

Određivanje optimalnih uslova luženja olovo-sulfata rastvorom natrijum-hlorida

Vesna T. Conić, Branka D. Pešovski, Vladimir B. Cvetkovski, Zdenka S. Stanojević Šimšić, Suzana S. Dragulović, Danijela B. Simonović, Silvana B. Dimitrijević

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Bor, Srbija

Izvod

Preradom bio-hidro metalurškim postupcima luženja polimetalnih sulfidnih koncentrata sastava Cu-Zn-Pb-Ag-Au, pored obrazovanja lako rastvornih sulfata cinka i bakra, nagrađuje se i olovo(II)-sulfat kao nerastvorni talog. Predmet ovoga rada je određivanje optimalnih parametara procesa luženja olova iz teško-rastvornog taloga olovo(II)-sulfata. Da bi se olovo kvantitativno izlužilo pripremljeni su rastvori natrijum-hlorida različitih koncentracija. Za određivanje parametara rastvaranja $PbSO_4$ pomoću rastvora NaCl na ostatku od bioluženja, pripremljen je sintetički olovo-sulfat. Pokazano je da se 100% izluženje Pb može postići pri koncentraciji NaCl od 250 g/l, u trajanju od 20 min na temperaturi 353 K i odnosu čvrsto:tečno = 1:20. Na osnovu eksperimentalno dobijenih podataka, primenom Arenijusove jednačine za proces luženja Pb iz $PbSO_4$ dobijena je vrednost energije aktivacije, E_a , od 13 kJ/mol.

Ključne reči: biohidrometalurgija, kompleksni koncentracije, obojeni metali, plemeniti metali, olovo(II)-sulfat.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Bio-hidrometalurški tretman kompleksnih, nisko-metalbilansnih koncentrata obojenih metala zauzima bitno mesto u savremenim istraživanjima mogućnosti dobijanja korisnih komponenti iz ovakvih sirovina. Očigledno je da je bogatih ruda (obojenih i plemenitih metala) i njihovih koncentrata sve manje, što uslovljava potrebu za razvojem novih tehnologija, koje bi s obzirom na raspoložive sirovine i kapacitete, zadovoljile tehnološki, ekonomski i ekološki sve složenije zahteve. Hemijske analize ovakvih sirovina u borskom delu Basena ukazuju na najčešće prisustvo Cu, Pb, Zn, Ag i Au. Postojeća pirometalurška tehnologija za proizvodnju bakra tehnološki ne zadovoljava preradu kompleksnih sirovina sa prosečnom količinom bakra od 2% u koncentratu. Eksperimentalna istraživanja bio-hidrometalurškog postupka prerade kompleksnih sulfidnih koncentrata, vršena su radi definisanja optimalnih uslova procesa s ciljem maksimalnih iskorišćenja prisutnih korisnih komponenti u opitnom laboratorijskom postrojenju za bio-hidrometaluršku proizvodnju bakra Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru [1]. Kombinacija bio i hidrometalurških procesa vodi ka cilju određivanja optimalnih parametara procesa luženja olova iz teško-rastvornog taloga olovo(II)-sulfata [2–4].

Polimetalni sulfidni koncentracije majdanpečkog revira Basena RTB Bor sadrže 5–14% Pb, 8–27% Zn, 2–4% Cu. Njihovom preradom po postojećoj pirometalurškoj

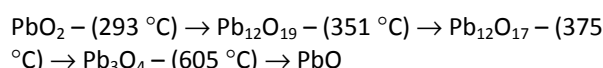
STRUČNI RAD

UDK 669.053.4:669.2/8

Hem. Ind. 67 (3) 485–494 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120503096C

tehnologiji Topionice bakra u Boru, ne bi se moglo izbeći formiranje njihovih oksida pa tako i gubitak ovih metala. Radi uvida u temperature formiranja karakterističnih oksida cinka i olova, navedeni su osnovni hemijski postupci koji uključuju topljenje cinka u grafitnoj posudi, pri čemu cink isparava na temperaturi iznad 907 °C. Cinkove pare odmah reaguju sa kiseonikom iz vazduha pri čemu nastaje ZnO. Proizvod se sastoji od aglomerata čestica cink-oksida, čija je prosečna veličina 0,1 do nekoliko mikrometara. PbO se može proizvesti zagrevanjem metalnog olova na vazduhu na temperaturi približno 600 °C. To je takođe krajnja temperatura dobijanja svih oksida olova:



U postojećoj tehnološkoj liniji Topionice bakra u Boru polimetalni sulfidni koncentracije ubacivali bi se u proces zajedno sa koncentratom bakra. U procesu prženja izdvajaju se cinkove pare zajedno sa SO_2 gasom pri čemu je ukupna temperatura izlaznog gasa 680–700 °C. Ostatak cinka zaostaje u pržencu koji se dalje upućuje u plamenu peć na topljenje. U procesu topljenja najveći deo cinka u obliku ZnO gubi se kroz gasnu fazu u sistemu otprašivanja kao fina bela cinkova prašina. Deo cinka se takođe gubi kroz fajalitnu šljaku nakon procesa topljenja i zaostaje u bakrencu kao sulfid. Temperature gasova na izlazu iz plamene peći su 1250–1300 °C, a temperatura kovertorskih gasova je 1250 °C.

U procesu prženja deo olova se gubi kao olovo-oksid, a jedan deo zaostaje u pržencu koji se upućuje u plamenu peć na proces topljenja. Proces u konver-

Prepiska: V. Conić, Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar, p.pr. 152, 19210 Bor, Srbija.

E-pošta: vesna.conic@irmbor.co.rs

Rad primljen: 3. maj, 2012

Rad prihvaćen: 10. oktobar, 2012

torima je potpuno autogen, jer se egzotermnim reakcijama u prisustvu kiseonika razvija velika količina toplote. Zbog toga olovo postaje toliko tečljivo da može dovesti do curenja na čeonom delu konvertora, pri čemu stvara put za curenje bakra i predstavlja opasnost po ozid peći. Ako bi se polimetalni sulfidni koncentrat samostalno topili na postojećoj tehnološkoj liniji, ne bi se dobio očekivani sastav bakrenca. Prosečan sastav šarže koncentrata bakra koji obezbeđuje očekivani sastav bakrenca sadrži 21% Cu, 32–34% S i 28–30% Fe. Ova činjenica ukazuje na opravdanu primenu Pb-Zn sulfidnih koncentrata samo kao dodatka u šaržu za topljenje radi korekcije sastava šarže podesne za dalju preradu, a nikako kao samostalnog koncentrata.

