





Thermal pre-treatment of chalcopyrite concentrate with sulfur

TERMICKÁ ÚPRAVA CHALKOPYRITOVÉHO KONCENTRÁTU SO SÍROU

A. Miškufová, J. Kuchár, T. Havlík, M. Turzánková, J. Kaduková

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

E-mail: andrea.miskufova@tuke.sk

Keywords:

chalcopyrite, thermal treatment, sulfur, sulfidation, X-ray diffraction phase analyse, copper, leaching, sulfuric acid

Abstract

The copper leaching from chalcopyrite is rather complicated process due to its refractory nature. Therefore a big effort is paid to find more effective method for this process. One possible method is the thermal treatment of raw chalcopyrite material with sulfur. The copper from products of thermal sulfidation of chalcopyrite concentrate should be better leachable, while iron product could be less leachable, what is an advantage.

Thermal sulfidation of the chalcopyrite concentrate was realized by heating of samples at temperatures of 300, 350 and 400 °C during 1 hour at normal pressure 0.1 MPa. The used amount of sulphur was 0, 0.5, 1, 2, 3 grams per 3 grams of concentrate. Moreover, one sulfidation experiment was realized in evacuated quartz tube. Achieved products were studied by X-ray diffraction qualitative phase analysis and leached in diluted sulphuric acid. Depending on amount of sulphur presented in the mixture and on temperature of sulfidation, the mineralogical phases as pyrite, bornite, covellite or digenite were observed. It was shown that for the complete decomposition of chalcopyrite during 1 hour of thermal sulfidation at normal pressure the addition of sulphur should exceed one third of the total weight of chalcopyrite concentrate. The test of leachability in diluted sulfuric acid confirmed better leachability and selectivity of copper leaching from sulphidized material. Moreover, it was shown that not only complete decomposition of chalcopyrite and type of mineral product of sulfidation process could play a role in a better leachability of copper from chalcopyrite concentrate but the thermal treatment of chalcopyrite structure during sulfidation.

1. Úvod

Väčšina medi sa primárne vyrába z chalkopyritových surovín najmä kvôli tomu, že chalkopyrit, CuFeS_2 , je najrozšírenejší minerál medi. Pyrometalurgickým aj hydrometalurgickým spôsobom spracovania chalkopyritu sa neustále venuje vysoká pozornosť, pretože obidva spôsoby vykazujú mnohé špecifiká, ktoré ešte stále nie sú úplne objasnené. V súčasnosti sa asi 80 % svetovej produkcie medi realizuje pyrometalurgicky. Obidva spôsoby, pyrometalurgický aj hydrometalurgický, sú náročné procesy s vysokými investičnými aj prevádzkovými nákladmi. Hlavným dôvodom je, že základný minerál pre výrobu medi, chalkopyrit, je minerál značne odolný voči spracovaniu.

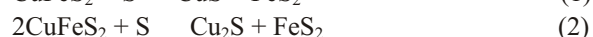
Existuje mnoho prístupov k zefektívneniu oboch procesov výroby medi. V snahe dosiahnu optimálne výsledky sa čoraz častejšie uvažuje aj o kombinovaných pyro-hydrometalurgických spôsoboch. Takýmto by mohol byť aj spôsob termickej úpravy chalkopyritovej suroviny so sírou pri nižších teplotách (okolo 400 °C) s následným lúhovaním.

Tento problematike je venovaná aj táto práca. Je zameraná na skúmanie možností termickej aktívácie chalkopyritového koncentrátu so sírou pri rôznych teplotách a na štúdium fázového zloženia takto upraveného koncentrátu pomocou röntgenovej difrakčnej fázovej analýzy, ktorá je výborným nástrojom na sledovanie štruktúrnych zmien v materiále počas jeho úpravy [1]. Zároveň sa overila lúhovateľnosť medi a železa z takto aktivovaného chalkopyritového koncentrátu v zriedenej kyseline sírovej.

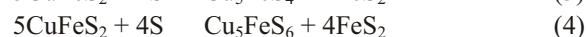
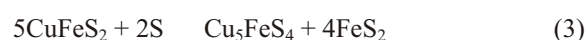
2. Teoretická časť

Kyslé oxidačné lúhovanie chalkopyritu pomocou železitých iónov ako oxidantu je jedným z najviac prepracovaných a aj prakticky používaných spôsobov hydrometalurgickej výroby medi. Na druhej strane však, rýchlosť lúhovania chalkopyritu v kyslom roztoku sulfátu železitého je relatívne pomalý proces. Na urýchlenie kinetiky tohto procesu sa skúma viacero metód, avšak stále nie s významným efektom [2]. Dôvodom je tetragonálna, tesne usporiadaná štruktúra chalkopyritu, ktorá je značne odolná voči zmenám, vyvolaným snahou po spracovaní chalkopyritu.

Jedným z možných spôsobov ako urýchli lúhovanie je aktivácia chalkopyritu pražením so sírou. Následkom chemických reakcií chalkopyritu so sírou dochádza okrem fyzikálnych zmien aj k vzniku nových fáz a premene chalkopyritu na minerály menej odolné voči spracovaniu. Po prebehnutí celkovej reakcie reaguje chalkopyrit so sírou podľa vz. (1):



Pri nižších teplotách, alebo nedostatočnom čase zreaguje čas chalkopyritu na iné sulfidy, napríklad bornit, či nukundamit (idait) podľa:



v závislosti od termodynamických a experimentálnych podmienok.

