

Stanisława SANAK-RYDLEWSKA¹⁾, Tadeusz BIESZCZAD²⁾,
Ewa MAŁYSA¹⁾, Elżbieta KONOPKA¹⁾

1) Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków,

2) Uniwersytet Jagielloński, Kraków

WPLYW NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW NA PROCES ŁUGOWANIA OŁOWIU Z KONCENTRATU MIEDZIOWEGO

Streszczenie. W artykule zamieszczono wyniki badań laboratoryjnych ługowania koncentratu miedziowego za pomocą roztworu octanu amonu. Przebadano wpływ stężenia octanu amonowego i temperatury na efektywność ługowania ołowiu z koncentratu miedziowego. Oceny procesu dokonano w oparciu o zmianę zawartości miedzi i ołowiu w próbkach po ługowaniu. Wykazano, że ługowanie koncentratu miedziowego zależy od parametrów fizykochemicznych.

INFLUENCE OF SOME PARAMETERS ON THE PROCESS OF LEAD LEACHING FROM THE COPPER CONCENTRATE

Summary. The paper presents results of laboratory studies on leaching of the lead concentrate in ammonium acetate solutions. Effect of the concentration of the leaching solution and temperature of the leaching was studied.

Effectiveness of the process was evaluated basing on variations of the copper and lead contents in samples after leaching. It was shown that leaching of the multicomponent material, as the copper concentrate, depended on the physicochemical parameters of the process.

1. Wprowadzenie

W literaturze obserwuje się duże zainteresowanie metodami hydrometalurgicznymi w przeróbce rud, koncentratów oraz odpadów poflotacyjnych [1, 2, 3, 4]. Ługowanym materiałem są zwykle próbki polidispersyjne, które są mieszaniną różnych minerałów. Opis zaś procesu ługowania (rozpuszczania) dotyczy najczęściej wyizolowanych minerałów wchodzących w skład badanych poliskładnikowych układów. W procesach ługowania są zwykle wykorzystywane reagenty nieorganiczne o charakterze kwaśnym lub alkalicznym, rzadziej stosuje się odczynniki organiczne [5 – 8].

Najczęściej stosowanym reagentem o charakterze kwaśnym jest kwas siarkowy (VI). Ograniczenie jego użycia wiąże się z charakterem skały płonnej, jaka najczęściej towarzyszy rudom metali kolorowych. W procesie rozpuszczania należy stosować go w ilościach dość dużych, z uwagi na konieczność roztwarzania węglanów (najczęściej wapnia i magnezu), stąd jego bezpowrotne straty. Kwas siarkowy rozcieńczony dobrze ługuje rudy tlenkowe, nie jest jednak wystarczający dla siarczoków. Wtedy jego działanie wspomaga się dodatkiem utleniaczy, np. siarczanu (VI) żelaza (III), lub nadtlenkiem [9, 10]. Ługowanie tlenków oraz siarczoków metali można wykonywać za pomocą reagentów o charakterze kompleksującym [5, 6]. Efektywnymi odczynnikami ługującymi są amoniak i jego sole, które stosuje się głównie do roztwarzania siarczokowych rud metali kolorowych, a także rud tlenkowych. Do przyspieszenia procesu ługowania amoniakalnego stosuje się dodatkowo tlen oraz podwyższa się temperaturę środowiska reakcyjnego [4, 11 – 13].

Podany spis prac prezentuje głównie zagadnienie dotyczące odzysku miedzi z koncentratów i rud z myślą o hydrometalurgicznej metodzie jej otrzymywania. Obserwowane zwiększenie zawartości miedzi w rudach miedziowych, a tym samym w koncentratkach flotacyjnych kierowanych do przeróbki metalurgicznej, spowodowało próby poszukiwania sposobu obniżenia zawartości ołowiu, zarówno w koncentratkach, jak i w innych produktach na drodze przeróbki rudy miedzi. Jedną z metod na skuteczne obniżenie zawartości ołowiu w koncentracie miedziowym jest jego wstępna obróbka chemiczna za pomocą octanu amonowego [14, 15]. Odczynnik ten wykazuje dużą reaktywność w stosunku do związków ołowiu, w tym do siarczanu (VI) ołowiu i do galeny. Reagent ten został przez nas zaproponowany do hydrometalurgicznej obróbki koncentratu miedziowego [14].

2. Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań była próbka koncentratu miedzi, po odwodnieniu w prasie filtracyjnej typu Larox, pobrana w Zakładzie Wzbogacania „Rudna”. Zawartość miedzi w próbce wynosiła 29,741% oraz ołowiu 1,54%. Z wyników analizy sitowej podanych w pracy [15] widać, że w badanym koncentracie dominują ziarna poniżej $45\ \mu\text{m}$, których wychód wynosi około 61%. Średnia zawartość ołowiu rośnie ze zmniejszeniem się wielkości ziarna i najwyższą zawartość ołowiu równą 1,86% wykazuje klasa poniżej $45\ \mu\text{m}$.

W pracy przedstawiono wyniki badań ługowania koncentratu miedziowego za pomocą octanu amonu o stężeniach 10 i 40% wag. Badano także wpływ temperatury na efekty ługowania. Doświadczenia wykonywano w warunkach termostatowanych, w temperaturze 293K oraz w 303, 313 i 323K. Ługowaniu poddawano 10-gramowe próbki, które traktowano roztworem o objętości $0,1\text{dm}^3$ i mieszano mieszadłem mechanicznym z szybkością obrotów 600 na minutę. Czas ługowania wynosił 60 minut. Po ługowaniu oddzielano osad od roztworu poprzez sączenie, bez przemywania. W roztworach po ługowaniu oraz w osadzie oznaczano zawartości ołowiu i miedzi metodą ASA i ISP. Wyniki doświadczeń zawierają tabele 1 do 4.

3. Omówienie wyników badań

3.1. Wpływ stężenia octanu amonu na wyniki ługowania

Ługowaniu poddawano próbki 10 gramowe w 100 cm³ roztworu o różnych stężeniach octanu amonu. W tabeli 1 podano wyniki wpływu stężenia octanu na ługowanie koncentratu w temperaturze 293K. Wzrost stężenia octanu amonu powoduje zwiększenie ilości wylugowanego ołowiu do roztworu, przy praktycznie stałej ilości przechodzącej miedzi do roztworu. Największe obniżenia zawartości ołowiu w koncentracie obserwuje się dla 40 % roztworu octanu amonu, dla którego zawartość tego metalu w osadzie po ługowaniu wynosi 1,21% Pb (tab.1). Zawartość ołowiu w koncentracie wyjściowym była równa 1,54%, czyli obniżenie zawartości ołowiu wyniosło około 0,34%.

Tabela 1

Wpływ stężenia octanu amonu na ługowanie miedzi i ołowiu z 10 g koncentratu miedziewego.

Warunki ługowania: stosunek części stałych do cieczy – 1:10; czas ługowania – 60 minut; temperatura – 293K; liczba obrotów – 600 obrotów na minutę

Lp.	Stężenie octanu [% wag.]	Roztwór		Osad	
		Pb [μg]	Cu [g]	Pb [g]	Cu [g]
1.	H ₂ O	0,009	0,00074	0,145	2,8150
2.	10	0,0124	0,1105	0,132	2,8557
3.	15	0,0189	0,1690	0,1418	2,9000
4.	20	0,0207	0,1730	0,1394	2,8000
5.	25	0,0204	0,1630	0,1316	2,7900
6.	30	0,01628	0,1260	0,1372	2,8800
7.	35	0,02181	0,1630	0,1334	2,8300
8.	40	0,0340	0,4022	0,1210	2,5640

Tabela 2

Wpływ stężenia octanu amonu na ługowanie miedzi i ołowiu z 10 g koncentratu miedziewego.

Warunki ługowania: stosunek części stałych do cieczy – 1:10; czas ługowania – 60 minut; temperatura – 323K; liczba obrotów – 600 obrotów na minutę

Lp.	Stężenie octanu [% wag.]	Roztwór		Osad	
		Pb [g]	Cu [g]	Pb [g]	Cu [g]
1.	H ₂ O	0,009	0,00044	0,145	2,871
2.	10	0,029	0,180	0,1250	2,838
3.	15	0,0339	0,187	0,1297	2,940
4.	20	0,0347	0,179	0,1225	2,880
5.	25	0,0395	0,178	0,1261	2,850
6.	30	0,0423	0,181	0,1217	2,870
7.	35	0,0427	0,174	0,1211	3,010
8.	40	0,0600	0,0817	0,0950	2,8196