Primena novog *Outokumpu Flash-Smelting* postupka zahteva tačno definisanu šaržu ulaznog koncentrata jer u toku procesa topljenja ne postoji mogućnost selektivnog odvajanja Zn i Pb. Iste smetnje za iskorišćenje Zn i Pb postoje i u postojećoj tehnologiji.

Hidrometalurškim tretmanom navedenih koncentrata sumporno-kiselim lužnim rastvorima, nakon filtriranja matičnog luga, olovo zaostaje kao teško rastvorini talog olovo(II)-sulfata [5,6]. Njegove deponije, s obzirom na otežanu mogućnost dalje prerade PbSO₄ po postojećim tehnologijama bile bi gotovo neizbežne.

Istraživanja su pokazala da se 45% Pb može izlužiti rastvorom MgCl₂, dok se 95% Pb može izlužiti rastvorom CaCl₂ [7]. Serije eksperimenata rađene na luženju olova iz olovo(II)-sulfata rastvorima CaCl₂ i MgCl₂ pokazuju da se olovo može uspešno lužiti hloridnim rastvorima [8]. Za izluženje olova pored rastvora CaCl₂ i MgCl₂ korišćeni su i rastvori NaCl. Eksperimenti su ukazali na optimalne parametre za dobijanje olova i srebra iz ostatka luženja Pb-Ag koncentrata upotrebom različitih koncentracija rastvora natrijum-hlorida [9].

Cilj ovog rada je ispitivanje uticaja koncentracije rastvora natrijum-hlorida, odnosa čvrsto:tečno, vremena, temperature rastvora i koncentracije Cl⁻ na odvijanje procesa luženja PbSO₄, radi utvrđivanja optimalnih parametara procesa. Iz tog razloga određeni su kinetički parametri stepena luženja olova iz olovo(II)-sulfata.

EKSPERIMENTALNI DEO

Istraživanja su rađena na sintetičkim uzorcima olovo(II)-sulfata proizvođača Carlo Erba Reagents je p.a. kvaliteta, sadržaj PbSO₄ ≥ 99,0%, hloridi (Cl) ≤ 20 ppm, kalijum (K) ≤ 500 ppm, natrijum (Na) ≤ 0.1%, nerastvoran u amonijum acetatu ≤ 500 ppm.

Upotreba koncentrovanih kiselina ili amonijačnih soli se izbegava zbog izrazite toksičnosti i opasnosti po zdravlje i radnu okolinu [10,11]. Za utvrđivanje optimalnih parametara na stepen izluženja olova rastvorom natrijum-hlorida, u radu su ispitani sledeći parametri procesa:

- koncentracija NaCl 100, 150, 200, 250 i 300 g/dm³, t = 15 min, T = 298 K, čvrsto:tečno = 1:20,
- odnos faza čvrsto:tečno 1:5, 1:10, 1:20, 1:30 i 1:40, koncentracija NaCl 250 g/dm³, t = 15 min, T = 298 K,
- vreme 10, 20, 30, 40 i 50 min, koncentracija NaCl 50–300 g/dm³, T = 298 K, čvrsto:tečno = 1:20,
- temperature 298, 313, 333, 353 i 373 K, koncentracija NaCl 50–300 g/dm³, t = 20 min, čvrsto:tečno = 1:20 i
- koncentracija Cl⁻, koncentracija NaCl 100–300 g/l, t = 10 min, T = 298 K, čvrsto:tečno = 1:20.

Analiza lužnog rastvora urađena je na atomskom absorpcionom spektrofotometru (AAS). Određivana je samo koncentracija Pb. Za izvođenje eksperimenta korišćena je Velp Scientifica magnetna mešalica, staklene čaše zapremine 500 ml, kao i termometar osetljivosti ±1 °C. Brzina magnetne mešalica bila je 180 obrt/min.

REZULTATI I DISKUSIJA

Uticaj koncentracije NaCl na stepen izluženja olova

Za istraživanje uticaja koncentracije NaCl na rastvaranje olova korišćen je rastvor NaCl koncentracije 100–300 g/dm³, pri konstantnim uslovima: odnos čvrsto:tečno = 1:20, vreme trajanja eksperimenta 15 min, temperatura 298 K. Dobijene vrednosti date su u tabeli 1.

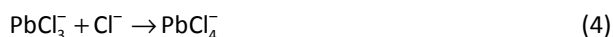
Tabela 1. Uticaj koncentracije NaCl na izluženje olova pri konstantnim uslovima: odnos čvrsto:tečno = 1:20, vreme trajanja eksperimenta 15 min, temperatura 298 K

Table 1. The effect of NaCl concentration on the leaching of lead for the solid:liquid ratio = 1:20, processing time 15 min, temperature 298 K

Uzorak	Koncentracija NaCl, g/dm ³	Izluženje Pb, %
1	100	22
2	150	45
3	200	55
4	250	58
5	300	95

Sa povećanjem koncentracije NaCl značajno se povećava rastvorljivost olova. Zbog toga, izabrana koncentracija NaCl treba da bude što je moguće veća. Međutim, preporučuje se da koncentracija ne bude veća od 350 g/dm³ NaCl jer iznad te vrednosti rastvor postaje zasićen [11]. U koncentrovanim hloridnim rastvorima Pb²⁺ formira niz kompleksnih jedinjenja koja teže da ograniče rastvorljivost olova u sonim rastvorima prema sledećim reakcijama [8]:





Konstante ravnoteže za vodene rastvore olovo(II)-hloridnih kompleksa na 298 K su za reakcije od (1) do (4): $K_1 = 12,59$; $K_2 = 14,45$; $K_3 = 0,398$; $K_4 = 8,92 \cdot 10^{-2}$ [12].

Na slici 1 prikazano je učešće svih oblika kompleksnih jona olovo(II)-hlorida u vodenim rastvorima na temperaturi 298 K u funkciji ukupne koncentracije Cl^- u rastvoru.

