



# Wpływ utleniacza na ługowanie ołowiu z koncentratu miedziowego

## The effect of oxidant on leaching lead from copper concentrate

Stanisława SANAK-RYDLEWSKA <sup>1)</sup>, Tadeusz BIESZCZAD <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Dr hab.; Akademia Górniczo-Hutnicza; Wydział Górniczy; Zakład Przeróbki Kopalni, Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów; Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; tel.: (+ 48-12) 617-21-66, faks: (+ 48-12) 617-21-98, e-mail: ssanak@agh.edu.pl

<sup>2)</sup> Dr; Uniwersytet Jagielloński; Wydział Chemii; Zakład Elektrochemii ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków; tel.: (+ 48-12) 633-63-77 w. 2264, faks: (+ 48-12) 634-05-15, e-mail: bieszcza@chemia.uj.edu.pl

RECENZENCI: dr inż. Andrzej ŁUSZCZKIEWICZ; dr inż. Tomasz CHMIELEWSKI

### Streszczenie

W artykule podano wyniki doświadczeń laboratoryjnych ługowania ołowiu z koncentratu miedziowego za pomocą octanu amonu. Przebadano wpływ dodatku nadtlenku wodoru do roztworu ługującego na stopień ługowania ołowiu z koncentratu. Proces prowadzono przez 60 minut w temperaturze 293 K, stosując roztwory octanu amonowego o stężeniu 10% i 40% wagowych.

Słowa kluczowe: koncentrat miedziowy, obróbka chemiczna, zawartość ołowiu, ługowanie

### Summary

This article presents results of laboratory experiments of leaching lead from copper concentrate with ammonium acetate. The effect of addition of hydrogen peroxide to the leaching solution on the rate of lead leaching from copper concentrate was studied. The process was carried out for 60 minutes at 293 K, in 10 and 40 percent (by weight) ammonium acetate solutions.

Key words: copper concentrate, chemical treatment, lead content, leaching

### 1. Wstęp.

Koncentraty miedzi otrzymywane w polskich zakładach przeróbki rud zawierają nawet do 2% ołowiu. Próby usuwania z nich ołowiu metodami przerobczymi nie dały zadowalających wyników. Obecność jego w koncentracie wpływa ujemnie na jakość samego koncentratu i na przebieg procesów hutniczych. Głównie metal ten gromadzi się w pyłach lotnych, które były dużym zagrożeniem dla środowiska. Obecnie stosowana technologia odzyskiwania Pb nieco złagodziła te wpływy, ale wiąże się to z dużymi kosztami [13]. Ołów w koncentracie stwarza poważne utrudnienie dla prawidłowego przebiegu procesów pirometalurgicznych wytopu miedzi z koncentratów. Negatywny wpływ Pb na proces hutniczy wiąże się nie tylko z jakością produkowanej miedzi, ale także z niszczeniem wymurówki pieców, obniżeniem żywotności agregatów i zwiększonymi kosztami remontów [13]. Badania mineralogiczne wykazują, że ołów występuje w rudach miedzi jako drobno zdyspergowana i rozproszona galena [1, 2]. Uziarnienie jej jest więc dogodnie do zastosowania obróbki chemicznej za pomocą takiego odczynnika, który spowoduje wyługowanie siarczku ołowiu. Z literatury wynika, że odczynniki łatwo ługującymi galenę są m. in. odczynniki organiczne, a wśród nich np., octan amonu [3–5]. W warunkach utleniających tworzy on z ołowiem

### 1. Introduction

Copper concentrates produced in Polish ore processing plants contain as much as 2 percent of lead. Attempts to remove lead from copper concentrates by ore processing did not produce satisfactory results. Its presence in concentrate has a negative influence on the quality of concentrate and on the course of metallurgical processes. This metal is collected mainly in volatile dusts, which were a great danger to the environment. A technology of recovery Pb used these days has slightly neutralised those influences, but is connected with great costs [13]. Lead in concentrate seriously interferes with the proper course of smelting copper from its concentrates. The negative influence of Pb on metallurgical process is connected not only with the quality of produced Cu, but also with destruction of furnace lining, decreasing of unit life and increasing repair costs [13]. Mineralogical studies show that lead occurs in copper ores in the form of finely dispersed or scattered galena [1, 2]. Its grain size is thus suitable for chemical treatment with compounds capable of leaching lead sulphide. The literature shows that among the compounds readily leaching galena are some organic substances, including ammonium acetate [3–5]. Under oxidative conditions, ammonium acetate reacts with lead included in galena to form readily soluble lead acetate.

zawartym w galenie, dobrze rozpuszczalny octan ołowiu.