Warren a kol. [3] zistili, že pri zreagovaní chalkopyritu s 10 %-ným podielom elementárnej síry vznikne pri teplote

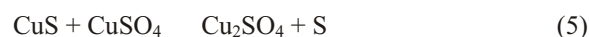
475 °C kovelín, CuS, a pyrit, FeS₂. Nasledovným tlakovým lúhovaním kyselinou sírovou a kyslíkom sa dosiahla vyššia výťažnosť a rýchlosť prevodu medi do roztoku oproti pôvodnému neupravenému chalkopyritu. Zároveň sa ukázalo, že prevod železa do roztoku bol nepatrný, pričom sa dosiahla výťažnosť medi do roztoku 90 %. Okrem zmien mineralogického zloženia koncentrátu sa v dôsledku sulfidizácie dosiahlo zvýšenie pórovitosti. Merný povrch sa zvýšil 7 až 8-násobne. Z výsledkov merania vyplýva, že hodnoty merného povrchu nezávisia od teploty sulfidizácie v rozmedzí 320 - 400°C, hoci sa tvorili rôzne fázy.

Demopoulos [4] sulfidizoval chalkopyrit v rozmedzí teplôt 300 - 400°C a študoval lúhovanie sulfidizovaného chalkopyritu chloridom železitým. Použil vysoko čisté mleté vzorky minerálov, čo umožnilo presnejšiu koreláciu medzi sulfidizačnými podmienkami a vzniknutými fázami. Taktiež určoval vplyv sulfidizácie na výslednú pórovitosť produktu a skúmal vzťah medzi podmienkami sulfidizácie a selektivitou vylúhovania medi a železa a kinetikou procesu. Materiál pre experimenty sa vyrobil reakciou chalkopyritu so sírou (1/3 z hmotnosti chalkopyritu) počas 4 hodín pri teplote 320°C, 360°C a 400°C v atmosfére dusíka. Presitovaním sa získal produkt o zrnitosti 0.043 - 0.038 mm a analyzoval sa merný povrch metódou BET. Vzniknuté fázy sa identifikovali pomocou röntgenovej difrakčnej fázovej analýzy. Zistilo sa, že na kompletný rozklad chalkopyritu je potrebný minimálny obsah síry 43 %. V rozmedzí 43 % a 44.6 % síry koexistujú v rovnováhe tri fázy: nukundamit, Cu_{5.5}FeS₆, kovelín, CuS, a pyrit, FeS₂. Pri obsahu síry nad 44.6 % by elementárna síra mohla pokrývať vrstvu častíc a spomaľovať tak rýchlosť lúhovania. Reakciou medzi chalkopyritom a elementárnou sírou v rozmedzí 300°C až 400°C sa tvorili rôzne kombinácie fáz kovelínu, nukundamitu a pyritu, v závislosti od obsahu síry v produkte. Pri 320 °C sa tvoril kovelín a pyrit, pri 360 °C nukundamit, kovelín a pyrit a pri 400 °C nukundamit a pyrit. Pre štúdium lúhovania sa použili vzorky, sulfidizované počas 4 hodín pri 320°C alebo 400°C, nakoľko pri týchto podmienkach ostalo vo vzorke len malé množstvo zvyškového chalkopyritu a vznikol prevažne kovelín alebo nukundamit. V prípade prechodu celého množstva medi do kovelínu a železa do pyritu, sa pomocou chloridu železitého do teploty 70 °C vylúhovalo takmer 95 % Cu, pričom sa železo vylúhovalo len nepatrne. Nad teplotou 70 °C sa už železo lúhovalo významne. Zvýšené rýchlosti lúhovania medi, získané po sulfidizácii, vyplývajú podľa autora z rozkladu chalkopyritu a jeho väčšej pórovitosti.

Miškufová a kol. v práci [5] termicky upravili chalkopyritový koncentrát so sírou a poukázali, že lúhovaním sulfidizovaného chalkopyritového koncentrátu (pri 400 °C/1 hod., s pomerom síry ku chalkopyritovému koncentrátu 0.33) pri 80 °C v roztoku síranu železitého sa po 60 minútach dosiahne viac ako 60 % výťažnosť medi. Pri daných podmienkach sulfidizácie bol vo vzorke prítomný bornit a pyrit a došlo takmer ku kompletnému rozkladu chalkopyritu.