Neki autori ističu da rastvori koji imaju visoku koncentraciju hlorida pri čemu se PbCl_2 prevodi u komplekse PbCl_3^- , a zatim u PbCl_4^{2-} prema reakcijama (3) i (4), imaju veću rastvorljivost ovih kompleksa u odnosu na PbCl_2 . To dovodi do povećanja koncentracije Pb^{2+} jona u rastvoru [13–15].

Uticaj odnosa faza čvrsto:tečno na stepen izluženja olova

Za određivanje uticaja odnosa faza na rastvaranje olova, odnos čvrsto:tečno je variran od 1:5 do 1:40, za koncentraciju NaCl od 250 g/dm³, na temperaturu 298 K i vremenu 15 min. Eksperimentalni rezultati dati su u tabeli 2.

Kao što se vidi iz table 2, izdvajanje olova se smanjuje sa povećanjem gustine pulpe. Najveći stepen izluženja olova dobijen je pri odnosu čvrsto:tečno = 1:40. Međutim, gustina ove pulpe je niska da bi ekonomski bila opravdana. Kada su korišćene veće gustine pulpe, rastvaranje olova se primetno smanjuje. Razlog ovog smanjenja je činjenica da je koncentracija NaCl oko ostataka čestica bila nedovoljna za izluženje olova u NaCl

rastvoru. Iz tog razloga usvojen je odnos čvrsto:tečno = 1:20.

Tabela 2. Uticaj odnosa faza na izluženje olova pri konstantnim uslovima: koncentracija 250 g/dm³ NaCl, temperatura 298 K i vreme 15 min

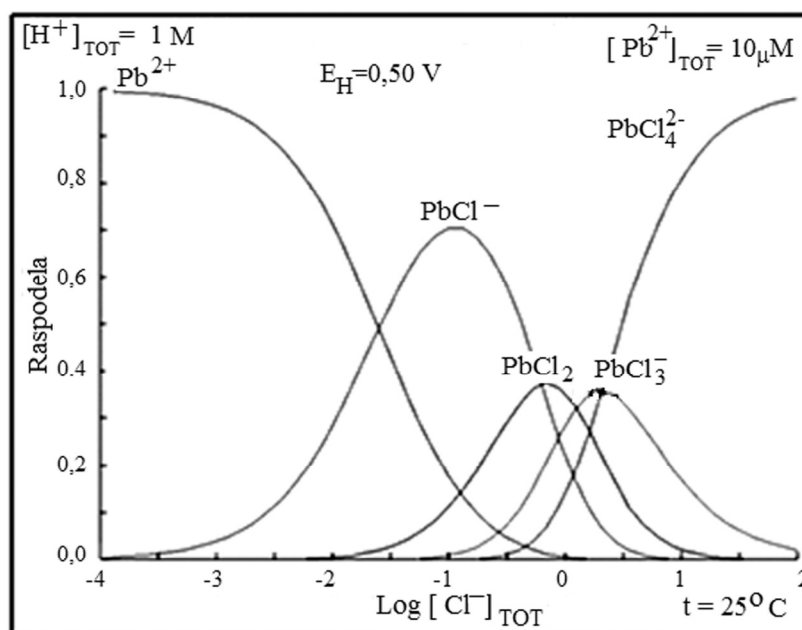
Table 2. The effect of phase ratio on the leaching of lead for the of NaCl concentration of 250 g/dm³, temperature 298 K and processing time 15 min

Uzorak	Odnos faza čvrsto:tečno	Izluženje Pb, %
1	1/5	30
2	1/10	53
3	1/20	89
4	1/30	92
5	1/40	95

Uticaj vremena na stepen izluženja olova

Za istraživanje uticaja vremena na izluženje olova eksperimenti su rađeni u trajanju 10, 20, 30, 40 i 50 min za koncentracije NaCl od 50 do 300 g/dm³ pri konstantnom odnosu čvrsto:tečno = 1:20 i na temperaturi 298 K.

Iz dobijenih rezultata (tabela 3) može se videti da je za vreme od 20 min stepen izluženja olova najveći za koncentracije NaCl 50–300 g/dm³. Iz tog razloga ovo vreme je primenjeno u daljim istraživanjima uticaja stepena izluženja olovo(II)-sulfata. Sa vremenima dužim od 20 min izluženje PbSO_4 se zaustavlja i u tom slučaju ono ostaje konstantno.



Slika 1. Raspodela kompleksnih jona olovo(II)-hlorida u vodenim rastvorima na $T = 298$ K u funkciji ukupne koncentracije Cl^- u rastvoru.

Figure 1. Distribution of lead(II) chloride complex ions in aqueous solutions at $T = 298$ K as a function of total concentration of Cl^- in solution.

Tabela 3. Uticaj vremena na izluženje olova (%) pri koncentraciji NaCl 50–300g/dm³, odnosu čvrsto:tečno = 1:20 i temperaturi od 298 K

Table 3. The effect of time on the leaching of lead (%) at concentrations of NaCl 50–300g/dm³, solid:liquid ratio = 1:20 and temperature 298 K

Vreme, min	c(NaCl) / g dm ⁻³				
	50	150	200	250	300
10	12,93	33,00	49,00	53,23	76,00
20	13,00	34,13	57,93	80,03	93,00
30	11,00	30,40	44,80	79,25	90,00
40	8,73	29,80	37,20	78,00	89,20
50	6,66	28,26	34,00	77,80	80,00

Uticaj temperature na stepen izluženja olova

Temperatura je jedan od najvažnijih faktora koji utiče na proces luženja. Za istraživanje uticaja temperature na stepen izluženja olova eksperimenti su rađeni na temperaturama 298, 313, 333, 353 i 373 K za koncentracije NaCl od 50 do 300 g/dm³, pri konstantnom odnosu čvrsto:tečno = 1:20 i vremenu od 20 min. Rezultati eksperimenata su dati u tabeli 4.

Uticaj koncentracije Cl⁻ na stepen izluženja olova

Stepen izluženja olova se značajno povećava sa povećanjem koncentracije hloridnih jona u rastvoru [16–19]. Radi maksimalnog izluženja olova, a da bi se povećala aktivnost Cl⁻, dodavano je po 10 ml hlorovodonične kiseline pri koncentracijama NaCl od 100–300 g/dm³, trajanju reakcije 10 min i temperaturi 298 K. Rezultati su dati u tabeli 6 i pokazuju da koncentracija HCl malo utiče na stepen izluženja olova.

