo v pracovnej atmosfére. Zvyšovanie množstva O_3 v pracovnej atmosfére je funkciou prietoku kyslíka. Zvyšovaním prietoku kyslíka sa zároveň aj zintenzívňuje premiešavanie rmutu. Z obr. 2 vyplýva, že zvýšenie množstva ozónu v pracovnej atmosfére z 3.7 na 3.9 g/h O_3 malo za následok aj zvýšenie množstva rozpustenej medi v roztoku, ale ďalším zvýšením jeho množstva na 4.1 g/h O_3 v pracovnej atmosfére výťažnosť mierne poklesla. Toto bolo zrejme spôsobené tým, že pri intenzívnejšom premiešavaní časť vsádzky ulpievala na stenách reaktora a nezúčastňovala sa počas celej doby experimentu na lúhovaní. Podobný priebeh možno sledovať aj v prípade vylúhovania antimónu, obr. 3.

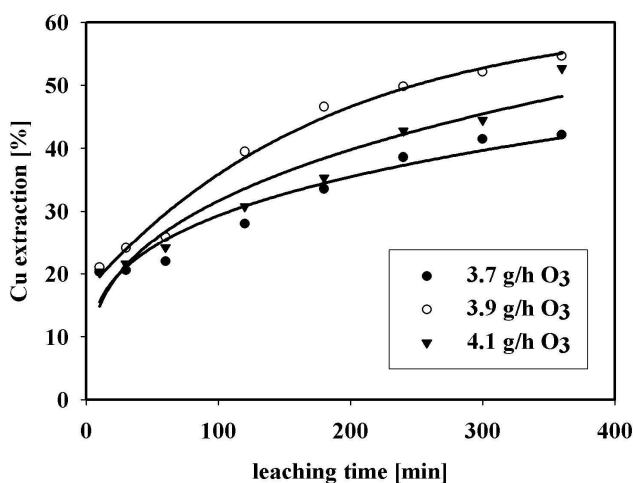


Fig.2 Effect of O_3 amount in processing atmosphere upon Cu extraction

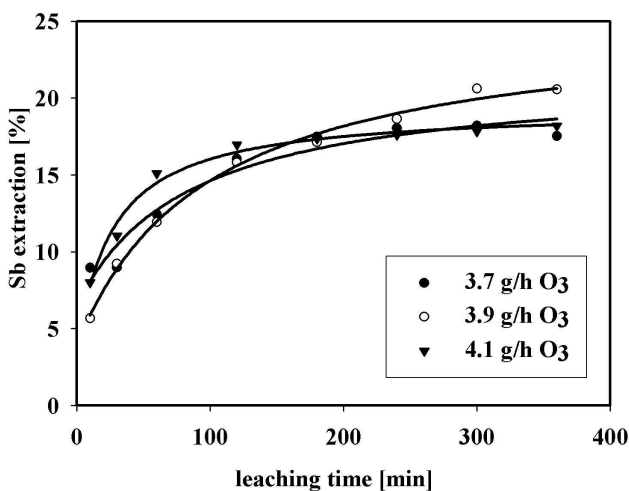


Fig.3 Effect of O_3 amount in processing atmosphere upon Sb extraction

Vplyv koncentrácie HCl na výťažnosť Cu a Sb

Koncentrácia HCl v použitom lúhovacom roztoku sa menila pri jednotlivých experimentoch v rozmedzí 0.1 M až po 1M. Závislosť výťažnosti medi od koncentrácie HCl v roztoku je zobrazená na obr. 4. Z tohto vyplýva, že výťažnosť medi sa so zvyšujúcou koncentráciou HCl v roztoku zvyšuje len po určitú hranicu, približne 0.5 M, a potom už len veľmi málo, ako to vyplýva z obr. 5.