Parker [6] sa venoval aktivácii chalkopyritu so sírou pri teplotách 400 až 450 °C a následne lúhovaniu získaného produktu v kyslom vodnom roztoku síranu meďnatého

obsahujúceho acetonitril resp. hydrakrylonitril. Dosiahnuté výsledky sa porovnávali s výsledkami, dosiahnutými lúhovaním v kyslom roztoku chloridu meďnatého a chloridu sodného. Množstvo síry pre praženie sa určilo zo stechiometrie reakcie (1). Po aktivácii zmesi pri teplote 460 °C počas 4 hodín alebo pri teplote 520 °C počas 8 hodín sa röntgenovou difrakčnou fázovou analýzou a mikroskopickou analýzou identifikovali produkty praženia nukundamit a pyrit. So znižujúcim sa obsahom síry v zmesi sa objavil bornit a v malom množstve nukundamit a nezreagovaný chalkopyrit. Kovelín vznikol po pražení pri teplote 400 °C počas 2 hodín. Kovelín je menej reaktívny ako chalkozín, Cu₂S, a lúhuje sa ťažšie, keďže v médiu CuSO₄/RCN/H₂O sa pokrýva sírou podľa rovnice:



Z výsledkov práce vyplynulo, že chalkozín, Cu₂S, a digenit, Cu_{1.8}S, sú najreaktívnejšie fázy a teda najvhodnejšie pre lúhovanie. Tieto fázy však nemožno pripraviť pri vysokých teplotách, potrebných pre aktiváciu chalkopyritu so sírou. Pri lúhovaní zmesi bornitu s pyritom v roztoku CuSO₄/CH₃CN/H₂O, ktorý je silným oxidačným činidlom, sa dosiahla maximálna výťažnosť medi 80 % zhruba po 6 hodinách lúhovania.

Paddila a kol. študovali proces sulfidizácie chalkopyritu v rozmedzí teplôt 325-500 °C [7-8]. Lúhovaním takto upraveného chalkopyritu v systéme H₂SO₄-NaCl-O₂ pri 100 °C sa získala 90 % výťažnosť medi a nízka výťažnosť železa. Ukázalo sa, že sulfidizáciou pod 400 °C vznikali fázy ako kovelín a pyrit a pri teplote nad 400 °C bol identifikovaný idait a pyrit. Autor potvrdil, že reakcie chalkopyritu so sírou prebiehajú najmä v plynnej fáze a na zabezpečenie kompletnej fázovej transformácie chalkopyritu je potrebné minimálne množstvo elementárnej síry v zmesi 39 %.

Skúmané metódy spracovania sulfidických surovín prinášajú striedavé úspechy a zároveň výsledky rôznych autorov pre sulfidizáciu chalkopyritu sa líšia. Ukazuje sa, že neexistuje jediná univerzálna metóda použiteľná pre všetky druhy surovín. Z toho aj vyplýva, že pre spracovanie konkrétneho materiálu je potrebné navrhnúť spôsob, skladajúci sa z číastkových krokov, špeciálne vyvinutých pre konkrétne podmienky. Zároveň je nutné skúmanie nielen principiálnych pochodov, ale aj technických zariadení a metodík lúhovania alebo úpravy východných surovín. Akékoľvek urýchlenie či zefektívnenie procesu prináša vzhľadom na veľké množstvá spracovávaných surovín veľký ekonomický efekt.

Termická aktivácia chalkopyritu so sírou s následným lúhovaním sa ukazujú byť sľubným smerom intenzifikácie spracovania chalkopyritovej suroviny. Samostatnou časťou však musí byť riešenie otázky prchania síry pri termickej úprave, jej zachytávanie a recyklácia.

3. Experimentálna časť

Použitý materiál

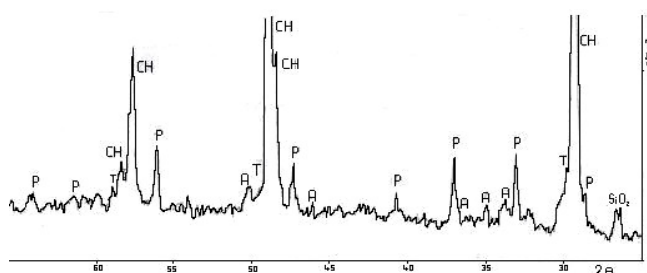
Pre experimenty sa použil chalkopyritový koncentrát Slovinky (SR) o zrnitosti -60 m, získaný sitovaním, s chemickým zložením, uvedeným v tabuľke 1. Chemická analýza koncentrátu bola realizovaná metódou atómovej absorpčnej spektrometrie na AAS Varian SpectrAA-20 Plus, pričom obsah síry v koncentráte sa stanovil spaľovaním.

Tab. 1. Chemické zloženie koncentrátu Slovinky.

	Cu	Fe	S	Ag	As	SiO ₂
Obsah zložky [%]	27.52	31.96	34.22	0.03	1.8	2.65

Z výsledkov analýzy zrnitosti (rastersedimentograf Fritsch) frakcie -60 m vyplýva, že 99 % materiálu má zrnitosť pod 45 m a 1 % pod 2.3 m.

Rentgenová difrakčná fázová analýza vstupného materiálu, obr.1, preukázala prítomnosť dominantných fáz CuFeS₂ (JCPDS 9-0423) a FeS₂ (JCPDS 6-0710), ďalej minoritných fáz ako tetraedritu (CuFeZn)₁₂Sb₄S₁₃ (JCPDS 11-0107), arzenopyritu FeAsS (JCPDS 14-0218) a SiO₂ (JCPDS 5-490). Pre fázovú analýzu pevných vzoriek sa použil práškový rentgenový difraktometer DRON 2,0 (ZSSR) so žiarením CuK v štandardnom usporiadaní Bragg-Brentano. Pre analýzu sa použil automatický vyhodnocovací systém Rirfan [9].



