

APLIKÁCIA MIKROVLNNEJ ENERGIE NA LÚHOVANIE CHALKOPYRITOVÉHO KONCENTRÁTU V KYSLOM OXIDAČNOM PROSTREDÍ

Laubertová M., Havlík T., Gaľová P.

Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, e-mail: laubertovam@seznam.cz, Slovensko

THE APPLICATION OF MICROWAVE ENERGY ON THE LEACHING OF CHALCOPYRITE CONCENTRATE IN ACIDIFIED OXIDIZING MEDIUM

Laubertová M., Havlík T., Gaľová P.

Department of Non-ferrous Metals and Waste treatment, Faculty of Metallurgy, Technical University in Kosice, e-mail: laubertovam@seznam.cz, Slovakia

Abstract

The leaching characteristics of chalcopyrite concentrate in acidified $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and FeCl_3 solutions in the microwave field was investigated and described in this paper.

The chalcopyrite concentrate from Cuba was used for these experiments. The effect of microwave energy on the material comes across a heating effect which can be also used in leaching. High leaching temperature under normal condition, faster leaching time and intensive agitation without the mechanical tools are the main advantages of this method.

The use of ferric chloride is more effective than ferric sulphate for chalcopyrite microwave leaching. When 0.5 M FeCl_3 + 0.5 M HCl solution was used for leaching the highest leaching efficiency was achieved and for $-80+60 \mu\text{m}$ particles. It was near to 33 % after 2 hours of leaching. This granularity is near to flotation concentrate and it could be practically used.

Microwave leaching could be constituted phenomenal consequence in processes of obtaining non-ferrous metals in hydrometallurgy.

Key words: hydrometallurgy, microwave energy, chalcopyrite, ferric chloride, ferric sulphate, grain size

Abstrakt

V tomto článku sa študujú niektoré charakteristiky kyslého oxidačného lúhovania chalkopyritového koncentrátu v mikrovlnnom poli. Ako lúhovacie činidlá sa použili roztoky $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ v zriedenej kyseline sírovej a FeCl_3 v zriedenej kyseline chlorovodíkovej. Ďalším študovaným parametrom bola zrnitosť koncentrátu.

Charakteristickým prejavom mikrovlnného poľa s ožarovanou látkou je termický efekt, ktorý je možné využiť aj pri lúhovaní. K výhodám tohoto spôsobu patrí to, že k lúhovaniu dochádza pri vysokej teplote za normálnych podmienok, krátkej dobe lúhovania a intenzívnemu miešaniu bez použitia mechanických nástrojov.

Potvrdilo sa, že sa chalkopyrit lúhuje pomocou chloridu železitého rýchlejšie než za prítomnosti sulfátu železitého. Dosiagnuté výťažnosti medi do roztoku boli približne 3 krát vyššie pri použití chloridu železitého. Najvyššia výťažnosť sa dosiahla pri použití zrnitosti $-80+60 \mu\text{m}$ rovná približne 33 % za 120 min. Táto zrnitosť je blízka flotačnej, reálne používanej v praxi.

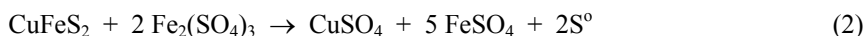
Lúhovanie za pomoci mikrovlnnej energie by mohlo predstavovať významný posun v aplikácii hydrometalurgických procesov získavania neželezných kovov.

1. Teoretická časť

V súčasnosti možno uvažovať o niekoľkých základných smeroch lúhovania chalkopyritových surovín:

- kyslé alebo alkalické lúhovanie za normálnych podmienok teploty a tlaku
- kyslé alebo alkalické tlakové lúhovanie
- bakteriálne lúhovanie
- lúhovanie na halde

V prípade použitia železitého iónu ako oxidantu v kyslom oxidačnom prostredí za normálnych podmienok teploty a tlaku prebieha lúhovanie chalkopyritu podľa rovníc



Lúhovanie prebieha pomerne dlho, čiastočne až niekoľko dní [1,2]. Z tohoto dôvodu sa hľadajú možnosti intenzifikácie lúhovania, napríklad využitím efektívnych oxidantov (ozónu, peroxidu vodíka, chromanových iónov, baktérií a pod.) [3-5], alebo aplikáciou vysokoenergetických polí v lúhovaní (vysokofrekvenčného indukčného poľa [6], ultrazvuku a pod.).