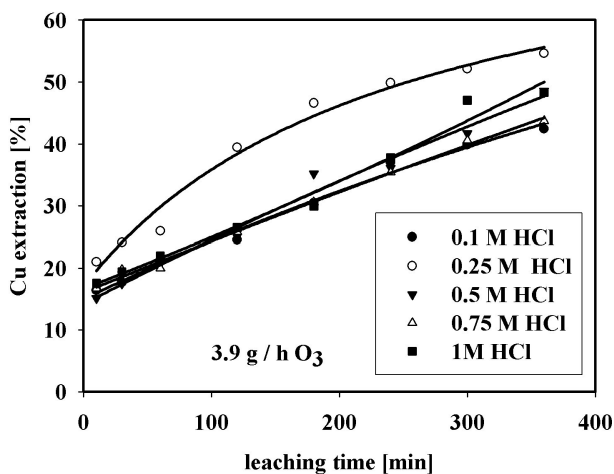


Fig.4 Effect of HCl concentration upon Cu extraction from tetraedrite calcine

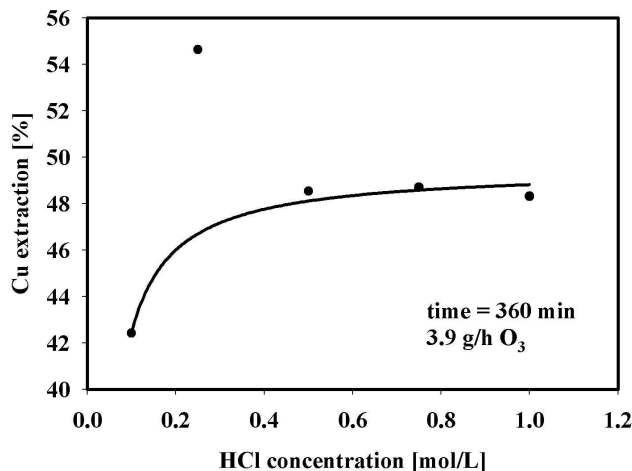


Fig.5 Effect of HCl concentration upon Cu extraction from tetraedrite calcine in the 6th hour of leaching

Kinetická krivka vylúhovania medi z tetraedritového výpražku pri 0.25 M HCl zrejme predstavuje chybný experiment, ako naznačuje charakter priebehu závislosti v obr. 4 a 5. Preto sa tento výsledok vylúčil z analýzy.

Zmena koncentrácie HCl v roztoku mala výraznejší na výťažnosti Sb do roztoku, hoci tendencia tento trend stabilizovať pri istej, hoci vyššej koncentrácii, ako v prípade medi, tu tiež existuje. Výsledky na obr. 6 a 7 dokumentujú tento uzáver.

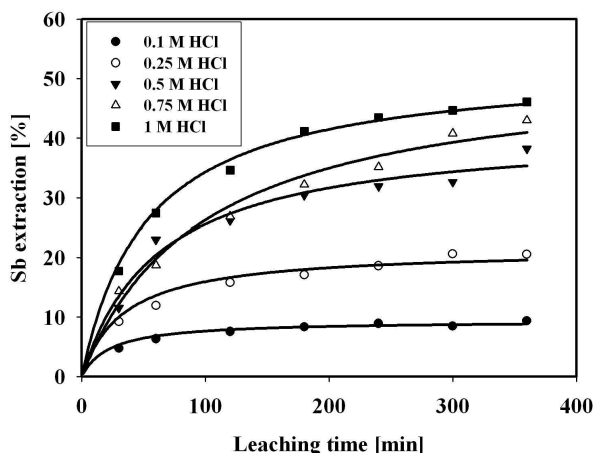


Fig.6 Effect of HCl concentration upon Sb extraction from tetraedrite calcine

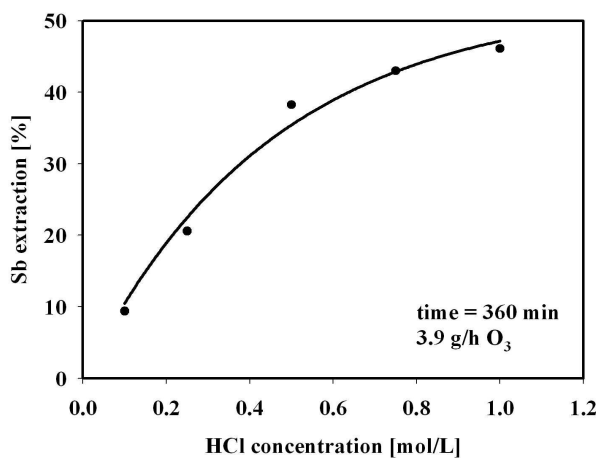


Fig.7 Effect of HCl concentration upon Sb extraction from tetraedrite calcine in the 6th hour of leaching

Celkove možno zhrnúť, že v optimálnom prípade sa dosiahli po šiestich hodinách lúhovania tetraedritového výpražku výťažnosti medi okolo 55 % a antimónu okolo 46 %. Porovnanie s rovnakými výsledkami, dosiahnutými pri lúhovaní pôvodného tetraedritového koncentráту pri rovnakých experimentálnych podmienkach v práci [7] je uvedené v tab. 1.

Table 1 Comparison of Cu and Sb recovery from tetraedrite leaching and tetraedrite calcine

	tetraedritový koncentrát	tetraedritový výpražok
	HCl + 3.9 g/h O ₃	
Cu	25.2 %	54.6 %
Sb	16.5 %	46.1 %

Z toho vyplýva, že z hľadiska výťažností ako medi, tak aj antimónu je výhodnejšie pri daných podmienkach lúhovať tetraedritový výpražok.