Obr. 1. Rtg záznam pôvodného chalkopyritového koncentrátu Slovinky. CH - chalkopyrit, P - pyrit, A - arzenopyrit, T - tetraedrit, SiO₂

Experimenty termickej úpravy koncentrátu so sírou

V tejto etape sa realizovali experimenty termickej úpravy chalkopyritu so sírou. Cieľom bolo overiť možnosť modifikácie fázového zloženia pomocou praženia so sírou pri rôznych teplotách a rôznych obsahoch síry a identifikovať vzniknuté fázy.

Experimenty sulfidizácie sa realizovali v prikrytom kelímku pri teplotách 300, 350 a 400 °C s dobou výdrže na maximálnej teplote 1 hodinu. Čas vzoriek sa pripravila aj v uzavretom evakuovanom priestore za použitie kremennej trubice pripojenej na vývevu.

Vzorky sa vkladali do studenej pece a nábeh na požadovanú teplotu trval približne 40 minút. Pri zvolenej teplote úpravy 400 °C [5] sa v ďalšom vykonali experimenty s rôznym obsahom síry. Množstvo chalkopyritu bolo v každom experimente 3 g. K tomuto sa pridávala síra v množstve 0 a 0.5, 1, 2 a 3 gramy (nadstechiometrické množstvo). Výpočet množstva síry vychádzal z reakcií (1) až (4). Sulfidizovaný koncentrát sa analyzoval rtg difrakčnou kvalitatívnou fázovou analýzou, pričom meranie prebiehalo u všetkých vzoriek za rovnakých podmienok. Z termodynamických úvah a výpočtu zmien štandardnej Gibbsovej energie týchto reakcií vyplýva, že všetky tieto reakcie majú tendenciu prebiehať v danom intervale teplôt, pričom hodnota G° týchto reakcií nadobúda zápornejšie hodnoty s klesajúcou teplotou a predpoklad je, že aj so vznikom zlúčenín s obsahom Cu, Fe a S (príbuznejších chalkopyritu), tab. 2. Pre rovnicu (4) vzniku nukundamitu, Cu₅FeS₆, nie sú k dispozícii termodynamické údaje, ale je silný predpoklad, že hodnoty zmien štandardnej Gibbsovej energie sa budú blížili hodnotám pre vznik bornitu, rovnica (3).

Stechiometrické množstvo síry pre vznik bornitu, Cu₅FeS₄, je najnižšie - 0.21 gramu na 3 gramy chalkopyritu, pre vznik chalkozínu, Cu₂S - 0.26 g S a pre vznik kovelínu CuS - 0.52 g S. Vo väčšine experimentov sa však kvôli istému stupňu odprchania síry pri ohreve pre termickú úpravu použilo nadstechiometrické množstvo síry.

Tab. 2. Hodnoty zmeny štandardnej Gibbsovej energie uvažovaných rovníc.

Rovnica		G_T° (kJmol ⁻¹)
(1)	CuFeS ₂ + S _(g) → CuS + FeS ₂	G_{25}° 263.417
		G_{400}° 195.614
(2)	2CuFeS ₂ + S _(g) → Cu ₂ S + FeS ₂	G_{25}° 265.124
		G_{400}° 193.264
(3)	5CuFeS ₂ + 2S _(g) → Cu ₅ FeS ₄ + 4FeS ₂	G_{25}° 561.300
		G_{400}° 413.189

4. Výsledky a diskusia

Termická úprava chalkopyritu so sírou

Z výsledkov termickej úpravy chalkopyritového koncentrátu so sírou vyplynulo, že na tvorbu jednotlivých fáz v koncentráte má vplyv aj teplota aj množstvo síry pri úprave koncentrátu. Výsledky rentgenovej difrakčnej kvalitatívnej fázovej analýzy vzoriek sulfidizovaných s 1 g síry pri rôznych teplotách, resp. vo vákuu, sú zobrazené v tab. 3.

Pri úprave koncentrátu s 1 g síry, čo je nadstechiometrické množstvo síry pre uvažované rovnice, sa pozorovalo, že pri teplote 300 °C zostala vo vzorke zvyšková elementárna síra. Táto sa už pri vyšších teplotách neobjavovala. Možno usúdiť, že teplota 300 °C a zvolená

Tab. 3. Fázové zloženie sulfidizovaného koncentrátu s 1g síry pri rôznych teplotách.

