

## Vplyv mechanickej aktivácie na selektivitu lúhovania bornitu

Marcela Achimovičová<sup>1</sup> a Peter Baláž<sup>1</sup>

### *Influence of Mechanical Activation on the selectivity of Bornite Leaching*

*Sulfidic mineral bornite  $Cu_5FeS_4$  was exposed to the selective leaching of copper in  $H_2SO_4$  solution. Surface changes of the mechanically activated sulphide were investigated before and after leaching using the infrared spectroscopy and the scanning electron microscopy. The mechanical activation of the mineral resulted in the mechanochemical surface oxidation and in the formation of the carbonates and sulphates. Furthermore, the specific area and the disordering of the mineral crystal structure increased. These aspects influence the kinetic and selectivity of acid leaching of bornite.*

*Acid leaching of mechanically activated bornite follows through the two stages. In the first, rapid stage of leaching, the simple dissolution of products occurs (iron carbonate, copper and iron sulphate), which are situated in the surface layer of mechanically activated bornite. A relatively high iron recovery is due to the dissolution of hematite which is a minor component of bornite. The second, slow stage of leaching represents leaching of minerals. Iron do not practically underlies to the leaching and the recovery of copper increases gradually.*

*The leaching selectivity of bornite is defined by the ratio Cu/Fe and increases with the growing time of mechanical activation, but only to 10 minutes. Subsequently, an additional increase of the time of mechanical activation tends to decrease the selectivity what is probably caused by the effect of the reduction of reaction surface processes due to agglomeration effects pending the milling and the formation of sulphur on the surfaces of particles which restricted the access of reagents to the remaining mineral. Moreover, this fact was observed by the SEM analysis of bornite. The interdependence between the leaching selectivity of bornite and specific surface area indicates a direct effect of the surface deformation of mechanically activated bornite on the selectivity of leaching.*

**Key words:** bornite, mechanical activation, selective acid leaching

### Úvod

Bornit predstavuje minoritný minerál medenej rudy v mnohých medených koncentrátoch (Dutrizac, 1985), a preto štúdium správania sa bornitu v kyseline sírovej má opodstatnenie aj z hľadiska priemyselnej dôležitosti.

Hydrometalurgické spracovanie rúd patrí medzi vhodné spôsoby extrakcie užitočných zložiek rúd, alebo koncentrátov. Ak je možné získať kovy z rudy selektívne, následné spracovanie sa stáva menej komplikované.

Mechanickú aktiváciu je možné považovať za vhodný proces predúpravy pre spracovanie sulfidov lúhovaním, ktorý môže zabezpečiť dosiahnutie vyšších výťažností získaných kovov (Baláž, 2000). Táto zvýšená lúhovateľnosť je dôsledkom kombinácie mechanicky indukovaných štruktúrnych defektov a chemických reakcií minerálu s lúhovacím prostredím. Rozdiely v reaktivite minerálnych komponentov rúd, ako aj rozdiely v rozpustnosti reakčných produktov, môžu byť využité pre selektívne lúhovanie kovov z minerálov (Tkáčová, 1993; Welham, 1997; Welham a Llewelyn, 1998; Achimovičová, 1998).

Cieľom prezentovanej práce bolo analyzovať vplyv mechanickej aktivácie bornitu na selektívne lúhovanie medi v roztoku kyseliny sírovej.

### Experimentálna časť

Pre štúdium selektívneho lúhovania bol použitý minerál bornit  $Cu_5FeS_4$  (Vrli Brjag, Bulharsko), ktorého minoritnou zložkou bol hematit. Chemické zloženie bornitu bolo nasledovné: 56,98 % Cu, 13,22 % Fe, 22,90 % S, 2,33 %  $SiO_2$  a 0,69 % nerozpustný zvyšok.

Minerál bol podrobený mechanickej aktivácii mletím v planetárnom mlyne Pulverisette 4 (Fritsch, Nemecko) pri týchto podmienkach: guľová náplň 25 guľičiek  $\Phi$  15 mm a 5 guľičiek  $\Phi$  25 mm, materiál mlecích telies a komôr bol WC, navážka do mlyna 20 g, čas suchého mletia 5-30 min a relatívne zrýchlenie mlyna  $b/g = 10,3$ .