Jednou z možností ako zefektívniť proces lúhovania je aplikácia mikrovlnného poľa v procese lúhovania. Mikrovlnné žiarenie je definované ako elektromagnetické neionizujúce žiarenie, ktoré vyvoláva pohyb polárnych molekúl a iónov. Keďže dielektriká, a patria sem aj roztoky, v dôsledku svojej vnútornej stavby interagujú s mikrovlnným žiarením, spĺňajú nutnú podmienku na to, aby bolo mikrovlnné žiarenie aplikované na lúhovanie v hydrometalurgii neželezných kovov [7,8].

Možnosti aplikácie mikrovlnného žiarenia na lúhovanie sa venovalo niekoľko autorov. Weian a kol. [9] lúhovali medený sulfidický koncentrát s obsahom chalkopyritu a chalkozínu v kyslom roztoku chloridu železitého. Rmut sa priamo ohrieval v mikrovlnnom poli. Na dosiahnutie rovnakej výťažnosti za pomoci konvenčného ohrevu bolo potrebných 120 minút, ale mikrovlnný ohrev zabezpečil vyššiu rýchlosť lúhovania medi tým, že sa eliminuje brzdiaci vplyv elementárnej síry, vytváratej na lúhovacom povrchu častíc koncentráta počas lúhovacej reakcie.

Popovičová a Havlík [10] lúhovali chalkopyritový koncentrát v 0.5 M roztoku FeCl_3 , okyslenom 0.5 M HCl v mikrovlnnom poli a dosiahli za dve hodiny výťažnosť 33 % medi do roztoku.

Tatarka [11] podrobil zvlhčenú zmes chalkopyritu a chloridu železitého mikrovlnnému ohrevu a následnému lúhovaniu vo vode. Už po 15 minútach aplikácie mikrovlnného žiarenia a následnom lúhovaní v čistej vode sa dosiahla výťažnosť medi do roztoku 55 %. V tomto prípade sa zrejme mikrovlnná energia neabsorbovala v objeme roztoku, čo značne napomohlo k priebehu reakcií chalkopyritu a následnom prevode rozpustných zložiek do vodného roztoku.

Ukazuje sa, že použitie mikrovlnnej energie v lúhovaní chalkopyritu prináša podstatné zvýšenie výťažnosti medi do roztoku. Na druhej strane, o tomto procese je ešte stále len veľmi málo známeho a preto sa za základný cieľ tejto práce stanovilo preskúmanie možností využitia mikrovlnného žiarenia v lúhovaní chalkopyritu s cieľom určiť základné podmienky lúhovania. Keďže prakticky neexistujú publikované výsledky z tejto oblasti, bolo nutné odskúšať základné parametre procesu na výťažnosť medi do roztoku.

2. Experimentálna časť

2.1 Použité materiály a zariadenia

Pre experimenty lúhovania sa použil prírodný chalkopyritový koncentrát z Kuby (Kuba zelená, označenie KZ). Sitovaním sa oddelili frakcie $-63+40$, $-80+60$, $-100+80$, $-200+100$ μm . Jednotlivé frakcie sa podrobili röntgenovej difrakčnej fázovej analýze, z výsledkov ktorej vyplýva, že vo vzorkách sa nachádza prevažne chalkopyrit CuFeS_2 , malé množstvo kremeňa SiO_2 a nečistôt. Chemické zloženie daných koncentrátov je uvedené v *tab. 1*.

Table 1 Chemical composition of chalkopyrite concentrates

		Cu [%]	Fe [%]	S [%]	Ag [%]	As [%]	SiO ₂ [%]	Loss on ignition [%]	Total [%]
CHA	<i>teoretic</i>	34,65	30,45	34,9	-	-	-	-	100
concentrate	<i>washed</i>	30,02	30,96	33,79	0,03	stopy	3,5	0,45	98,75

Pre experimenty sa použila aparátúra, ktorej schéma je na *obr. 1*.