Tabela 4. Procenat izluženja olova u zavisnosti od temperature pri koncentracijama NaCl 50–300g/dm³, odnosu čvrsto:tečno=1:20 i vremenu od 20 min

Table 4. The effect of temperature on the leaching of lead (%) at concentrations of NaCl 50–300 g/dm³, solid:liquid ratio = 1:20 and processing time 20 min

Temperatura, K	c(NaCl) / g dm ⁻³				
	50	150	200	250	300
298	9,05	45,00	55,00	80,03	93,00
313	10,17	50,00	60,00	83,79	95,00
333	13,47	66,07	69,05	87,75	97,00
353	14,40	68,74	72,30	100	100
373	17,07	79,14	80,00	100	100

Sa porastom temperature, stepen izluženja olova se povećava. Kako je u vremenskom periodu od 20 min, temperaturi od 353 K i koncentraciji NaCl 250 g/dm³ postignuto izluženje od 100%, duža vremena nisu ispitivana. Ispitivani su vremenski intervali od 10, 15 i 20 min, pri koncentraciji NaCl 250 g/dm³ na temperaturama 298, 313 i 333 K. Rezultati su prikazani u tabeli 5.

Tabela 5. Procenat izluženja olova u zavisnosti od vremena i temperature pri koncentraciji NaCl 250 g/dm³ i odnosu čvrsto:tečno = 1:20

Table 5. The effect of time and temperature on the leaching of lead (%) at concentration of NaCl 250 g/dm³ and solid:liquid ratio = 1:20

Temperatura, K	τ / min		
	10	15	20
298	53,23	58,00	80,03
313	59,34	72,20	83,79
333	67,37	78,12	87,75

Tabela 6. Uticaj dodavanja HCl na stepen izluženja Pb (%) pri koncentracijama NaCl 100–300 g/dm³, vremenu od 10 min i temperaturi 298 K

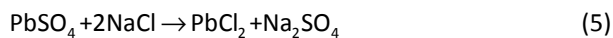
Table 6. The effect of HCl on the leaching of Pb (%) at concentrations of NaCl 100–300 g/dm³, processing time 10 min and temperature 298 K

c(NaCl) / g dm ⁻³	Bez dodatka HCl	Sa dodatkom HCl
100	22,00	25,00
150	45,00	48,00
200	55,00	60,00
250	58,00	62,00
300	95,00	100,00

Maksimalno izluženje olova od 100% dobijeno je pri koncentraciji NaCl od 250 g/dm³, temperaturi 353 K, odnosu čvrsto:tečno = 1:20 i vremenu 20 min.

Analiza kinetike procesa

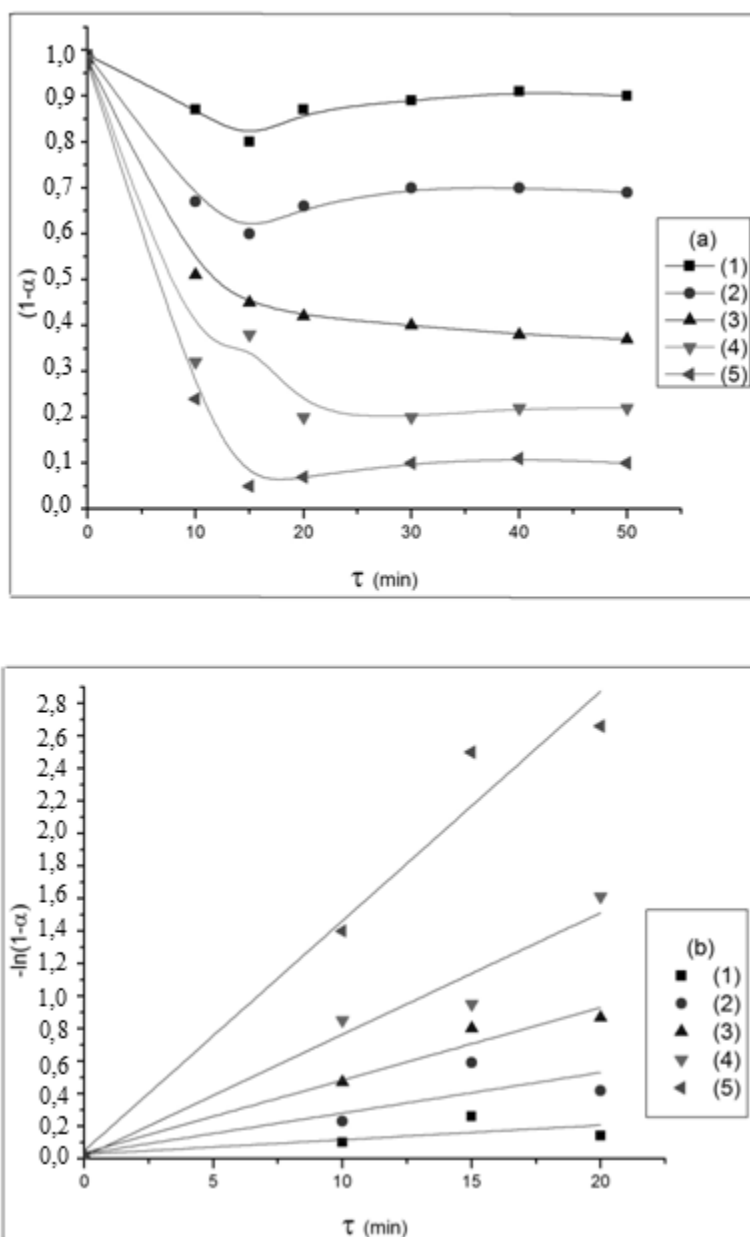
Smatra se da se luženje olovo(II)-sulfata rastvorom natrijum-hlorida odvija po sledećim reakcijama:



Ekperimenti su rađeni sa rastvorima natrijum-hlorida koncentracija, $c(\text{NaCl})$, od 50, 150, 200, 250 i 300 g/dm^3 , na temperaturama 298, 313 i 353 K i vremenima 10, 20, 30, 40 i 50 min. Eksperimentalni podaci dobijeni

rastvaranjem PbSO_4 sa različitim koncentracijama NaCl na 298 K prikazani su na slikama 2a i 2b.