Lúhovanie bolo uskutočnené v 500 ml sklenenom reaktore s miešadlom, pri nasledovných podmienkach: 200 ml lúhovacieho roztoku  $H_2SO_4$  ( $170 \text{ g l}^{-1}$ ), 0,5 g vzorky sulfidu, pracovná teplota  $90^\circ\text{C}$ , otáčky miešadla  $8,33 \text{ s}^{-1}$ , atmosférický tlak. Pre stanovenie obsahu jednotlivých kovov bol odoberaný 1 ml kvapalnej fázy pomocou automatickej pipety. Stanovenie obsahu jednotlivých kovov bolo uskutočnené metódou atómovej absorpčnej spektrometrie na prístroji SPECTR AA-30 (Varian, Austrália).

Selektivita lúhovania bola definovaná ako pomer výťažnosti užitočného kovu (Cu) k výťažnosti železa (Fe).

Meranie infračervených spektier bolo uskutočnené pomocou prístroja SPECORD IR 75 (Carl Zeiss, Nemecko) použitím KBr techniky.

<sup>1</sup> Mgr. Marcela Achimovičová, PhD., Ing. Peter Baláž, Ústav geotechniky SAV, 043 53 Košice, Watsonova 45.  
..(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 29. 11. 2004)

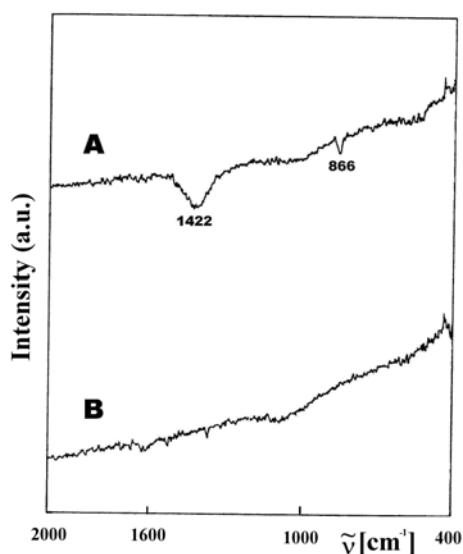
Špecifický povrch vzoriek bornitu bol určený metódou nízкотеплотnej adsorpcie dusíka na prístroji GEMINI 2360 (Micromeritics, USA).

Mikrosnímky vzoriek boli namerané na skenujúcom elektrónovom mikroskope BS 300 (Tesla, Česká republika).

## Výsledky a diskusia

### Povrchové zmeny mechanicky aktivovaného bornitu

Povrchové zmeny mechanicky aktivovaného bornitu boli študované metódou IČ spektroskopie, ktorá umožňuje identifikovať na povrchu sulfidov nové zlúčeniny vznikajúce v dôsledku mechanickej aktivácie. Nakoľko sa sulfidy vyznačujú pomerne malou pevnosťou väzieb, dochádza vplyvom mechanickej aktivácie k ich labilizácii, eventuálne až k roztrhnutiu, a preto je možné pri mletí na vzduchu očakávať na povrchu minerálov tvorbu oxidických foriem zlúčenín typu oxidov, sulfátov, oxisulfátov, ktorých charakteristické vlnóčty ležia v oblasti 700-2000  $\text{cm}^{-1}$  (Farmer, 1974; Liese, 1974; Nyquist a Kagel, 1971).



Obr. 1. IČ spektrum bornitu  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , mechanicky aktivovaného 20 min: A - pred lúhovaním, B - po lúhovaní.

Fig. 1. Infrared spectrum of bornite,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  mechanically activated 20 min: A - before leaching, B - after leaching.

