

Über die chemische Auflösung von sulfidischen Schwermetallmineralen – ein Beitrag zum Problem der Remobilisation von sulfidischen Erzen

VON H. WÖBKING*)

1. Einleitung

Unter Remobilisation von sulfidischen Erzen wird hier die Wiederauflösung der Sulfide, der Transport der Lösung durch den Porenraum der Gesteine oder entlang von Störungen sowie die Wiederabsetzung, d. h. das Ausfällen der Metallsulfide aus den Lösungen, verstanden. Das Hauptproblem bei diesem Ablauf scheint im Verständnis der Wiederauflösungseffekte und des auslösenden Absetzmechanismus zu liegen. Aus Laborversuchen sind inzwischen Daten über die Löslichkeit von Sulfiden in wäßrigen Lösungsmitteln verfügbar; Parameter, welche die Löslichkeit entscheidend beeinflussen, sind z. T. bekannt. Über diese Erkenntnisse wird in Kurzform in Abschnitt 2 berichtet, hier werden auch mögliche Einflüsse beschrieben, die zu einer Wiederabsetzung aus den entsprechenden Lösungen führen können. Als Ergänzung hierzu dient die Beschreibung diverser Prozesse aus der hydrometallurgischen Verarbeitung von Sulfiderzkonzentraten, wobei durch Anwendung von hohen Temperaturen und hohen Sauerstoffpartialdrücken eine Lösung der Metallkomponenten bewirkt wird.

Summary

For the understanding of the so-called remobilization of sulfidic ores it is necessary to clarify the possibility of a redissolution of the *per se* insoluble or hardly soluble metal sulfides, and to investigate the conditions for a renewed settling mechanism.

Laboratory tests made available data on the chemical solubility of sulfides in aqueous solvents. These data are reported on in a later section of this paper. Further,

*) Adresse: Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf AG – Montanwerke Brixlegg, A-6230 Brixlegg.

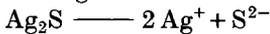
the parameters are described which can influence a precipitation of metal sulfides from aqueous solutions.

These information is supplemented by reports on up-to-date hydrometallurgical processes gaining by force a chemical solution of sulfides at increased temperatures and a high oxygen partial pressure.

2. Löslichkeit von Sulfiden

Wie folgende ausgewählte Beispiele zeigen, ist die Löslichkeit von Sulfiden in reinem Wasser äußerst gering [1]:

a) Silberglanz



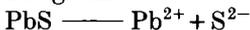
Bei 25 °C beträgt das Löslichkeitsprodukt $K_{25} = 6,31 \cdot 10^{-50}$; es nimmt bei 600 °C auf $K_{600} = 5,37 \cdot 10^{-18}$ zu.

b) Covellin



Hier betragen die Löslichkeitsprodukte $K_{25} = 3,98 \cdot 10^{-36}$ und $K_{600} = 4,54 \cdot 10^{-19}$.

c) Bleiglanz



Es ergibt sich: $K_{25} = 7,00 \cdot 10^{-28}$ und $K_{600} = 5,63 \cdot 10^{-13}$.

Die Konzentrationen dieser Metalle in den Lösungen sind wesentlich beeinflusst durch den pH-Wert des Lösungsmittels; so betragen die Konzentrationen bei 25 °C und pH=3 für die oben gewählten Metallsulfide:

$$\text{Ag}^+: 2,12 \cdot 10^{-12} \text{ Mol/l}$$

$$\text{Cu}^{2+}: 1,74 \cdot 10^{-11} \text{ Mol/l}$$

$$\text{Pb}^{2+}: 2,30 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/l}$$

Für einen pH-Wert von 11 ergibt sich:

$$\text{Ag}^+: 2,15 \cdot 10^{-16} \text{ Mol/l}$$

$$\text{Cu}^{2+}: 1,76 \cdot 10^{-17} \text{ Mol/l}$$

$$\text{Pb}^{2+}: 2,34 \cdot 10^{-13} \text{ Mol/l}$$

d. h., beim Übergang von pH = 3 auf pH = 11 sinkt die Metallionenkonzentration in der Lösung um 4 bis 6 Zehnerpotenzen ab.

Über die Löslichkeit von Festkörpern im reinen Lösungsmittel hinaus ist vielfach eine weitere Zunahme der Löslichkeit zu beobachten, wenn andere Ionen oder Molekeln im Überschuß zugegen sind. Zwischen den Metallionen und diesen Komponenten werden stabile Komplexe gebildet.

Beispiele:

a) Silberkomplexe

Silber-Chlor-Komplexe entstehen bei Einwirkung von NaCl-Lösungen auf Silbersulfide. Die Konzentration des als Komplex in Lösung gegangenen Silbers geht mit steigender Konzentration der NaCl-Lösung durch ein Minimum [2]. Bei 1 Mol NaCl/l sind ca. 10^{-2} Mol Ag/l gelöst, bei 10^{-4} Mol NaCl/l beträgt die Konzentration 10^{-3} Mol Ag/l, und bei 10^{-6} Mol NaCl/l steigt die Konzentration der Silberkomplexionen auf $5 \cdot 10^{-5}$ Mol Ag/l.

Weiterhin sind Sulfidkomplexe des Silbers bekannt; diese treten bei Einwirkung von Na_2S -Lösungen auf Silbersulfide in Erscheinung. Hier ist mit steigendem pH-Wert eine Zunahme der Löslichkeit festzustellen [3].

b) Komplexe Löslichkeit von Kupfer

Kupfer bildet mit Chlor Komplexe der Form CuCl_3^{2-} , CuCl_3^- und CuCl_4^{3-} . In alkalischen Lösungen sind Sulfidkomplexe der Form $\text{Cu}(\text{HS})_4^{2-}$ stabil.