Wpływ stężenia octanu amonu na efekty ługowania koncentratu wykonano także w temperaturze 323K, co obrazuje tabela 2. Zaobserwowano w tym przypadku korzystny wpływ podwyższenia temperatury i stężenia octanu na wylugowanie ołowiu z koncentratu, podczas gdy ilość przechodzącej do roztworu miedzi nie ulega zmianie ze wzrostem stężenia odczynnika ługującego. Ilość wylugowanej miedzi w roztworze waha się w granicach od 0,17 do 0,19 grama. Z doświadczeń wynika, że roztwór octanu amonu o stężeniu 40% umożliwia otrzymanie produktu o zawartości ołowiu poniżej 1% Pb, natomiast zawartość miedzi w koncentracie obniża się nieznacznie (o około 1,5% Cu) – tabela 2, poz. 8.

3.2. Wpływ temperatury na ługowanie ołowiu i miedzi z koncentratu

Wyniki wpływu temperatury na efekty ługowania podano w tabelach 3 i 4, dla dwóch stężeń odczynnika ługującego – 10 i 40%. Ługowanie roztworem 10% octanu amonu w badanych temperaturach nie różnicuje w istotny sposób ilości wylugowanego ołowiu i miedzi (tabela 3). Natomiast roztwór o stężeniu 40% octanu amonu ługuje w niższych temperaturach głównie miedź, natomiast zawartość ołowiu ulega obniżeniu o około 0,34% w stosunku do próbki wyjściowej (tab. 4). Wzrost temperatury ługowania do 323K powoduje obniżenie stężenia ołowiu, co obrazuje tabela 4, poz. 4.

Tabela 3

Wpływ temperatury na proces ługowania koncentratu miedziowego za pomocą 10% octanu amonu.

Warunki ługowania: stosunek części stałych do cieczy – 1:10; czas ługowania – 60 minut; liczba obrotów – 600 obrotów na minutę

Lp.	Temperatura [K]	Roztwór		Osad	
		Pb [g]	Cu [g]	Pb [g]	Cu [g]
1.	293	0,0124	0,1105	0,132	2,8557
2.	303	0,0270	0,1370	0,127	2,7890
3.	313	0,0330	0,1730	0,121	2,8210
4.	323	0,0290	0,1800	0,125	2,8380

Tabela 4

Wpływ temperatury na proces ługowania koncentratu miedziowego za pomocą 40% octanu amonu.

Warunki ługowania: stosunek części stałych do cieczy – 1:10; czas ługowania – 60 minut; liczba obrotów – 600 obrotów na minutę

Lp.	Temperatura [K]	Roztwór		Osad	
		Pb [g]	Cu [g]	Pb [g]	Cu [g]
1.	293	0,034	0,4022	0,121	2,5640
2.	303	0,053	0,1300	0,116	2,6900
3.	313	0,055	0,1450	0,110	2,4900
4.	323	0,060	0,0817	0,095	2,8196

4. Podsumowanie

Przedmiotem badań przedstawionych w pracy był koncentrat miedziowy, który zawierał 29,714 % Cu i około 1,55% Pb. Zawartość ołowiu w tym produkcie jest dość wysoka z punktu widzenia jego dalszej przeróbki pirometalurgicznej. Podjęto próby obniżenia zawartości ołowiu metodą ługowania chemicznego przy użyciu organicznego odczynnika – octanu amonu. Przy wyborze reagenta kierowano się przesłankami literaturowymi dotyczącymi selektywnego jego działania na minerały ołowiu.

Na podstawie wyników podanych w pracy można sformułować następujące wnioski:

- czynnikiem różnicującym ługowanie ołowiu jest stężenie octanu amonu; przy czym najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się dla roztworu 40%, niezależnie od temperatury ługowania (tabela 1 i 2, poz. 8);
- przy stałym stężeniu octanu amonu otrzymuje się większe obniżenie zawartości ołowiu w temperaturze 323K (tabela 4).

W prezentowanym artykule przedstawiono wyniki doświadczeń, które wskazują na jedną z dróg w kierunku obniżenia zawartości ołowiu w koncentracie miedziowym. Celem badań Zespołu jest opracowanie technologii otrzymania koncentratu miedziowego zawierającego od 0,8 do 0,5% Pb. Równocześnie prowadzone są badania odzysku wylugowanych metali z roztworów potrawiennych oraz regeneracji stosowanego octanu amonu.