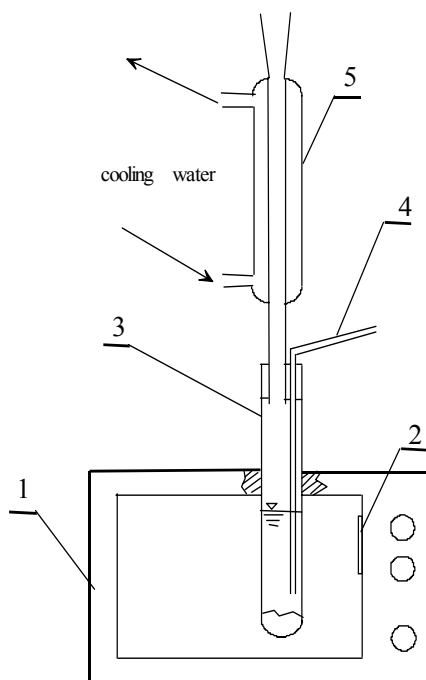


Fig.1 The apparatus for the microwave leaching experiments
1- microwave apparatus, 2-magnetron, 3- glass reactor, 4-pipette for taking sample, 5-water cooler

Skladá sa zo skleneného reaktora (3), do ktorého je privedené ústie spätného chladiča (5) a pipeta (4) na odber kvapalnej vzorky. Reaktor sa umiestnil do mikrovlnného zariadenia (1), ktoré môže pracovať vo výkonovom režime od 90 do 900 W. Doba práce zariadenia je nastaviteľná. Vstup mikrovlnnej energie do zariadenia je zo žiariča (2).

Ako lúhovacie médium sa použili vodné roztoky sulfátu železitého, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, o koncentrácii 0 až 1 M, okyslené prídavkom 0.5 M H_2SO_4 a vodný roztok chloridu železitého, FeCl_3 , o koncentrácii 0.5 M, ktorý bol okyslený prídavkom 0.5 M HCl . Prídavky kyselín slúžili ako prevencia voči hydrolytickej precipitácii železa. Doba lúhovania bola 2 hodiny. Na lúhovanie sa použila navážka 3 g vzorky a 200 ml roztoku. Miešanie bolo zabezpečené vírením rmutu počas varu. Teplota sa v každom experimente ustálila na bode varu roztoku 104 °C.

Priebeh experimentu bol nasledovný: Do reaktora sa nalialo 200 ml lúhovacieho roztoku a nastavil sa určený výkon 750 W. Po uvedení roztoku do varu sa pridala vzorka a nastavila sa doba lúhovania. Vo zvolených časových intervaloch sa odoberalo 5 ml kvapalnej vzorky na chemickú analýzu množstva medi v roztoku metódou AAS.

2.2 Dosiahnuté výsledky

2.2.1 Vplyv prostredia sulfátu železitého

Z hodnôt, ktoré sú zobrazené na obr. 2 vidieť, že so vzrastajúcou koncentráciou železitého iónu v roztoku mierne vzrastá aj výťažnosť medi do roztoku. Výťažnosť medi pri použití 1 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a chalkopyritového koncentráту Kuba zelená, bola 10.44% Cu po dvoch hodinách lúhovania. Kinetická krivka vylúhovania medi z chalkopyritu v čistom roztoku H_2SO_4 bez prídavku železitého iónu je rozdielna od kriviek lúhovania v roztoku sulfátu železitého a jej priebeh naznačuje, že proces lúhovania sa po niekoľkých minútach zastavil, čo je pochopiteľné, vzhľadom na absenciu oxidačného činidla.