Uočava se da se količina neizluženog PbSO_4 menja eksponencijalno sa vremenom (slika 2a). Uobičajeni kriterijum za primenu svake kinetičke jednačine u izračunavanju kinetičkih parametara procesa je njena linearizacija u odgovarajućem koordinatnom sistemu primenom eksperimentalnih rezultata $\alpha = f(\tau)$ [20]. Za proračun kinetičkih parametara korišćen je kinetički model Kazeev-Erofeev koji je pokazao najbolju linearizaciju od svih mogućih mehanizama reakcije:



Slika 2. Zavisnost stepena izluženja PbSO_4 , α , rastvorom NaCl na 298 K pri koncentracijama NaCl od 1) 50, 2) 150, 3) 200, 4) 250 i 5) 300 g/dm^3 ; a) $1-\alpha$ u zavisnosti od vremena, τ ; b) $-\ln(1-\alpha)$ u zavisnosti od vremena, τ .

Figure 2. The dependence of the degree of PbSO_4 leaching, α , by NaCl solution at 298 K versus concentrations of NaCl 1) 50, 2) 150, 3) 200, 4) 250 and 5) 300 g/dm^3 ; a) $1-\alpha$ versus time, τ ; b) $-\ln(1-\alpha)$ versus time, τ .

$$1 - \alpha = e^{-k\tau} \quad (7)$$

gde je k – koeficijent određen na osnovu eksperimentalnih podataka kao nagib linearizovanih pravih u odnosu na vreme τ (slika 2b).

Logaritmovanjem jednačine (7) dobija se:

$$-\ln(1 - \alpha) = k\tau \quad (8)$$

Eksperimentalni podaci prikazani na slici 2b pokazuju dobru linearizaciju na osnovu koje se može odrediti nagib linearizovanih eksponencijalnih krivih linija promene neizluženog PbSO_4 sa vremenom. Isti postupak je primenjen i na krive zavisnosti stepena izluženja PbSO_4 rastvorom NaCl na temperaturama 313 i 353 K. Količina izluženog olova proporcionalna je vremenu luženja, dok porast koncentracije NaCl u rastvoru intenzivno utiče na brže luženje PbSO_4 , što se takođe može videti sa slike 2. Zavisnost konstante brzine rastvorljivosti olovo(II)-sulfata od koncentracije rastvora natrijum-hlorida za ispitivane temperature 293, 313 i 353 K prikazana je na slici 3.

Na osnovu linearne zavisnosti konstante brzine reakcije od koncentracije rastvora NaCl u rasponu koncentracija 50–250 g/dm^3 može se zaključiti da je proces luženja PbSO_4 reakcija prvog reda [9]. Uticaj temperature na proces luženja PbSO_4 prikazan je na slikama 4a i 4b.

Eksperimenti su rađeni na temperaturama 298, 313 i 353 K pri konstantnoj koncentraciji rastvora NaCl od 250 g/dm^3 i vremenu trajanja 10, 15 i 20 min. Sa slike

se može uočiti da se konstanta brzine rastvorljivosti PbSO_4 menja direktno proporcionalno sa promenom temperature. Konstante brzine rastvorljivosti olovo(II)-sulfata na ispitivanim temperaturama za koncentracije rastvora NaCl od 250 g/dm^3 mogu se izračunati iz Arenijusovog zakona [20]:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (9)$$

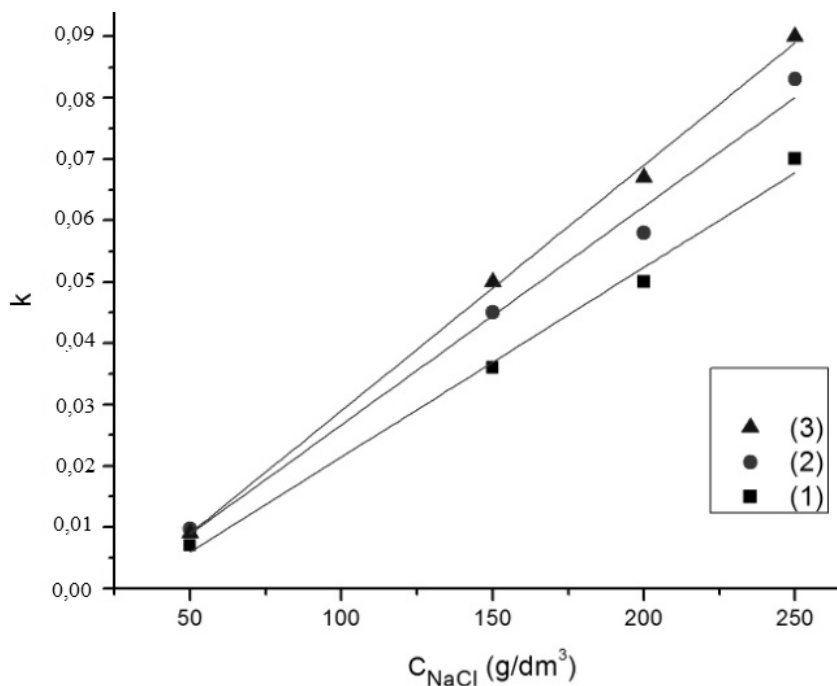
odnosno,

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (10)$$

Na osnovu dobijenih vrednosti za konstante brzine reakcija na datim temperaturama konstruisan je dijagram (slika 5) za temperaturni interval 298–353 K.

Energija aktivacije se može grafički odrediti iz nagiba prave zavisnosti $\log k$ od $1000/T$. Određena vrednost energije aktivacije E_a približno iznosi 13 kJ/mol. Korišćenjem kinetičke jednačine Kazeev–Erofeeva za izračunavanje kinetičkih parametara, može se zaključiti da je reakcija luženja olovo(II)-sulfata natrijum-hloridom difuziono kontrolisana, pri čemu je dominantni proces difuzija natrijum-hlorida iz ukupne zapremine rastvora sa energijom aktivacije 13 kJ/mol, što je u skladu sa literaturnim podatkom.