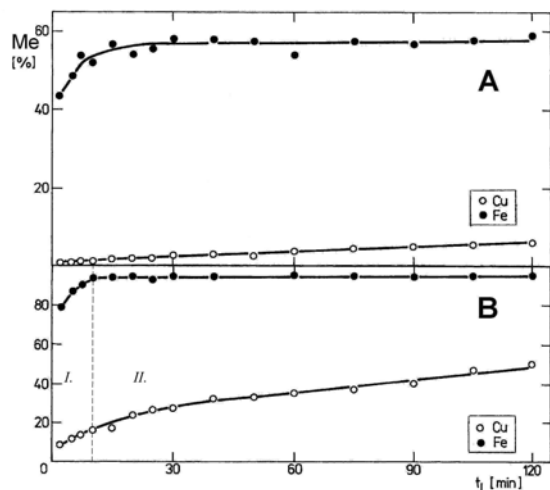
Mechanicou aktiváciou bornitu  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  nedochádza k výrazným zmenám na povrchu minerálu. Na spektre na obr. 1A je možné vidieť nevýrazné pásy  $\text{FeCO}_3$ , ktorému odpovedajú vlnóčty 866  $\text{cm}^{-1}$  a 1422  $\text{cm}^{-1}$ . Pravdepodobne k jeho tvorbe dochádza reakciou porušeného povrchu minerálu so vzdušným  $\text{CO}_2$ . V okolí vlnóctov 1185 a 625  $\text{cm}^{-1}$  sa nachádza široký nevýrazný pás odpovedajúci pravdepodobne sulfátu medi.

### Kyslé lúhovanie mechanicky aktivovaného bornitu

Lúhovaním bornitu v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  došlo k vymiznutiu píku  $\text{FeCO}_3$  na IČ spektre (obr.1B), ktorý prešiel do roztoku podľa reakcie



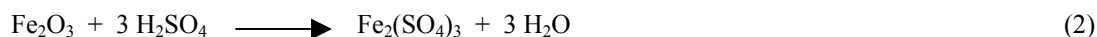
V tejto prvej fáze lúhovania dochádza k jednoduchému rozpúšťaniu produktov nachádzajúcich sa v povrchových vrstvách mechanicky aktivovaného bornitu.



Obr. 2. Výťažnosť kovov do roztoku Me, vs. čas lúhovania  $t_L$  pre bornit  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ : A - neaktivovaný, B - mechanicky aktivovaný 20 min.

Fig. 2. Recovery of metals into the solution, Me vs. time of leaching,  $t_L$  for  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ : A - as-received, B - mechanically activated 20 min.