Teplota sulfidizácie [°C]							
300		400		400		400 (vákuum)	
fázy	JCPDS	fázy	JCPDS	fázy	JCPDS	fázy	JCPDS
CuFeS ₂	9-0423	CuFeS ₂	9-0423	CuFeS ₂	9-0423	CuFeS ₂	9-0423
FeS ₂	6-0710	FeS ₂	6-0710	FeS ₂	6-0710	FeS ₂	6-0710
S	8-247, 24-733	Cu _{1,765} S	23-0960	Cu ₅ FeS ₄	34-0135	Cu ₅ FeS ₄	34-0135
		CuS	6-464	Cu _{1,765} S	23-0960		

doba nezabezpečili podmienky na úplný priebeh reakcií. Pri tejto teplote sa fázové zloženie vsádzky výrazne nezmenilo a dominujúcim podielom zostal stále chalkopyrit. Nie je vylúčené, že dlhšia doba sulfidizácie by pri tejto teplote mala za následok fázové premeny, čo naznačuje aj práca [5], kde transformácia chalkopyritu pomocou síry sa dosiahla po zhruba 150 minútach pri 325 °C. Pri teplote 350 °C však už dominoval pyrit, hoci podiel chalkopyritu bol stále výrazný a zároveň sa v malom množstve vytvorili digenit a kovelín. Pri teplote 400 °C už prakticky zanikla fáza chalkopyrit a dominantnými fázami boli bornit a pyrit. V niektorých prípadoch sa tiež zaznamenala prítomnosť nepatrného množstva hnedého prášku na povrchu praženej vzorky, ktorá bola magnetická. Predpokladá sa, že by mohol vzniknúť na povrchu magnetický Fe₂O₃ – maghemit. Množstvo však bolo tak nepatrné, že ho nebolo možné spoľahlivo analyzovať.

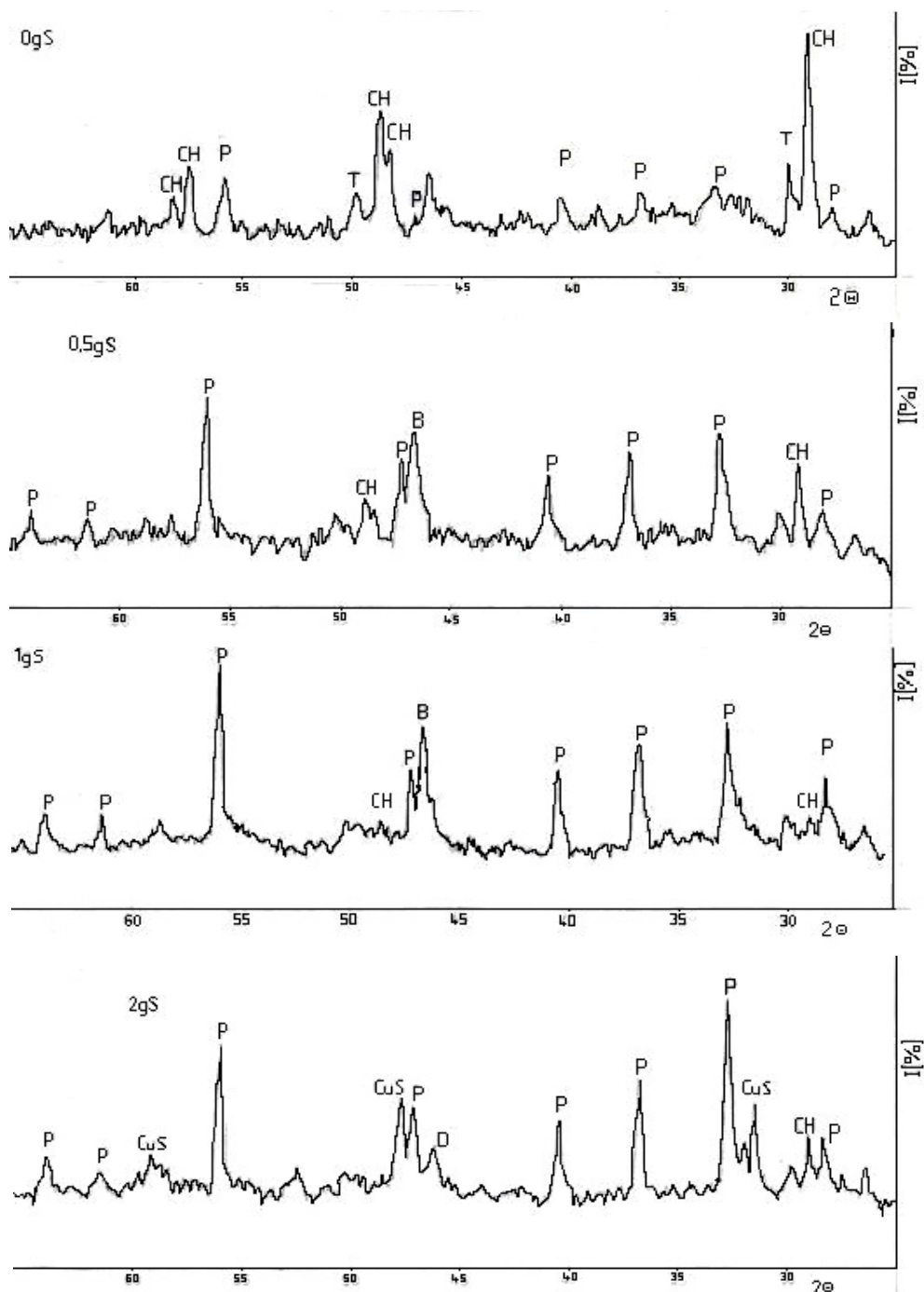
Je nutné poznamenať, že difraktogramy termicky upravovaných vzoriek boli veľmi neprehľadné a komplikované, nakoľko vzorky boli zmesou množstva rôznych fáz s podobnou, a možno sa domnieva, že aj čiastočne nestechiometrickou, štruktúrou. Z tohto dôvodu sa nepodarilo vždy presne identifikovať všetky fázy alebo priradiť všetky difrakcie jednotlivým fázam. Problémové boli hlavne minoritné fázy.