Složenost sastava polimetalčnih sulfidnih koncentrata otežava njihovu preradu primenom isključivo piro-metalurškog postupka, kako je već naznačeno u uvodnom delu rada. Prerada ovakvih geoloških sirovina i koncentrata zahteva integralni pristup radi iskorišćenja svih korisnih komponenti. Koncentrati sa povišenim

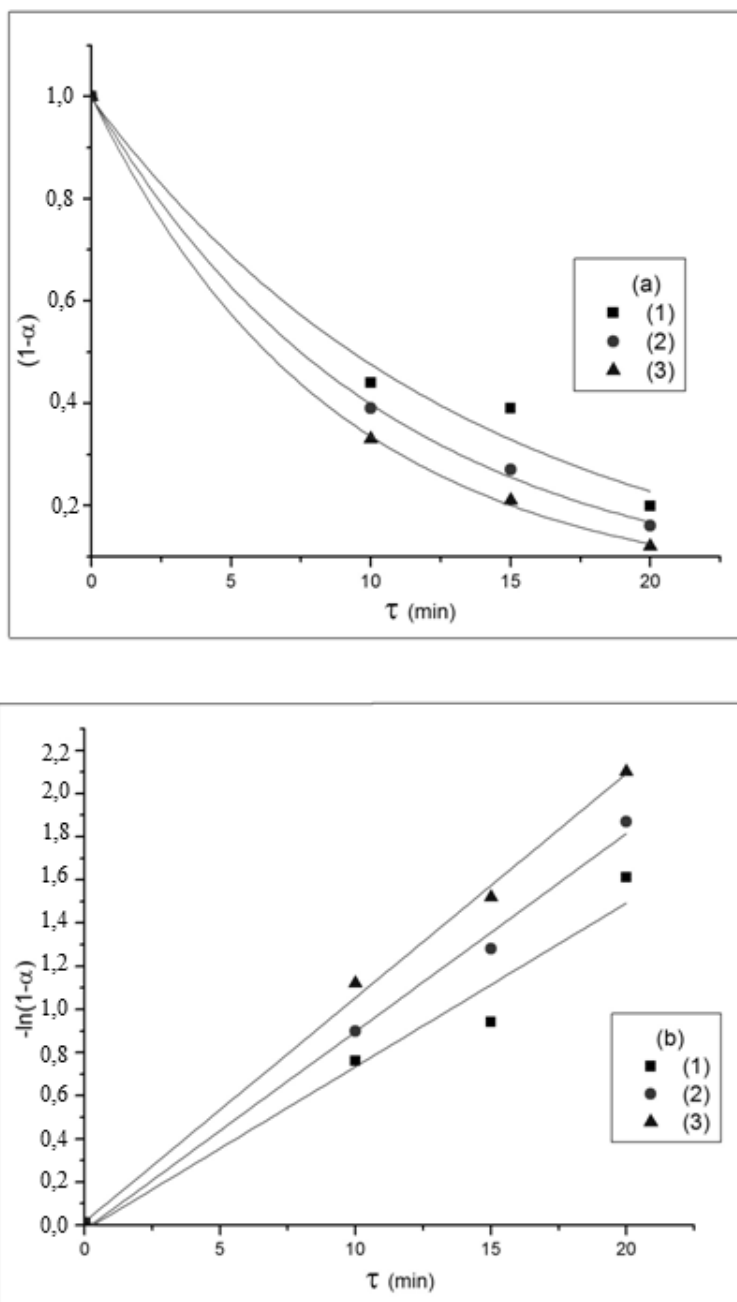
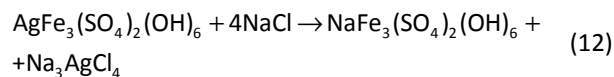
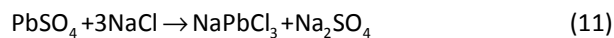


Slika 3. Zavisnost konstanti brzine reakcije luženja PbSO_4 , k , od koncentracije NaCl na temperaturama 1) 298, 2) 313 i 3) 333 K. Figure 3. The dependence of reaction rate constants of PbSO_4 leaching, k , versus NaCl concentration at temperatures 1) 298, 2) 313 and 3) 333 K.

sadržajem olova i cinka često sadrže plemenite metale, naročito srebro kao prateći element. Priložena tehnološka šema (slika 6) jedan je od mogućih postupaka za dobijanje pomenutih metala kombinovanim bio-hidro-metalurškim postupkom, zatim solventnom ekstrakcijom i elektrolizom [21].

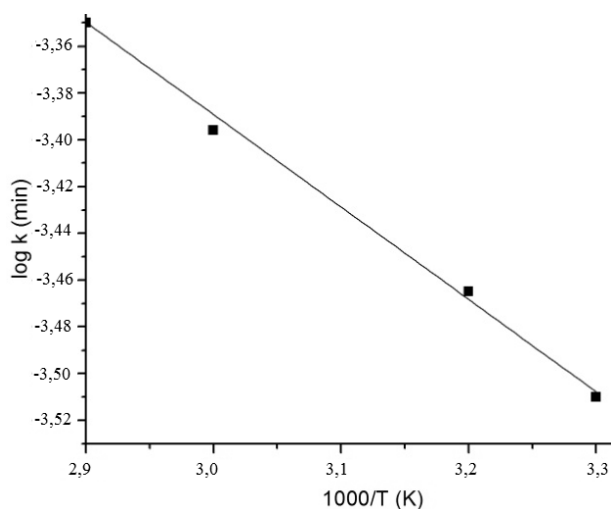
Proces dobijanja olova i srebra iz nerastvornog bio-lužnog ostatka ostvaruje se izluženjem olova koncentrovanim rastvorom natrijum-hlorida, pri čemu dolazi do luženja i srebra. Srebro se dobija iz rastvora reduk-

cijom, na primer olovnim prahom, proizvodeći cementni metal koji se prečišćava s ciljem dobijanja komercijalnih poluga srebra. Hemijske reakcije koje se odvijaju pri luženju olova i srebra su sledeće:



Slika 4. Zavisnost stepena izluženja, α , PbSO_4 rastvorom NaCl pri koncentraciji NaCl od 250 g/dm^3 od vremena na temperaturama 1) 298, 2) 313 i 3) 333 K; a) $1-\alpha$ u zavisnosti od vremena; b) $-\ln(1-\alpha)$ u zavisnosti od vremena.

Figure 4. The dependence of PbSO_4 leaching degree by NaCl solution ($c(\text{NaCl}) = 250 \text{ g/dm}^3$) on time at temperatures 1) 298, 2) 313 and 3) 333 K; a) $1-\alpha$ versus time; b) $-\ln(1-\alpha)$ versus time.