Wyniki naszych badań ługowania próbki koncentratu miedziowego za pomocą octanu amonu wskazują, że można obniżyć zawartość ołowiu w tym materiale z około 2% do zawartości poniżej 1% Pb [6–8].

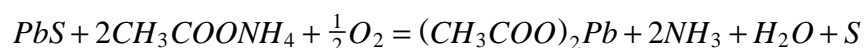
W dotychczasowych naszych pracach badaliśmy wpływ szeregu parametrów na obniżenie zawartości ołowiu w koncentracie miedziowym, są to m.in.: stosunek fazy stałej do ciekłej, stężenie octanu, czas ługowania, szybkość obrotów mieszadła, temperatura ługowania, ilość i rodzaj czynnika przemycającego osad po ługowaniu, [9–12].

W prezentowanej pracy podajemy wyniki doświadczeń wpływu dodatku nadtlenu wodoru na wyniki ługowania ołowiu z koncentratu miedziowego, za pomocą octanu amonowego.

## 2. Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań była próbka końcowego koncentratu miedziowego, pochodząca z ZWR Rudna, zawierająca około 30,0% miedzi i 1,6% ołowiu [5–7]. Udział klasy ziarnowej poniżej 45 mikrometrów stanowił ponad 60%. Zawierała ona podwyższoną koncentrację ołowiu do około 1,9%. Doświadczenia wykonywano dla próbek koncentratu w ilości 10 gramów w 0,1 dm<sup>3</sup> roztworu octanu amonowego o stężeniu 10 i 40% wag. Czas ługowania, przyjęty na podstawie wcześniej wykonanych badań, wynosił godzinę, przy szybkości obrotów mieszadła wynoszących 600 obrotów na minutę. Osad po ługowaniu, bez przemycania kierowano do suszenia i do analizy chemicznej na zawartość ołowiu i miedzi.

Ługowanie materiału opierało się na zachodzeniu reakcji:



której szybkość rośnie z temperaturą.

Wykonane już wcześniej doświadczenia ługowania w obecności octanu amonowego, w temperaturze podwyższonej do 323K i przy intensywnym mieszanin zawiesiny reakcyjnej, po godzinie trwania procesu, umożliwiły obniżenie zawartości ołowiu do około 0,9% ołowiu [10–12]. Dla dalszego obniżenia zawartości ołowiu wykonano doświadczenia w identycznych warunkach jak dotychczas, z tym że równocześnie do mieszaniny ługowanego materiału wprowadzano 30% roztwór nadtlenu wodoru w określonej ilości podanej w tablicach 1 i 2.

W produktach po godzinnym ługowaniu, tzn. w osadzie i roztworze potrawionym, oznaczano zawartości miedzi i ołowiu, które podano w tablicach 1 i 2.

Results of our studies on leaching copper concentrate with ammonium acetate indicate that the lead content in the copper concentrate can be reduced from 2.0 percent to less than 1 percent [6–8].

In our previous studies, the influence of various parameters affecting the rate of leaching lead from copper concentrates was studied; these include the ratio of solid to liquid phases, the concentration of ammonium acetate, the duration of leaching, mixer rpm, leach temperature, the type and quantity of substance used to wash the deposit after leaching, [9–12].

This paper shows the effect of hydrogen peroxide addition on the results of leaching lead with ammonium acetate from copper concentrates.

## 2. Subject and Method of the Study

The subject of this study was a sample of final copper concentrate, originating from the ZWR Rudna (the Rudna Ore Beneficiation Plant), containing 30.0 percent of copper and 1.6 percent of lead [5–7]. More than 60 percent of the sample was composed of a grain class of <45 micrometers, characterised by an increased lead content of 1.9 percent. The experiments were performed on 10 g samples of concentrate in 0.1 dm<sup>3</sup> of 10 and 40 percent ammonium acetate solutions. On the basis of our earlier studies, a 60 minute leaching period and a mixer speed of 600 rpm were adopted. The deposit left after leaching was dried without prior washing and analysed chemically for lead and copper content.

Lead is leached from the concentrate according to the reaction:

this reaction's rate increases with temperatures.

Parallel to the leaching of lead minerals, copper minerals dissolve in analogous reactions, which is unwanted in terms of the objectives of the process.

Earlier studies on the leaching of copper concentrate with ammonium acetate at an elevated temperature of 323K with vigorous mixing of the reaction pulp showed that the lead content was reduced to 0.9 percent after running the process for an hour [10–12]. In order to further reduce the lead content, the experiments were performed under the same conditions, but also a 30 percent hydrogen peroxide solution was added to the leaching solution in quantities specified in Tables 1 and 2.