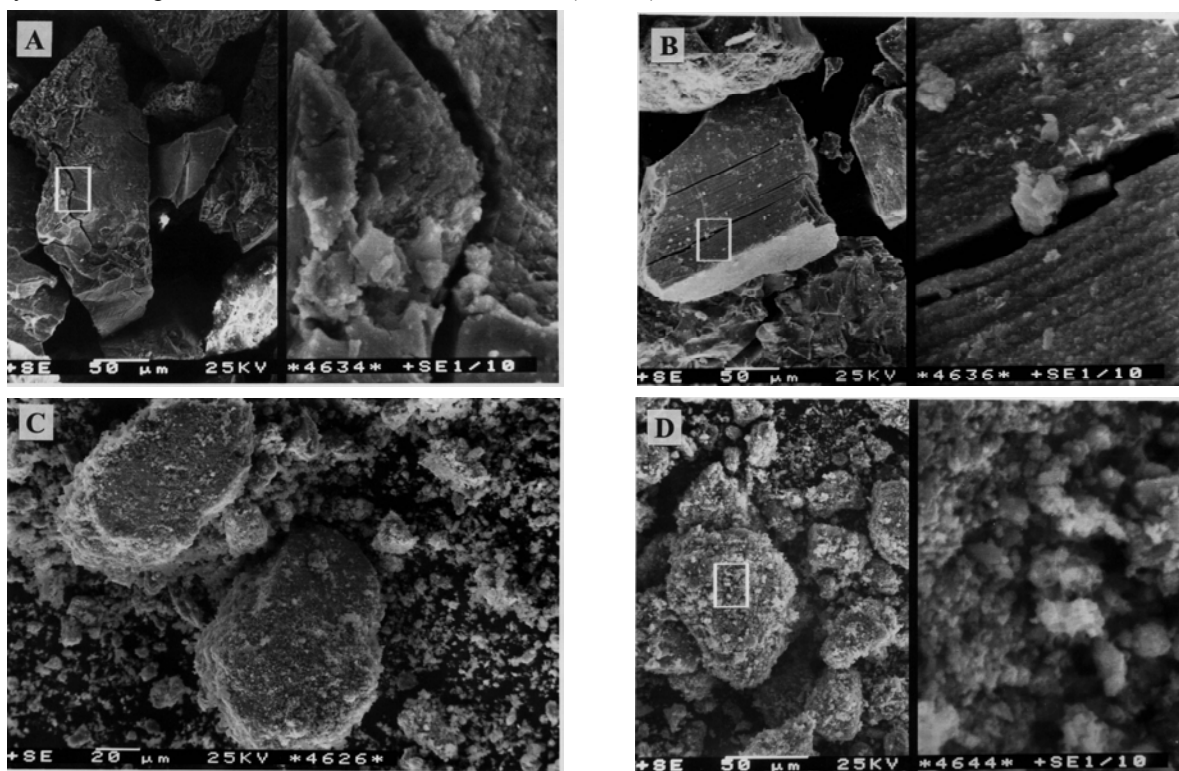
Na obr. 2 A a B sú znázornené závislosti výťažnosti železa a medi na čase lúhovania. Zo závislosti je zrejmé, že výťažnosť železa oproti medi dosahuje vyššie hodnoty. Je to pravdepodobne zapríčinené tým, že bornit obsahuje minoritnú zložku  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ktorá sa ochotne rozpúšťa v zriedenej  $\text{H}_2\text{SO}_4$  podľa reakcie



Dutrizac (1985), Pesic a Olson (1984) a Burkin (1982) popisujú dvoj až trojstupňovú kinetiku lúhovania bornitu v roztokoch  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a  $\text{FeCl}_3$ . Počas I.stupňa rýchleho lúhovania dochádza k vzniku nestechiometrického bornitu, pričom kryštálová mriežka bornitu podlieha iba jemnej kontrakcii. V II.stupni lúhovania nastáva premena nestechiometrického bornitu na idait  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$  pričom sa súčasne tvoria digenit a kovelín. III.stupeň lúhovania predstavuje úplný rozklad  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  na síru, meď a železo. Naviac autori konštatujú, že stabilita nestechiometrického bornitu je ovplyvňovaná teplotou.

Získané výsledky svedčia o dvojstupňovom procese lúhovania bornitu. V I.rýchlom stupni dochádza k vylúhovaniu 57 % Fe a len 2 % Cu počas 15 minút lúhovania pre neaktivovanú vzorku bornitu (obr.2A).Pomerne vysoká výťažnosť Fe je spôsobená rozpúšťaním hematitu, minoritnej zložky bornitu. V mechanicke aktivovanej vzorke bornitu vzrástla výťažnosť Fe na 94 % a Cu na 17 % počas I.stupňa lúhovania (obr.2B). Tu už nastáva rozpúšťanie produktov mechanochemickej povrchovej oxidácie, konkrétne karbonátu železa podľa rovnice (1) a sulfátu meď, resp.železa.

Počas II.pomalého stupňa lúhovania mechanicke aktivovaného bornitu sa Fe prakticky už nelúhuje a výťažnosť Cu po 120 minútach lúhovania bola 50 % (obr.2B).



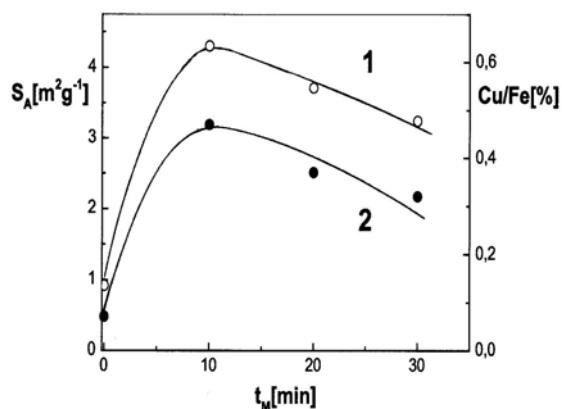
Obr. 3. Mikrosnímky bornitu,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . A,B – neaktivovaný  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (-200  $\mu\text{m}$ ); C,D – mechanicke aktivovaný  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (20 min); A,C – pred lúhovaním; B,D – po lúhovaní.