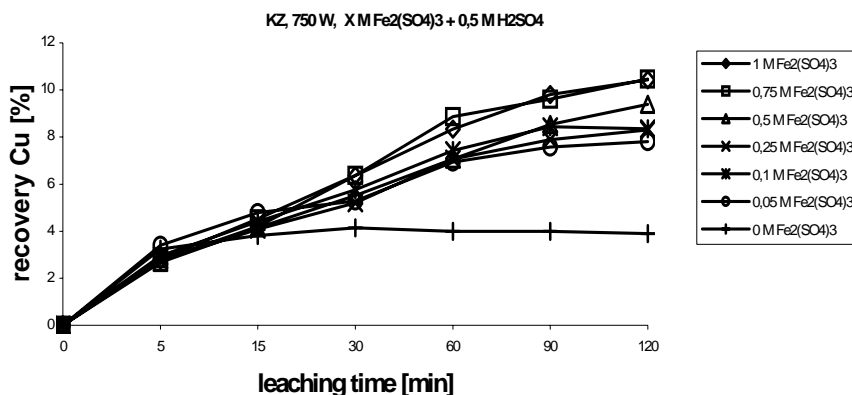


Fig.2 Time dependence of copper yield from chalcopyrite at various $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ concentration

2.2.1.1 Vplyv zrnitosti na výťažnosť

Z obr.3 vidieť, že so znižovaním zrnitosti sa zvyšuje výťažnosť medi do roztoku, čo je zapríčinené zväčšovaním plochy medzifázového rozhrania. Za optimálnu sa považuje zrnitosť $-80 +60 \mu\text{m}$, pretože sa približuje rozmerom flotačnej jemnosti a táto bola používaná pri ďalších experimentoch. Najvyššia výťažnosť bola dosiahnutá pri zrnitosti $-63 +40 \mu\text{m}$ a to 10.17 % za dve hodiny.

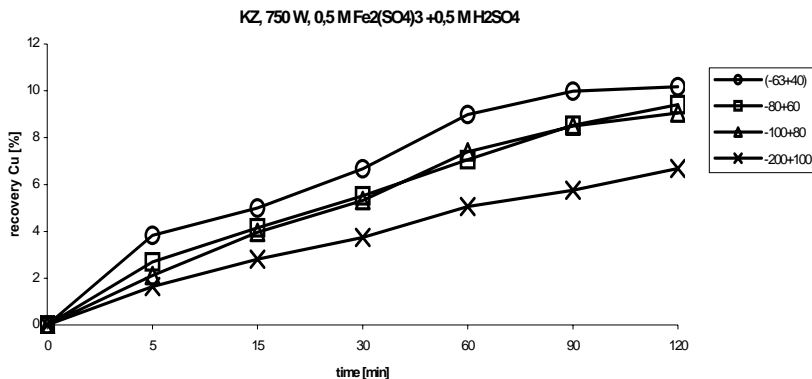
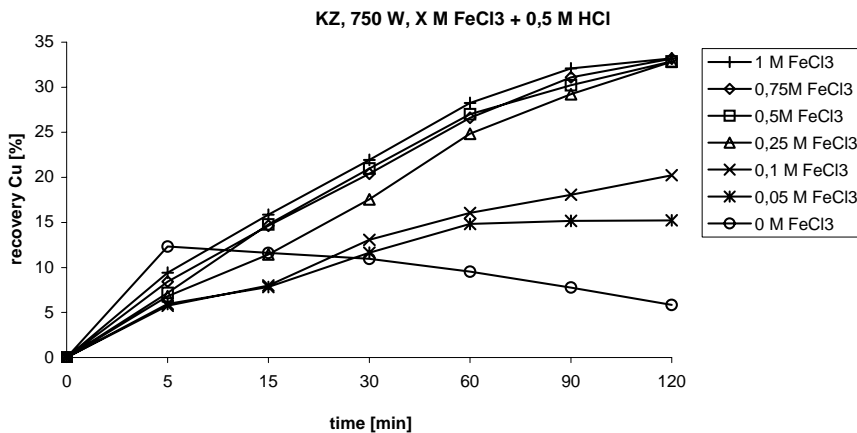
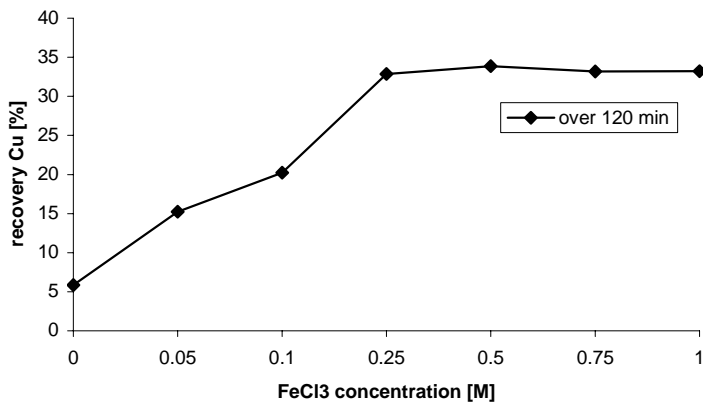