After one hour's leaching, the copper and lead content was determined in the leachate. The results of the analysis are specified in Tables 1 and 2.

### 3. Omówienie wyników badań

Wprowadzenie do mieszaniny ługującej nadtlenu wodoru powoduje jego rozkład, w wyniku którego powstaje aktywny tlen. Tlen powoduje utlenienie powierzchni minerałów siarczkowych, w tym m. in. galeny do siarczynu ołowiu. Efektem zachodzenia tej reakcji powinien być wzrost ilości wyługowanego ołowiu, ale również minerałów miedzi, które występują w badanym materiale w ilości znacznie przewyższającym zawartości minerałów ołowiu. Wyniki podane w tablicach 1 i 2 świadczą o takim zachowaniu się materiału ługowanego. Zastosowany 10% octan amonu w temperaturze 293K bez dodatku czynnika utleniającego ługuje jedynie około 0,02 g ołowiu z 10 gramowej próbki koncentratu i 5-krotnie więcej miedzi. Wprowadzenie nadtlenu wodoru w ilościach podanych w tej tablicy powoduje wzrost wyługowanego ołowiu do około 0,05 grama, tym samym otrzymuje się obniżenie ołowiu w osadzie po ługowaniu do zawartości około 1,2 do 1,1% Pb.

Tablica 1  
Wyniki analiz chemicznych w produktach po ługowaniu 10 gramów koncentratu miedziowego za pomocą octanu amonowego o stężeniu 10% wag. oraz w obecności nadtlenu wodoru. Temperatura ługowania 293K

Ilość dodanego 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Volume of added 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Zawartość metali w roztworze Content of metals in the leachate		Zawartość metali w osadzie Content of metals in the deposit		Bilans metali w próbce Content of metals in the original sample	
	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu
[cm <sup>3</sup> ]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
0,0	0,022	0,110	0,132	2,914	0,154	3,024
0,3	0,033	0,282	0,134	2,855	0,167	3,137
0,6	0,036	0,280	0,132	2,824	0,168	3,104
1,0	0,036	0,345	0,129	2,819	0,165	3,164
1,5	0,041	0,327	0,128	2,795	0,169	3,122
2,0	0,031	0,426	0,129	2,736	0,160	3,162
3,0	0,049	0,309	0,117	2,799	0,166	3,108

Wyniki ługowania tegoż koncentratu za pomocą 40% octanu amonowego i w obecności nadtlenu wodoru podano w tablicy 2. Widać z niej, że zwiększenie stężenia octanu z 10 do 40%, przy zachowaniu pozostałych warunków takich samych jak poprzednio, spowodowało obniżenie zawartości ołowiu w koncentracie do około 1,2% w osadzie (tabl. 2). Wprowadzenie nadtlenu wodoru wskazuje na dalsze wyraźne obniżenie zawartości ołowiu, aż do około 0,8% ołowiu w osadzie po ługowaniu, próbki z dodatkiem 3 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w roztworze ługującym. Równocześnie występuje przechodzenie miedzi do roztworu ługującego i to wyraźnie większe niż w przypadku zastosowania 10% octanu amonowego.

### 3. Discussion.

Hydrogen peroxide introduced into the leaching solution decomposes and liberates active oxygen. Oxygen needed for the reaction specified above can also oxidise the surface of the sulphide minerals, including galena, which turns into sulphate. This reaction should increase the amount of not only lead that was leached from the concentrate, but also copper, which occurs in the studied mineral in much larger quantities. These facts are reflected by the results shown in Tables 1 and 2. At 293 K, a 10 percent ammonium acetate solution without the addition of the oxidant can leach only about 0.02 g from a 10 g sample lead and 5 times more copper. The introduction of hydrogen peroxide, in quantities specified in Table 1, increases the amount of leached lead to about 0.05 g and decreases the lead content to levels of 1.2 to 1.1 percent in the deposit produced by leaching.

Table 1  
Results of chemical analyses of products obtained by leaching 10 grams of copper concentrate with a 10 percent (by weight) ammonium acetate solution in the presence of hydrogen peroxide at 293K

The results of leaching done with a 40 percent ammonium acetate solution in the presence of hydrogen peroxide are shown in Table 2. By increasing the ammonium acetate concentration from 10 to 40 percent, without the addition of the oxidant, and with other conditions unchanged, the lead content in the leached concentrate (deposit) decreased to 1.2 percent (Table 2). The introduction of hydrogen peroxide results in a further significant decrease in the lead content in the concentrate, down to 0.8 percent, for samples leached with 3 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> added to the leaching solution. Also, more copper is leached than in the case of a 10 percent ammonium acetate solution.