Fig. 3. Scanning electron micrographs of bornite,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . A,B – as received  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (-200  $\mu\text{m}$ ); C,D – mechanically activated  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (20 min); A,C – before leaching; B,D – after leaching.

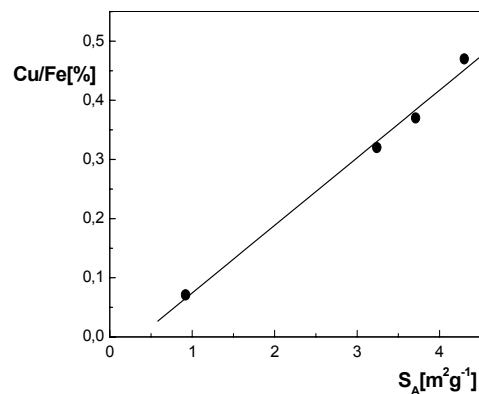
SEM analýza bornitu ilustruje, že častice neaktivovaného bornitu pred lúhovaním majú hranatý tvar (obr.3A). Častice po lúhovaní vykazujú zvýšený stupeň praskania (obr.3B), čo je v súlade s prácou Dutrizaca (1985). Mechanicke aktivované častice formujú aglomeráty (obr.3C), ktoré si zachovávajú tvar aj po lúhovaní (obr.3D). Častice siry sú celkom kompaktné a do určitej miery tiež podliehajú aglomerácii.

### Vplyv mechanickej aktivácie na selektivitu lúhovania bornitu

Mechanicke aktiváciou dochádza u bornitu k nárastu špecifického povrchu, čo dokumentuje obr.4 (krivka 1). Zo závislosti jednoznačne vyplýva, že špecifický povrch narastá, ale len počas určitej doby mechanickej aktivácie  $t_M = 10$  min. Následne je možné vidieť pokles hodnôt špecifického povrchu, čo je zapríčinené procesom aglomerácie častíc bornitu pri intenzívnom mletí ako to dokumentuje aj SEM analýza (obr.3C).



Obr. 4. Závislosť špecifického povrchu bornitu,  $S_A$  (krivka 1) a selektivity lúhovania bornitu Cu/Fe (krivka 2) od času mechanickej aktivácie,  $t_M$ . (Čas lúhovania  $t_L=60$  min).  
Fig. 4. Influence of milling time,  $t_M$  on the specific surface area,  $S_A$  (1), and leaching selectivity, Cu/Fe (2) of mechanically activated  $Cu_5FeS_4$ . (Leaching time,  $t_L=60$  min).



Obr. 5. Selektivita lúhovania Cu/Fe mechanickeho aktivovaného bornitu vs. špecifický povrch  $S_A$ , (čas lúhovania  $t_L=60$  min).  
Fig. 5. Selectivity of leaching, Cu/Fe vs. specific surface area,  $S_A$  for mechanically activated  $Cu_5FeS_4$ . (Leaching time,  $t_L=60$  min).

Selektivita lúhovania bornitu definovaná pomerom Cu/Fe je v závislosti na čase mechanickej aktivácie znázornená na obr.4 (krivka 2). Z priebehu závislosti vyplýva, že čas mechanickej aktivácie ovplyvňuje taktiež selektivitu lúhovania, a to následne.

S narastajúcim časom mechanickej aktivácie dochádza k zvyšovaniu selektivity lúhovania bornitu, ale len do  $t_M=10$  min. Po tomto čase sa hodnoty selektivity znižujú, pravdepodobne vplyvom procesov zmenšovania reakčného povrchu v dôsledku aglomeračných efektov pri mletí (Tkáčová, 1989) a formovania síry na povrchu častíc, ktorá zamedzuje prístup reagentov k povrchu minerálu (Ferreira a Burkin, 1975).