Fig.3 Time dependence of copper yield from chalcopyrite at various granularity[μm]

2.2.2 Vplyv prostredia chloridu železitého

Z obr.4 vyplýva, že výťažnosť medi do roztoku sa zvyšuje so zvyšovaním koncentrácie Fe³⁺ iónu v roztoku.

Fig. 4 Time dependence of copper yield from chalcopyrite at FeCl₃ concentrationFig.5 The copper leaching efficiency over 120 min depending on FeCl₃ concentration

Zároveň vidno, že od koncentrácií Fe^{3+} iónu rovných približne 0.25 M je množstvo vylúhovanej medi v roztoku vyššie, ako pri nízkych koncentráciách a zároveň sa rýchlosť lúhovania v podstate stabilizovala tak, ako to vyplýva z obr.5.

Lúhovanie koncentráta v roztoku čistej kyseliny bez prítomnosti železitého iónu má opätovne, ako v prípade použitia sulfátu, za následok zastavenie procesu lúhovania po krátkej dobe, ba dokonca, množstvo rozpustenej medi v roztoku postupne klesá. Toto bude zrejme následkom nejakého procesu vypadávaní medi z roztoku, ale tento fenomén nie je ešte úplne objasnený a vyžaduje ďalšie štúdium.

2.2.2.1 Vplyv zrnitosti na výťažnosť

Na obr.6 sú zobrazené kinetické krivky lúhovania medi z chalkopyritu v závislosti od zrnitosti. Zmenšovaním zrnitosti sa zvyšuje výťažnosť medi do roztoku, čo je zrejme zapríčinené zväčšovaním plochy medzifázového rozhrania. Najvyššia výťažnosť sa dosiahla pri zrnitosti $-80 +60 \mu\text{m}$ a bola rovná 25 %, čo je približne 2.5 krát viac, ako pri použití oxidačného činidla sulfátu železitého.

Následné zmenšovanie zrnitosti na $-63+40 \mu\text{m}$ má síce za následok zníženie výťažnosti medi do roztoku, ale je to následkom faktu, že časť vzorky sa v procese zachytila na steny reaktora vplyvom búrlivého varu a nezúčastňovala sa lúhovania. V tomto prípade sa rejavil tzv. flotačný efekt, ktorý pri vyšších zrnitostiach nemal podstatný vplyv.

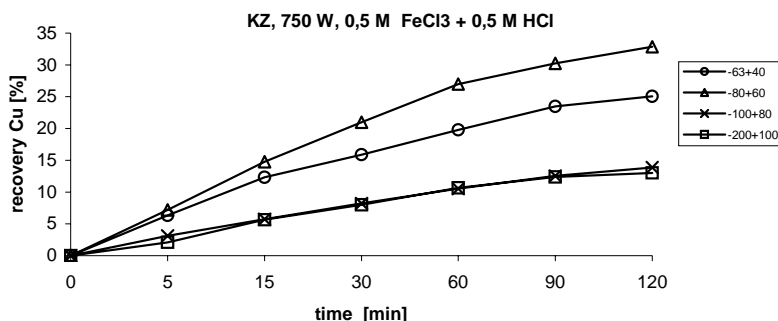


Fig.6 Time dependence of copper yield from chalkopyrite at various granularity[μm]

Záver

V tejto práci bola študovaná možnosť efektívneho využitia mikrovlnného žiarenia na kyslé oxidačné lúhovanie chalkopyritového koncentráta z miesta pôvodu Kuba. Z dosiahnutých výsledkov sa zistilo, že so vzrastajúcou koncentráciou železitého iónu vzrastá aj výťažnosť medi do roztoku.