Slika 5. Zavisnost logaritma konstante brzine reakcije luženja $PbSO_4$, k , od temperature.

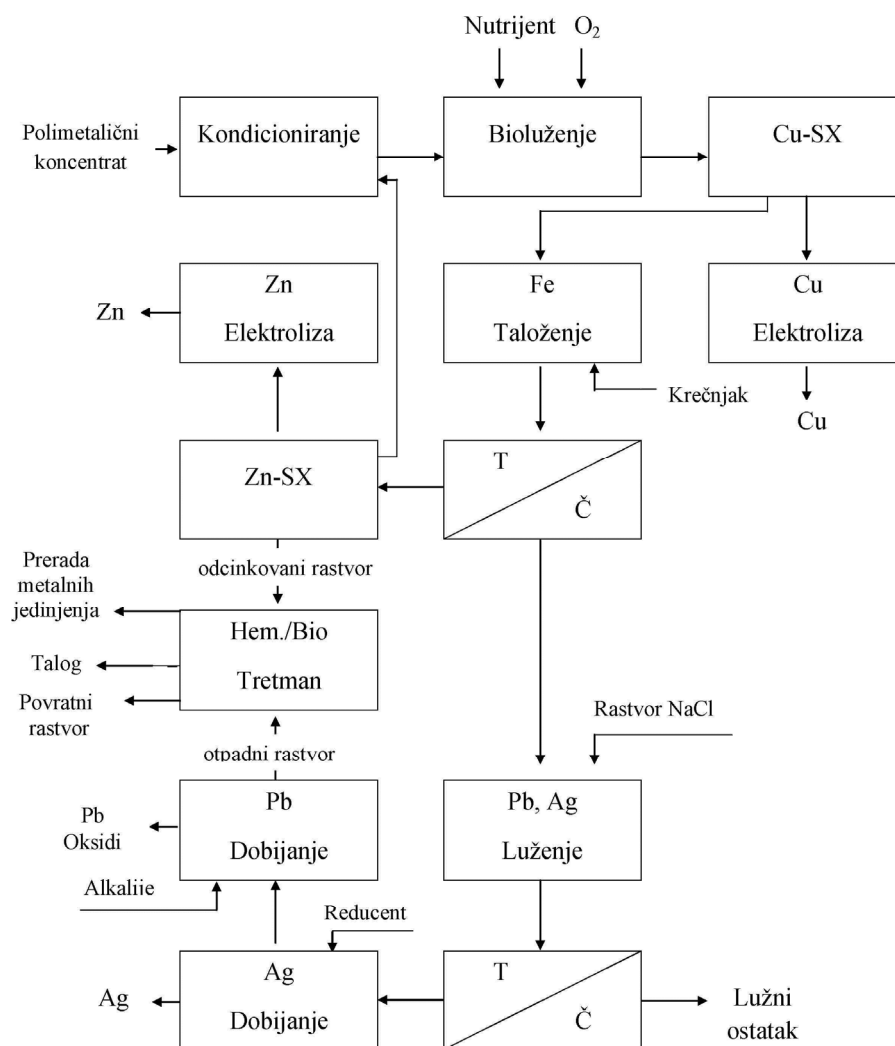
Figure 5. Temperature dependence of the logarithm of the rate $PbSO_4$ leaching constant, k .

Olovo se iz rastvora taloži alkalijama NaOH ili sa Na_2CO_3 , pri čemu se proizvodi rafinirani olovo-oksidi ili koncentrat olovo-karbonata, komercijalnih kvaliteta pogodnih za dalju preradu u primarnim ili sekundarnim topionicama bez formiranja otpadnih šljaka [22].

Prednosti ovakvog postupka izluženja olova, zatim precipitacija alkalijama do olovo oksida ili karbonata je u dobijanju olovo-oksida komercijalnog kvaliteta i u niskotemperaturnom postupku topljenja s ciljem proizvodnje olova visoke čistoće.

Prednost dobijanja srebra luženjem rastvorom natrijum-hlorida, a zatim precipitacijom srebra pomoću olovnog praha je očigledna uzimajući u obzir alternativne postupke rastvaranja srebra i zlata cijanidnim rastvorima.

Prerodom olovnih koncentrata hidrometalurškim postupcima izbegao bi se tretman otpadnih gasova kod pirometalurških postupaka. Iz ovih razloga istražuje se preradu olovnih koncentrata hidrometalurškim postupcima, kao na primer:



Slika 6. Tehnološka šema prerade polimetalnog sulfidnog koncentrata.

Figure 6. Technological scheme of processing of polymetallic sulphide concentrate.

– autoklavno-redukциони postupak na 523–623 K, pri korišćenju rastvora NaOH, uz uduvavanje vodonika kao reducenta,

– luženje koncentrata u hloridnim rastvorima železa ($75 \text{ g/dm}^3 \text{ FeCl}_3$), natrijuma ($250 \text{ g/dm}^3 \text{ NaCl}$), a zatim se iz dobijenog PbCl_2 elektrolizom sa DSA anodama dobija metalno olovo,

– luženje koncentrata olova u rastvoru azotne kiseline, sa elektrolizom rastvora PbNO_3 i dobijanjem olova i

– luženje koncentrata olova vodom pri veoma visokom pritisku (25–30 MPa) [23].

ZAKLJUČAK

Osnovni cilj primene bioprocasa sa odgovarajućim hidrometalurškim procesima je istraživanje i razvoj integralnog biohidrometalurškog procesa radi efikasnije ekstrakcije metala iz polimetaličnih sulfidnih mineralnih resursa. S obzirom na raznolikost i kompleksnost ovih mineralnih sirovina, razmatraće se mogućnost prerade kolektivnog koncentrata Cu-Zn-Pb-Ag-Au sa ciljem da se odrede najpovoljniji uslovi bioprocasa. Prednost biotehnologije se ogleda u proizvodnji cinka, bakra, olova i plemenitih metala sadržanih u kompleksnim koncentratima, čiji bi tretman bio alternativa pirometalurškim procesima. Kako olovo-sulfat ostaje nerastvoran u biolužnom ostatku, luženjem olova u NaCl, alkalnom precipitacijom u olovo-karbonat i niskotemperaturnim postupkom topljenja proizvodi se olovo visoke čistoće. S ciljem određivanja parametara kvantitativnog izluženja olova, u radu su prikazani parametri luženja sintetičkog PbSO_4 pomoću NaCl. Pokazano je da se 100% izluženje Pb može postići pri koncentraciji NaCl od 250 g/dm^3 , vremenu 20 min, temperaturi 353 K i odnosu čvrsto:tečno = 1:20. Primenom Arenijusove jednačine dobijena je vrednost energije aktivacije $E_a = 13 \text{ kJ/mol}$ na osnovu koje se može zaključiti da se proces odvija u difuzionoj zoni.