LITERATURA

1. Dutrizac J. E.: The Leaching of Sulphide Minerals in Chlorine Media. Hydrometallurgy, 1992, V. 29, pp. 1- 22.
2. Dutrizac J. E.: Sulphate Control in Chlorine Leaching Process. Hydrometallurgy, 1989, V. 23, pp. 1- 45.
3. Mulak W.: Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej. 1971, Nr 4, str. 52.
4. Hepel T., Pomianowski A.: Badanie kinetyki i mechanizmu ługowania chalkozynu w środowiskach amoniakalnych. Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej. 1976, nr 29, Konferencje Nr 6, str. 137 - 156.
5. Duda L. L., Bartecki A.: Dissolution of Cu_2S in Aqueous EDTA Solutions containing Oxygen. Hydrometallurgy, 1982, V. 8, pp. 341- 354.
6. Guy S., Broadbent C. P.: Formation of Copper (I) Sulphate During Cupric Chloride Leaching of e Complex Cu/Zn/Pb Ore. Hydrometallurgy, 1983, V. 11, pp. 277- 288.
7. Sato K., Kammori O.: Studies of the Direct Dissolution of Metall in a β -diketone reagent. Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, 42, pp. 2778 – 2790.
8. Łętowski F.: Hydrometalurgiczne metody przeróbki rud i koncentratów miedzi. Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalini. 1974, zeszyt 8, str. 149 – 170.
9. Palencia I., Carranza F., Garcia M. J.: Leaching of a Copper – Zinc Sulphide Concentrate Using an Aqueous Ferric Sulphate Dilute Solution in a Semicontinuous Systemtaining. Kinetics of dissolution of Zinc. Hydrometallurgy, 1990, V. 23, pp. 191- 202.
10. Linge H. G.: A Study of Chalcopyrite Dissolution in Acidic Ferric Nitrate by Potentiometric Titration. Hydrometallurgy, 1976, V. 2, pp. 51- 65.

11. Bieszczad T., Hepel T., Pomianowski A.: Hydrometalurgiczne rozpuszczanie bornitu w roztworach chlorku amonowego i amoniaku. *Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej*. 1976, nr 29, Konferencje Nr 6, str. 117 - 134.
12. Bieszczad T., Hepel T., Pomianowski A.: Ługowanie koncentratów miedziowych w amoniakalnych roztworach węglanu amonowego. *Rudy i Metale Nieżelazne*. 1975, R. 20, Nr 10, str. 478 – 481.
13. Sukla L. B., Panda S. C., Jena P. K.: Recovery of Cobalt, Nickel and Copper from Converter Slag Trought Roasting with Ammonium Sulphate and Sulphuric Acid. *Hydrometallurgy*, 1986, V. 16, pp. 153- 165.
14. Praca badawcza nt.: "Opracowanie technologii obniżenia zawartości ołowiu w koncentracie miedzi kombinowanymi metodami chemiczno – przeróbczymi". Etap I, Kraków 1995, Ibid. Etap II, Kraków 1996. Praca wykonana pod kierunkiem dr hab. Stanisławy Sanak-Rydlowskiej (nie publikowana, biblioteka Zakładu).
15. Sanak-Rydlowska S., Małysa E., Spalińska B., Ociepa Z., Konopka E., Kamiński S.: Obniżenie zawartości ołowiu w koncentracie miedzi, V International Conference on Non – Ferrous Ore Processing „INCOP 99”, 25. 10 – 27. 10 1999, Szklarska Poręba.

Praca wykonana w ramach grantu KBN nr 9 T 12 A 01717

Recenzent: Dr hab. inż. Andrzej Ślącza

Abstract

The objective of this study was an attempt to reduce lead content in copper concentrate by chemical leaching, using limited quantities of an organic reagent, ammonium acetate. This reagent shows high reactivity to lead compounds. The copper concentrate studied contained 29.714% copper and about 1.55% lead. The lead content in this product is rather high in terms of pyrometallurgical processing. The effects of ammonium acetate concentration during leaching at constant temperature, and of temperature at constant concentration of ammonium acetate were studied.

The most favourable leaching Conditions, i.e., leading to the highest reduction of lead were observed at 40% ammonium acetate, with the lead content in the final product of 1.21%. Thus, the reduction in lead content was about 0.34%. Also, at constant concentration of ammonium acetate the highest reduction of lead content was noted at a temperature of 323K.