Ten istý tetraedritový výpražok lúhovali aj Havlík a Kammel [8] v kyslom chloride železitom pri 88 °C a atmosférickom tlaku. Porovnanie výsledkov s výsledkami, dosiahnutými lúhovaním za pomoci ozónu sú zhrnuté v tab. 2.

Table 2 Comparison of leaching by FeCl₃ and ozone

	HCl + 0,5 M FeCl ₃ / 88 °C		HCl + 3.9 g/h O ₃
Teplota [°C]	88	25	25
Cu	64.3 %	11 %	54.6 %
Sb	10.2 %	5.5 %	46.1 %

Z výsledkov vyplýva, že použitím kyslého roztoku chloridu železitého ako oxidantu v lúhovaní tetraedritového výpražku sa pri teplote okolia dosiahli nízke výťažnosti ako medi, tak aj antimónu. Zvýšením teploty sa dosiahlo výrazne zvýšenie výťažnosti medi, 64 %, zatiaľ čo výťažnosť antimónu bola len na úrovni okolo 10 %. Použitím ozónu ako oxidantu pri teplote okolia sa dosiahla výťažnosť medi okolo 55 % a antimónu 46 %. Použitie ozónu má teda za následok nižšiu výťažnosť medi približne o 10 %, avšak podstatne vyššie výťažnosti antimónu. Toto naznačuje isté možnosti buď selektívneho lúhovania, alebo efektívneho získania oboch kovov. Úlohou však ostáva objasniť toto chovanie sa z teoretického hľadiska.

4. Záver

V predloženej práci sa skúmal vplyv koncentrácie ozónu v pracovnej atmosfére, ako aj HCl na výťažnosť medi a antimónu pri lúhovaní tetraedritového výpražku do roztoku. Najvyššia výťažnosť medi bola po šiestich hodinách lúhovania okolo 55 % a antimónu okolo 48 %. Ukázalo sa, že zvyšovanie koncentrácie ozónu po istej hranici už nemá význam. Podobne je to aj v prípade zvyšovania koncentrácie HCl v roztoku.

Porovnaním výťažností medi a antimónu pri lúhovaní tetraedritového koncentráту a tetraedritového výpražku pri rovnakých experimentálnych podmienkach sa ukázalo, výťažnosti oboch kovov sú pri lúhovaní praženca podstatne vyššie. Porovnaním výsledkov lúhovania toho istého praženca pomocou železitých iónov a ozónu sa ukázalo, že výťažnosť antimónu je podstatne vyššia pri použití ozónu, kdežto pri medi mierne klesá. Toto je prípad pri vysokej teplote lúhovania železitými iónmi a teplote okolia pri lúhovaní ozónom. Pokiaľ sa porovnajú výsledky v oboch prípadoch pri teplote okolia, použitie ozónu je omnoho efektívnejšie. To by poukazovalo na výhodu ušetrenia energie, potrebnej na ohrev lúhovacích roztokov pri klasických metódach lúhovania použitím ozónu ako oxidovadla.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s finančnou podporou grantovej agentúry VEGA MŠ SR v rámci riešenia projektu 1/2643/05

Literatúra

- [1] Havlík T., Kammel R. Lúhovanie tetraedritových výpražkov chloridom železitým, Acta Metallurgica Slovaca, 2, 1996, 321-327
- [2] Havlík T., Kmeťová D.: Oxidation leaching of copper sulfide ores. CS Patent 238914 B1, 1987

- [3] Havlík T., Šrobán M.: Acid leaching of chalcopyrite in the presence of ozone, *Can. Metall. Quart.*, 29, 2, 133–139, 1990.
- [4] Havlík T., Dvorščíková J., Ivanová Z., Kammel, R.: Sulfuric acid leaching of chalcopyrite using ozone as oxidant, *Metall* 53, 1–2, 57–60, 1999
- [5] Vinals J., Juan E., Roca A., Cruells M., Casado J.: Leaching of metallic silver with aqueous ozone, *Hydrometallurgy* 76, 2005, 225-232
- [6] Vinals J., Juan E., Ruiz M., Ferrando E., Cruells M., Roca A., Casado J. Leaching of gold and palladium with aqueous ozone in dilute chloride media, *Hydrometallurgy* 81, 2006, 142-151
- [7] Ukašík M., Havlík T.: Effect of selected parameters on tetrahedrite leaching by ozone, *Hydrometallurgy* 77, 2005, 139-154
- [8] Havlík T. Termická úprava tetraedritových koncentrátov – predúprava pre lúhovanie, *Acta Metallurgica Slovaca* 4, Special Issue 1/1998, 86-89