Widać z tego wyraźnie, że roztwory potrawienne w przypadku użycia nadtlenu wodoru jako środka utleniającego będą zawierały wyższe stężenia nie tylko ołowiu ale także miedzi, co zmusza do opracowania technologii umożliwiającej usunięcie metali z tych roztworów. Oczyszczone roztwory octanu amonu mogą być wykorzystane do ponownego ługowania koncentratu.

Tablica 2

Wyniki analiz chemicznych w produktach po ługowaniu 10 gramów koncentratu miedziowego za pomocą octanu amonowego o stężeniu 40% wag. oraz w obecności nadtlenu wodoru. Temperatura ługowania 293K

Ilość dodanego 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Volume of added 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Zawartość metali w roztworze Content of metals in the leachate		Zawartość metali w osadzie Content of metals in the deposit		Bilans metali w próbce Content of metals in the original sample	
	Pb [g]	Cu [g]	Pb [g]	Cu [g]	Pb [g]	Cu [g]
[cm <sup>3</sup> ]						
0,0	0,033	0,154	0,121	2,900	0,154	3,054
0,3	0,038	0,314	0,123	2,701	0,161	3,015
0,6	0,038	0,376	0,117	2,585	0,155	2,961
1,0	0,041	0,383	0,113	2,509	0,154	2,892
1,5	0,049	0,394	0,105	2,580	0,154	2,974
2,0	0,044	0,452	0,110	2,501	0,154	2,953
3,0	0,071	0,499	0,083	2,519	0,154	3,018

#### 4. Podsumowanie

Prezentowana praca ma charakter poznawczy. Wykonane badania ługowania z koncentratu miedziowego ponadnormatywnych zawartości ołowiu za pomocą octanu amonowego pozwala stwierdzić, że w przyjętych warunkach doświadczeń występuje obniżenie zawartości ołowiu odpowiednio do 1,3% dla 10% octanu (tabl. 1) i do 1,2% dla 40% octanu (tabl. 2). Dodatek nadtlenu wodoru o stężeniu 30% w ilości 3,0 cm<sup>3</sup> powoduje dalsze obniżenie zawartości ołowiu w koncentracie — odpowiednio do ok. 1,2% w przypadku 10% octanu (tabl. 1) i do ok. 0,8% Pb dla 40% octanu (tabl. 2). Należy podkreślić, że wprowadzenie chemicznego ługowania do procesu przeróbki rud miedzi może przyczynić się do ograniczenia ilości ołowiu w koncentracie miedziowym, który jest kierowany do procesu hutniczego.

W procesie obróbki chemicznej koncentratu miedzi powstają roztwory odpadowe (potrawienne), zawierające m. in. wyługowany ołów oraz miedź. Zawartości tych metali są na tyle duże, że przekraczają dopuszczalne wartości przewidywane normą w Polsce i nie mogą być odprowadzane ani do wód, ani do ziemi. Z uwagi na dużą objętość tych ścieków i przewidywane stężenia jonów metali, m.in. miedzi i ołowiu, opracowano warunki ich odzysku. Mogą to być metody chemicznego strącania z wykorzystaniem

The results clearly show that leachates obtained with hydrogen peroxide as an oxidant will contain higher amounts of not only lead, but copper as well, and that is why it is necessary to develop a technology that would recover copper and remove lead from these solutions. Thus regenerated solutions can be reused for leaching subsequent batches of the concentrate.

Table 2

Results of chemical analyses of products obtained by leaching 10 grams of copper concentrate with a 40 percent (by weight) ammonium acetate solution in the presence of hydrogen peroxide at 293K

#### 4. Summary

Presented work has a cognitive character. The studies of leaching of copper concentrate containing about 1.6 percent lead with ammonium acetate solutions show that under the conditions of these experiments, without using the oxidant, the lead content lowered to 1.3 percent in a 10 percent acetate solution (Tab. 1) and to 1.2 percent in a 40 percent acetate solution (Tab. 2). The addition of 3.0 cm<sup>3</sup> of hydrogen peroxide solution reduces the lead content in the concentrate to 1.2 percent (Table 1) and to about 0.8 percent (Table 2) for 10 and 40 percent ammonium acetate solutions, respectively. It needs to be underlined that chemical leaching in the process of recovery of Cu ores can lead to decrease of quantity of Pb in copper concentrate, which is then guided to the metallurgical process.