Vzájomná závislosť medzi selektivitou lúhovania bornitu a jeho špecifickým povrchom je znázornená na obr.5. Táto lineárna závislosť medzi obidvoma parametrami indikuje priamy pozitívny vplyv povrchového porušenia mechanickeho aktivovaného bornitu na selektivitu jeho lúhovania.

### Záver

Na základe dosiahnutých výsledkov môžeme konštatovať, že mechanická aktivácia jednoznačne ovplyvňuje selektivitu lúhovania bornitu. Mechanickou aktiváciou došlo k nárastu špecifického povrchu a k vytváraniu karbonátu železa na povrchu bornitu. Tento produkt mechanochemickej povrchovej oxidácie sa ľahko rozpúšťa, a teda jednoznačne ovplyvňuje rýchlosť lúhovania v jeho počiatočnej fáze. S narastajúcim časom mechanickej aktivácie dochádza u bornitu k nárastu defektности štruktúry, k zväčšovaniu špecifického povrchu, k zvýšenej tvorbe produktov mechanochemickej povrchovej oxidácie a následne k zvyšovaniu selektivity lúhovania bornitu, čo je však obmedzené časom mechanickej aktivácie.

### Podakovanie

Autori práce si dovoľujú vysloviť podakovanie Slovenskej agentúre VEGA (grant č.2103) za podporu tejto práce a Dr. J.Briančinovi za nameranie mikrosnímok.

### Literatúra - References

- Achimovičová, M.: Selective leaching of metals from mechanically activated sulphides., *Acta Montanistica Slovaca*, 1988, vol.3, no.2, p.172-176.
- Baláž, P: Extractive Metallurgy of Activated Minerals, *Elsevier, Amsterdam*, 2000., 278 pp.
- Burkin A., R.: Composition and phase changes during oxidative acid leaching., *Hydrometallurgical process fundamentals (Ed.R.G.Bautista) New York and London*, 1982, p.113-123.
- Dutrizac, J., E., Chen, T.,T., Jambor, J., L.: Mineralogical Changes Occurring During the Ferric Ion Leaching of Bornite., *Metallurgical Transactions B*, 1985, vol. 16B, p. 679-693.
- Farmer, V.,C. (Ed.): The Infrared Spectra of Minerals., *Monograph 4, Mineralogical Society, London*, 1974.
- Ferreira, R., CH., Burkin, A.,R.: Acid leaching of chalcopyrite. In: *Leaching and Reduction in Hydrometallurgy, Inst. Min. Metall*, 1975. London: Ed. AR.Burkin, 1975, p.54-66.

- Liese, H.: Infrared Absorption ( $435$  to  $250\text{ cm}^{-1}$ ) and Ultraviolet Emission Analyses of Selected Sulphides and Sulphosalts a Correlative Study. *Applied Spectroscopy* 28, 1974, p.135-139.
- Nyquist, R., A., Kagel, O.: Infrared Spectra of Inorganic Compounds., *Academic Press, New York, 1971.*
- Pesic, B., Olson, F., A.: Dissolution of Bornite in Sulphuric Acid Using Oxygen as Oxidant., *Hydrometallurgy* , 1984, no.12, p.195-215.
- Tkáčová, K., Baláž, P., Mišura, B., Vigdergauz, V., Chanturija, V., V.: Selective leaching of zinc from mechanically activated complex Cu-Pb-Zn concentrate. *Hydrometallurgy*, 1993, no.33, p.291-300.
- Tkáčová, K.: Mechanical Activation of Minerals., *Elsevier, Amsterdam, 1989.*
- Welham, N., J.: The effect of extended milling on minerals., *CIM Bulletin* 1997, no.90, p.64-68.
- Welham, N., J., Llewelyn, D., J.: Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite., *Miner.Engn.*, 1998, no.11, p.827-841.