Úpravou koncentráta v podmienkach vákuua pri teplote 400 °C sa nedosiahla taká výrazná transformácia chalkopyritu, ako za prístupu vzduchu. Pri použití vákuua tvorili dominantné fázy chalkopyrit a pyrit a identifikovala sa aj prítomnosť bornitu.

Zmena fázového zloženia chalkopyritu pri sulfidizácii s rôznym množstvom síry, prípadne bez síry je uvedená v tabuľke 4. Skutočné röntgenové záznamy sulfidizovaných vzoriek s rôznym obsahom síry sú znázornené na obr. 2, kde je jasne vidieť zmenu zloženia koncentráta.

Tab. 4. Rtg fázová analýza sulfidizovaného koncentráta počas 60 minút s rôznym obsahom síry pri 400 °C

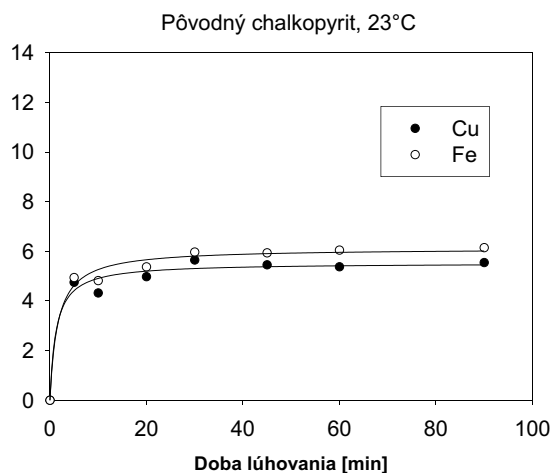
Množstvo síry [g]					
Pôvodný koncentrát		0		0.5	
fázy	JCPDS	fázy	JCPDS	fázy	JCPDS
CuFeS ₂	9-0423	CuFeS ₂	9-0423	CuFeS ₂	9-0423
FeS ₂	6-0710	FeS ₂	6-0710	FeS ₂	6-0710
FeAsS	14-0218	Cu ₅ FeS ₄	34-0135	Cu ₅ FeS ₄	34-0135
SiO ₂	33-1161				
(CuFeZn) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	11-0107				
Množstvo síry [g]					
1		2		3	
fázy	JCPDS	fázy	JCPDS	fázy	JCPDS
CuFeS ₂	9-0423	FeS ₂	6-0710	FeS ₂	6-0710
FeS ₂	6-0710	CuS	6-464	CuS	6-464
Cu ₅ FeS ₄	34-0135	Cu _{1,765} S	23-0960	S	24-733
Cu _{1,765} S	23-0960				



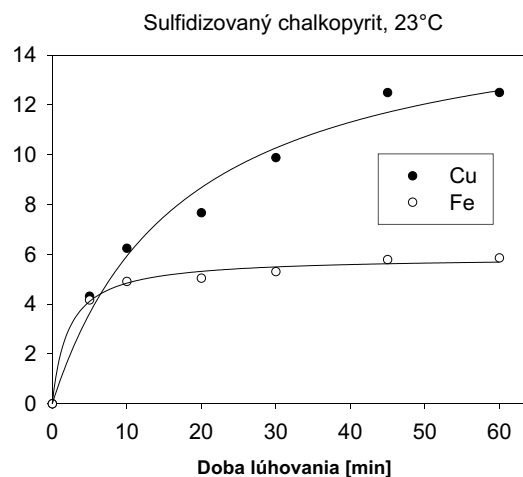
Obr. 2. Skutočné rtg záznamy sulfidovaných vzoriek s roznyim obsahom síry.
 CH - chalkopyrit, P - pyrit, B - bornit, D - digenit, CuS

V každom produkte po úprave s prídavkom síry sa identifikoval pyrit. Množstvo zostatkového chalkopyritu sa zmenšovalo so zvyšujúcim sa obsahom síry vo vsádzke. Prítomnosť chalkopyritu sa preukázala len do obsahu 1 g síry vo vsádzke a pri obsahu 2 g a 3 g síry už chalkopyrit nebol prítomný, alebo len v nepatrnom množstve. Zároveň sa sulfidácia prejavila na difraktogramoch znížením intenzity difrakcií. Obsah síry mal vplyv hlavne na transformáciu minerálov medi. Pri nulovom obsahu síry pri pražení sa dosiahlo pravdepodobne len narušenie štruktúry chalkopyritu, ale bez jeho transformácie, čo sa prejavilo posunom difrakcií. Nie je však vylúčené, že došlo

k čiastočnej oxidácii alebo k termickej disociácii chalkopyritu. Pri zvyšovaní obsahu síry do 1 g chalkopyrit zanikol a vznikli postupne fázy alebo zmesi fáz ako pyrit, bornit, bornit a digenit. Pri obsahu 2 a 3 g síry sa neobjavil bornit, ale vznikol digenit a kovelín alebo len kovelín. Pri obsahu síry 3 g sa zistila prítomnosť nezreagovanej elementárnej síry a zároveň sa nedosiahol úplný rozklad chalkopyritu. To by mohlo znamenať, že pre kompletný priebeh rozkladu chalkopyritu nie je v istom okamihu rozhodujúce množstvo síry, ale napríklad doba reakcie, teplota alebo tlak pár síry a pod. Tieto domnienky podporuje aj ďalší fakt, že rozklad v systéme pri



Obr. 3. Kinetické krivky vylúhovania medi a železa z neupraveného koncentráту.