Naša dalja istraživanja biće usmerena na hidrometalurški tretman zaostalog taloga PbSO_4 nakon luženja kompleksnih sulfidnih koncentrata, a da bi se potvrdili rezultati prikazani u ovom radu, i njihove opravdane primene u praksi.

Zahvalnica

Autori ovog rada zahvalni su Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije na finansijskoj podršci za rad na Projektu br. TR 34004, pod nazivom „Razvoj ekoloških i energetski efikasnijih tehnologija za proizvodnju obojenih i plemenitih metala kombinacijom bioluženja, solventne ekstrakcije i elektrolitičke rafinacije“ za 2012. godinu.

LITERATURA

- [1] V. Conić, V. Cvetkovski, M. Vuković, Opitno laboratorijsko postrojenje za bio-hidrometaluršku proizvodnju bakra, *Hem. Ind.* **63** (2009) 51–57.
- [2] *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co., Boca Raton, FL, 53rd ed., 1972.
- [3] Z. Youcai, R. Stanforth, Extraction of zinc from zinc ferrites by fusion with caustic soda, *Min. Eng.* **13** (2000) 1417–1421.
- [4] Z. Youcai, R.S. Tanforth, Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn–Pb ores, *Hydrometall.* **56** (2000) 237–249.
- [5] M. Kalashnikova, Hydrometallurgical treatment of substandard Pb-Zn, *Sohn International Symposium, TMS*, 2006, pp. 573–578.
- [6] D. Stanojević, M. Todorović, Luženje olova i srebra iz proizvodnje elektrolitnog cinka, *XXIX Oktobarsko save-tovanje*, Bor, 1997, str. 831–836.
- [7] D. Sinadinović, Ž. Kamberović, A. Šutić, Leaching kinetics of lead from lead (II) sulphate, *Hydrometallurgy* **47** (1997) 137–147.
- [8] A.A. Geidarov, M.M. Akhmedov, Kinetics of leaching of lead sulfate in sodium chloride solutions, *Russian Metallurgy (Metally)* **6** (2009) 469–472.
- [9] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1982.
- [10] N. Radošević, *Priručnik za hemičare i tehnologe*, Tehnička knjiga, Beograd, 1962.
- [11] C. Ward, A. Douglas, A. Thomas, *Remediation of Firing Range Impact Berms*, CRC Press. Taylor and Francis, Boca-Raton, FL, 2000.
- [12] B.V. Njekrasov, *Opšta hemija*, 6. izdanje, Naučna knjiga, Beograd, 1976.
- [13] G.S. Edwin, *Inorganic Reactions and Structure*, New York, 1995.
- [14] R. Raghavan, Innovative processing technique to produce zinc concentrate from zinc leach residue with simultaneous recovery of lead and silver, *Hydrometallurgy* **48** (1998) 225–237.
- [15] C. Nunez, Recovery of copper, silver and zinc from Huelva (Spain) copper smelter flue dust by a chloride leach process, *Hydrometallurgy* **14** (1985) 93–103.
- [16] P. Abdollahi, Lead recovery from Iranian zinc plant residue, *XXIII Int. Min. Process., Congress (IMPC)*, Istanbul, 2006, pp. 1515–1520.
- [17] D. Sinadinovic, Leaching kinetics of lead from lead (II) sulphate in aqueous calcium chloride and magnesium chloride solutions, *Hydrometallurgy* **47** (1997) 137–147.
- [18] H.R. Lawson, The solubility of aqueous lead chloride solutions, *Hydrometallurgy* **19** (1987) 199–208.
- [19] M. Antić, N. Colović, *Kinetika heterogenih hemijskih reakcija*, Niš, 1983.
- [20] C. Frias, A. Ibanez, F. Sanchez, S. Sanguilinda, T. Reunidas, *Biotechnology for metal bearing materials (BioMinE)*, Priority 3.4, EU Project, Contract Number: NMP2-CT-2005-500329-1, BioMinE DIV8B – Part 2, Zn and Zn polymetallics. Report on piloting operation and, pre-

- feasibility study (Part 2), Actual Submission, Nov. 2005–Oct. 2008.
- [21] A. Aydin, Recovery of Zinc and Lead from Cinkur Leach Residues by using Hydrometallurgical Techniques, Thesis submitted to the Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Turkey, August, 2007.
- [22] B. Nikolić, M. Sokić, Ž. Kamberović, Razvoj savremenih postupaka dobijanja olova, *Metalurgija – Journal of Metallurgy* **10** (2004) 385–394.

SUMMARY

LEAD SULPHATE LEACHING BY SODIUM CHLORIDE SOLUTION

Vesna T. Conić, Branka D. Pešovski, Vladimir B. Cvetkovski, Zdenka S. Stanojević-Šimšić, Suzana S. Dragulović, Danijela B. Simonović, Silvana B. Dimitrijević

Mining and Metallurgy Institute Bor, Bor, Serbia

(Professional paper)

Bioleaching treatment of complex multi-metallic Cu-Zn-Pb-Ag-Au mineral concentrates leads to the formation, besides easily soluble zinc and copper sulphates, of hardly soluble lead (II) sulfate (PbSO_4) sludge. To determine the leaching parameters of PbSO_4 with NaCl in the bioleaching residue, lead sulphate solution was synthetically prepared. The effect of process parameters, namely NaCl concentration, solid:liquid phase ratio, processing time, temperature and Cl^- was examined. It was found that 100% Pb by leaching can be achieved with NaCl concentration of 250 g/dm^3 , time 20 min, temperature 353 K and solid:liquid phase ratio = 1:20.

Keywords: Biohydrometallurgy • Complex concentrates • Non-ferrous metals • Precious metals • Lead(II)- sulfate