Ďalej sa potvrdilo, že so zmenšovaním zrnitosti sa zjavne zvyšuje výťažnosť medi do roztoku a za optimálnu sa považuje zrnitosť $-80 +60 \mu\text{m}$.

Krivky lúhovania majú vzrastajúci priebeh, čo naznačuje možnosti zvýšenia účinnosti lúhovania ďalšou zmenou premenných lúhovania.

Chlorid železitý okyslený kyselinou chlorovodíkovou je efektívnejšie lúhovacie činidlo ako kyslý roztok sulfátu železitého, obr.7. Tento poznatok poukazuje na to, že okrem železitých iónov proces lúhovania pozitívne ovplyvňuje aj prítomnosť chloridových iónov.

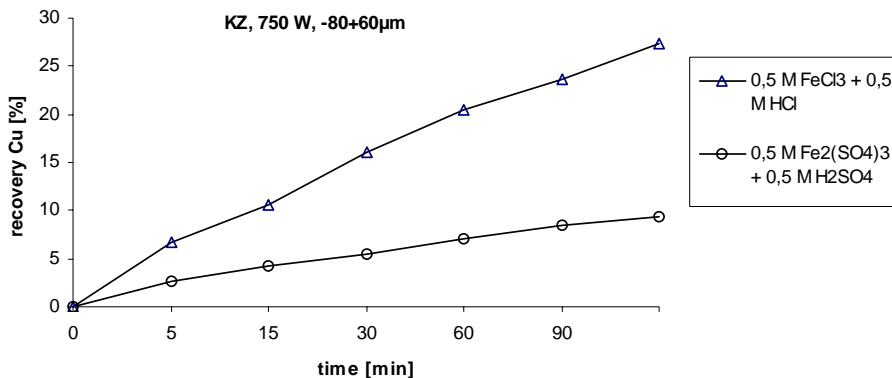


Fig.7 The comparison of copper leaching efficiencies by using of ferric chloride and ferric sulfate lixiviants

Pod'akovanie

Táto práca vznikla v rámci riešenia projektu Grantovej agentúry VEGA MŠ SR č. 1/9379/02

Literatúra

- [1] Pike R.D. et al: Electrolytic Iron from Sulphide Ore, Trans. American Institution of Metals, 90, 1930, 311 – 345
- [2] Brown S. L., Sullivan J.D.: Dissolution of Various Copper Minerals, Bureau of Mines RI 3228, 1934
- [3] Ukašík M., Havlík T.: Leaching of Chalcopyrite with Acidified Ferric Chloride and Ozone Presence, AMS, 4, Special Issue 4/2001, 193-197
- [4] Antonijević M.M., Jankovič Z., Dimitrijevič M.: Investigation of the Kinetics of Chalkopyrite Oxidation by Potassium dichromate, Hydrometallurgy, 35, 1994, 187-201
- [5] McElroy R.O., Duncan D.W.: The Silver Institute Letter, British Columbia Research Council, Vancouver, Canada 5, 8, September 1975
- [6] Šulek K., Havlík T.: Kyslé oxidačné lúhovanie chalkopyritu za pomoci vysokofrekvenčného indukčného ohrevu, AMS 4, 1998, 1, 45-54
- [7] Krakovská E., Kuss H-M.: Úvod do teórie rozkladov podporovaných mikrovlnným žiarením, Rozklady v analytickej chémii, Súčasný stav a trendy, Košice, 2001, 39 – 73,
- [8] Laubertová M., Havlík T.: Lúhovanie chalkopyritu v mikrovlnnom poli v kyslom roztoku sulfátu železitého, Acta Metallurgica Slovaca, 8, 2002, 2, 124 –128
- [9] Weian D.: Leaching Behaviour of Complex Sulphide Concentrate with Ferric Chloride by Microwave Irradiation, Rare Metals, 16, 2, 1997, 152 – 155
- [10] Popovičová M., Havlík T.: Lúhovanie chalkopyritu v mikrovlnnom poli, Acta Metallurgica Slovaca, 7, 2001, 1, 27-33
- [11] Tatarka P.: Intenzifikácia lúhovania chalkopyritu, Diplomová práca, Košice, jún 2002