Obr. 4. Kinetické krivky vylúhovania medi a železa z termicky upraveného koncentráту.

normálnom atmosferickom tlaku prebieha efektívnejšie ako za zníženého tlaku.

Zaujímavé by bolo preto odskúšať proces v úplne uzavretom systéme s miernym samovoľným pretlakom elementárnej síry bez možnosti jej oxidácie, nakoľko tieto experimenty sa odohrávali len v kvázi uzavretom systéme v prikrytom kelímku s možnosťou vyrovnávania tlakov pár síry a s možnosťou čiastočnej oxidácie. Z fázevého rozboru vyplynulo, že v procese sulfidizácie pravdepodobne prebiehajú reakcie v súlade s termodynamickými predpokladmi, to je, že chalkopyrit reaguje s plynnou sírou za vzniku fáz ako sú bornit, digenit alebo kovelín. Tieto výsledky iba čiastočne korelujú s publikovanými, a to v tom, že pri teplotách okolo 400 °C vznikol pri nízkom obsahu síry bornit a pyrit, a resp. kovelín. Avšak prítomnosť nukundamitu sa nezaznamenala. Na druhej strane sa však v prácach [3,4] buď použili vyššie teploty, dlhšie časy sulfidizácie chalkopyritu alebo iný výchozí materiál, alebo praženie prebiehalo v inertnej atmosfére. To poukazuje na to, že fázevé zloženie závisí od viacerých faktorov, najmä od teploty, množstva pridanej síry, atmosféry, tlaku pár plyných zložiek v systéme, doby sulfidizácie, kvalitatívneho zloženia použitého koncentráту, reálnej štruktúry materiálu a iných faktorov.

Lúhovanie sulfidizovaného chalkopyritového koncentráту so sírou

Pre zvolenie optimálnych podmienok sulfidizácie materiálu sa overila lúhovateľnosť medi a železa z upravenej vzorky v 1 M roztoku kyseliny sírovej pri teplote 23 °C. Pre porovnanie sa sledovala aj lúhovateľnosť pôvodného neupraveného chalkopyritového koncentráту za rovnakých podmienok. Experiment sa realizoval nasledovne: Do skleneného reaktora lúhovacím roztokom o objeme 200 ml sa vsypal chalkopyritový koncentrát o hmotnosti 3g a začalo sa miešanie rmutu. V stanovených časových intervaloch 10, 20, 30, 45, 60, resp. 90 min. sa odoberali vzorky na analýzu medi a železa v roztoku metódou AAS v množstve 5 ml. Zo získaných výsledkov sa po korekcii na odber vzorky a odparenie skonštruovali kinetické závislosti vylúhovania medi a železa, zobrazené na obr. 3 a 4.

Obr.3 znázorňuje kinetické krivky vylúhovania medi a železa pre neupravený koncentrát v 1M roztoku kyseliny sírovej pri teplote okolia. Obr. 4 znázorňuje kinetické krivky vylúhovania medi a železa pre sulfidizovaný koncentrát v množstve 3 g s prídavkom 1 g síry pri 400 °C počas 1 hodiny v 1M roztoku kyseliny sírovej pri teplote 23 °C. Z kriviek vyplýva, že z neupraveného koncentrátu sa vylúhovalo po piatich minútach približne 5 % medi a železa a toto množstvo sa ďalej zvyšovalo len veľmi mierne s dobou lúhovania, na rozdiel od termicky upraveného koncentrátu, v ktorom sa med' s časom lúhovala aj naďalej a po ukončení experimentu po 60 minútach stále vykazovala tendenciu k ďalšiemu prechodu do roztoku. Železo sa pritom správalo ako v predošlom prípade, t.j. po počiatočnom vylúhovaní približne 5 % železa sa proces zastavil. Možno predpokladať, že lúhovanie prebieha aspoň v dvoch krokoch: v prvom sa rozpustia ľahko rozpustné zložky, ktoré sú prítomné pravdepodobne ako sírany a v koncentráte sa nachádzajú vplyvom atmosferickej oxidácie a vplyvom prípravy koncentrátu. Obsah týchto zložiek okolo 10 % s obsahom medi do 5 % je typický [2]. V ďalšom kroku dochádza k lúhovacím reakciám s lúhovadlom. Keďže kyselina sírová nie je oxidačnou kyselinou, dochádza len k miernemu vylúhovaniu medi a železa z chalkopyritu. V prípade termicky upraveného koncentrátu med', na rozdiel od železa, s postupujúcou dobou lúhovania prechádza do roztoku. To svedčí o zdarnom priebehu reakcií sulfidizácie za vzniku ľahšie lúhovateľných fáz medi, pričom železo prechádza do formy pyritu odolného voči lúhovaniu v kyseline sírovej.