In the proposed chemical treatment of copper concentrate, waste solutions (leachates) are produced which contain, among other components, lead and copper leached during the process. These solutions cannot be directed to the sewage system due to their very high lead and copper content, and very high concentrations of ammonium acetate. That is the reason why the authors have devised a method of recovering copper and lead ions from the leachate solution so as to remove this spent solution and establish a closed cycle [7, 12].

specyficznych reagentów (do tej pory nie stosowane w technologii), jak również metody elektrochemiczne [7, 12].

Nadrzędnym celem naszych badań stało się także opracowanie technologii regeneracji octanu amonu stosowanego do ługowania ołowiu z koncentratu miedziowego. W związku z powyższymi uwagami prace dotyczące poruszanych zagadnień są w dalszym ciągu kontynuowane.

Praca jest finansowana ze środków KBN w ramach grantu 9T12A 01717

Praca zostanie wygłoszona na Międzynarodowej Konferencji „New Trends in Mineral Processing IV” w Ostrawie w czerwcu 2001 roku.

The subject of our further study is to optimise the conditions for leachate regeneration by chemical precipitation of the metal ions with specific reagents not employed so far in the technology, or the use of electrochemical methods.

Developing technology of regeneration ammonium acetate used for leaching Pb from copper concentrate was the main purpose of our studies. Because of discussed problems, researches connected with those aspects are continued.

Acknowledgements: This work was performed under KBN grant No. 9T 12 A 01717

The work will be presented on International Conference “New Trends in Mineral Processing IV” in June 2001, Ostrava.

## 5. Literatura — References

1. Bortel R., Kubacz N., Grzebieluch Z.: *Problemy związane z występowaniem ołowiu w krajowych rudach miedzi. Zeszyty Naukowe AGH, nr 1149, Górnictwo, nr 132, ss. 45–47, 1987.*
2. Kijewski P.: *Galena — źródło ołowiu czy zanieczyszczenie złoża miedzi z obszaru LGOM. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 20, ss. 89–96, 1988.*
3. Duda L. L., Bartecki A.: *Dissolution of Cu<sub>2</sub>S in Aqueous EDTA Solutions Containing Oxygen. Hydrometallurgy, vol. 8, pp. 341–354, 1982.*
4. Chaplygina A. G., Askarov M. A., Mutalova M. A.: *Izucenie obessvincovania mednovo koncentrata. Cvetnye Metally, nr 10, ss. 102–103, 1990.*
5. *Opracowanie technologii obniżenia zawartości ołowiu w koncentracie miedzi kombinowanymi metodami chemiczno – przeróbczymi. Praca badawcza wykonana pod kierunkiem S. Sanak-Rydlewskiej w ZPK, OŚ i UO AGH, etap I, Kraków 1995; Ibid. Kraków 1996.*
6. Sanak-Rydlewska 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.*
7. Bieszczad T., Sanak-Rydlewska S.: *Wstępne badania nad wykorzystaniem elektrolizy do usuwania ołowiu i miedzi z roztworów potrąbiennych. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Górnictwo, z. 238 nr kol. 1399, ss. 65–75, 1998.*
8. Sanak-Rydlewska S., Bieszczad T.: *Preliminary Studies of the Kinetics of Dissolution of Copper Concentrate in Ammonium Acetate, 5 th International Conference on Environment and Mineral Processing, pp. 847–854, 22 – 24. 06. 2000, Ostrava, Czech Republic.*
9. Sanak-Rydlewska S., Bieszczad T., Małysa E., Konopka E.: *Wpływ niektórych czynników na proces ługowania ołowiu z koncentratu miedziowego. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Górnictwo, z. 245. nr kol. 1479, ss. 159–164, 2000.*
10. Sanak-Rydlewska S., Małysa E., Spalińska B., Ociepa Z., Konopka E., Kamiński S.: *Obniżenie zawartości ołowiu w koncentracie miedzi. Rudy i Metale Nieżelazne. R. 45, nr 8, ss. 430–435, 2000.*
11. Sanak-Rydlewska S., Ociepa Z.: *A Flotational – Chemical Method of Reducing Lead Content in Copper Concentrate. Gospodarka Surowcami Mineralnymi PAN, t. 16, nr 4, pp. 67–74. 2000r.*
12. Bieszczad T., Sanak-Rydlewska S.: *Zastosowanie elektrolizy do usuwania jonów metali z roztworów octanu amonowego. „Recyklace Odpadu IV”, ss. 99–109, 27. 10. 2000r. Ostrava-Poruba, Czech Republic.*
13. Charewicz W., Chmielewski T., Walkowiak W.: *Ołów w procesie technologicznym KGHM Polska Miedź S. A., IV Seminarium Hydrometalurgia ołowiu, Lubin, ss. 6 – 23, 10. 06. 1999.*