5. Záver

V tejto práci sa študovala aktivácia a termická transformácia chalkopyritového koncentrátu so sírou do teploty 400 °C s cieľom pripraviť materiál s ľahšie lúhovateľnými fázami na báze medi. Dosiagnuté výsledky poukazujú na možnosť takéhoto postupu. Sulfidizáciou chalkopyritového koncentrátu so sírou sa dosiahli predpokladané fázevé transformácie za vzniku jednoduchších, ľahšie lúhovateľných sulfidov medi. Okrem toho, že vznikli ľahšie lúhovateľné fázy medi sa zdá výhodou tohto

postupu fakt, že železo prechádza do formy odolného pyritu, ktorý sa nelúhuje a tým nespôsobuje problémy pri čistení roztoku od zlúčenín železa. Keďže lúhovateľnosť termicky upraveného koncentrátu sa posudzovala jednoduchým lúhovacím experimentom pomocou kyseliny sírovej, mohlo by sa zdať, že produktom termickej úpravy je ľahko lúhovateľný síran, keďže kyselina sírová nie je oxidačná kyselina. Za týchto okolností by však zrejme vznikali nielen síran meďnatý, ale aj síran železnatý, ktorý je tiež ľahko rozpustný. Lúhovacie experimenty však ukázali, že železo sa, na rozdiel od medi, nerozpúšťa a vo zvýšenej miere z termicky upraveného koncentrátu. Jednoznačne to potvrdila aj rentgenová difrakčná kvalitatívna fázová analýza, z výsledkov ktorej nevyplýva prítomnosť žiadanych síranov. Potvrdila sa len prítomnosť kovelínu, bornitu, digenitu a pyritu, ako novo vzniknutých fáz následkom termickej úpravy chalkopyritového koncentrátu, a to v závislosti od teploty úpravy a množstva síry.

Porovnaním výsledkov sulfidizácie a lúhovania v kyseline sírovej alebo v sírane železitom v tejto a predchádzajúcej práci [5] sa ukazuje, že pre zlepšenie lúhovateľnosti medi z chalkopyritového koncentrátu nemusí byť rozhodujúca len kompletná transformácia chalkopyritu a prítomnosť rôznych minerálov medi, ale svoju úlohu tu môže zohrávať aj tepelné ovplyvnenie štruktúry chalkopyritového koncentrátu počas sulfidizácie.

Výsledky tejto práce teda potvrdili predpoklad, že sulfidizáciou koncentrátu sa zvýši výťažnosť medi do roztoku kyseliny sírovej. V ďalšom kroku je potrebné proces sulfidizácie a lúhovania koncentrátu optimalizovať a teda je nevyhnutné ďalej študovať mechanizmus sulfidizácie. Perspektívnou cestou je práve štúdium fázových zmien v tuhom stave pomocou röntgenovej difrakčnej fázovej analýzy v závislosti od rôznych premenných procesu sulfidizácie a lúhovania. Röntgenovou difrakčnou fázovou analýzou lúhovacích zvyškov by sa tak mal zistiť odraz reálnej štruktúry sulfidizovaného chalkopyritového koncentrátu

v procese lúhovania, čím by sa mohlo bližšie poukázať na faktory, ktoré ovplyvňujú proces lúhovania a sú následne zodpovedné za zlepšenie lúhovateľnosti medi z chalkopyritového koncentrátu.

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

6. Literatúra

1. Chung F. H., Smith D.K.: Industrial Application of X-Ray Diffraction, Marcel Dekker Inc., New York (2000) s. 1006.
2. Havlík T.: *Hydrometalurgia - podstata a princípy*. 1. vydanie, Košice, Emilena, (2005) s. 475.
3. Warren I. H.: Copper and elemental sulphur from chalcopyrite by pressure leaching. *Canadian Min. Metals Bull.*, **61** (1968) 637-640.
4. Demopoulos G. P.: Ferric chloride leaching of sulphidized chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, **10** (1983) 111 – 122.
5. Miškufová A., Kuchár J., Havlík T.: Leaching of thermally sulphidized chalcopyrite in ferric sulphate medium. *Acta Metallurgica Slovaca*, **10** (2004) Special Issue 196-205.
6. Parker A.J.: The leaching of copper from sulphur activated chalcopyrite with cupric sulphate in nitrile-water mixtures. *Hydrometallurgy*, **1** (1975) 169-181.
7. Padilla R., Rodriguez M., Ruiz M.C.: Sulfidation of Chalcopyrite with Elemental Sulfur. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol.**34B**, (2003) 15-23.
8. Padilla R., Zambrano P., Ruiz M.C.: Leaching of Sulfidized Chalcopyrite with H₂SO₄-NaCl-O₂. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol.**34B**, (2003) 153-159.
9. Havlík T., Škrobán M., Petričko F.: Automatic qualitative powder diffraction phase analysis: System RIFRAN 2.0, *Ceramics-Silikáty*, **3**, **37** (1993) 127-135.