Z. B. sind bei 204°C und einer NaHS -Konzentration von $4,1 \text{ Mol/kg H}_2\text{O}$ im Lösungsmittel $1,3 \text{ gCu/l}$ gelöst; bei 25°C nur mehr $0,25 \text{ gCu/l}$ [4]. Bei normalen Chlorid- und möglichen Sulfidkonzentrationen ist im allgemeinen nur der Sulfidkomplex anwesend.

c) Komplexe Löslichkeit von Blei [5]

Blei kommt in Form von Chlorid-, Hydroxid- und Schwefelkomplexen gelöst vor, etwa als PbCl^+ , PbCl_2 , PbCl_3^- , PbCl_4^{2+} , PbHS oder PbHS_2^- .

Die Abhängigkeit der Konzentration der Blei-Chlor-Komplexe vom NaCl -Gehalt des Lösungsmittels zeigt, daß mit steigender NaCl -Konzentration der Gehalt der chlorreichen Komplexe zunimmt. Die Löslichkeit von komplexgebundenem Blei übersteigt bei 80°C den Wert von $0,1 \text{ Mol Pb/kg Wasser}$. Geringe Mengen von Bleisulfid in den Chloridlösungen führen bereits zu einer starken Verringerung des gelösten Bleis; so beträgt die Konzentration des Bleis in der Lösung bei $1 \text{ Mol/kg H}_2\text{O}$ und $\text{pH}=4$ nur mehr $10^{-6} \text{ Mol Pb/kg Wasser}$. Bei H_2O -Überschuß bilden sich Komplexe der Form $\text{Pb}(\text{HS})_3$ [6], die Löslichkeit des Bleis kann auf über $10^{-6} \text{ Mol Pb/l H}_2\text{O}$ ansteigen. Dieser Wert wurde aber unter natürlichen Bedingungen noch nicht beobachtet.

Ergebnis:

Für mögliche Transportvorgänge und damit verbundene Lagerstättenbildungen infolge eines erneuten Absetzens von Sulfiden gilt für die Metallkomponenten, daß die Löslichkeit so hoch sein muß, daß eine Konzentration von $10^{-6} \text{ Mol Metallionen/kg H}_2\text{O}$ [7] erreicht wird. Wie obige Betrachtungen zeigen, werden diese Konzentrationen in reinem Wasser überhaupt nicht, bei geringen pH-Werten des Lösungsmittels nur bei hohen Temperaturen (600°C) oder nur für unedle Metalle erreicht.

Andere Verhältnisse liegen bei komplexen Metallösungen vor. Hier könnte nach der Theorie die für den Transportvorgang notwendige Mindestkonzentration überschritten werden, allerdings ist noch nicht bis in Einzelheiten bekannt, wie sich die Komplexe gegenseitig beeinflussen und eventuell eine Ausfällung hervorrufen.

Für die Wiederabsetzung der Sulfide ist von Bedeutung, daß die Löslichkeit der Metallsulfide von folgenden Parametern abhängig ist:

- a) pH-Wert des Lösungsmittels
- b) Temperatur des Lösungsmittels
- c) Anwesenheit von Fremdionen und Molekeln

Es ist durchaus vorstellbar, daß sich diese Parameter längs eines Transportweges in einem großräumigen Gesteinsverband so ändern, daß die Bedingungen für eine Wiederausfällung von Sulfiden und eine damit verbundene Erzanreicherung gegeben sind.

Während bisher die Parameter pH-Wert, Temperatur und Zusammensetzung

des Lösungsmittels in Betracht gezogen wurden, kommt bei den nun zu beschreibenden hydrometallurgischen Verfahren zur Aufarbeitung von Sulfiderzkonzentraten eine weitere Größe zum Tragen, nämlich der Partialdruck des Sauerstoffs.

3. Hydrometallurgische Verfahren zur Auflösung von Sulfiderzkonzentraten

3.1. Hochtemperatur-Drucklaugung von komplexen Pyritkonzentraten nach dem sog. Comprexverfahren [8]

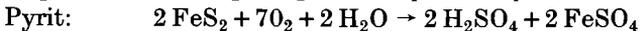
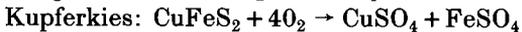
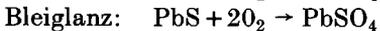
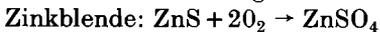
Das Comprexverfahren wurde von der Fa. Technicas Reunidas, S.A., Madrid, entwickelt mit dem Ziel einer Gewinnung von NE-Metallen aus komplexen Pyritvererzungen, welche die Sulfide der Metalle Eisen, Zink, Blei, Kupfer und Silber enthalten.

Durch „Bulk“-Flotation, wobei Kalk als Pyritdrücker Verwendung findet, wird ein Sammelkonzentrat gewonnen, das für die verschiedenen Provenienzen (Sotiel, Azmalcollar und Rio Tinto/Spainien; Aljustel/Portugal, Erzschlämme aus dem Roten Meer) etwa folgende Metallgehalte aufwies:

Cu 3–7%	Pb 0,6–10%	Ag 200–450 g/t
Zn 26–32%	Fe 16–20%	

Dieses Konzentrat wird in Wasser repulpiert bis zu einem Verhältnis Feststoff zu Flüssigkeit von 60 zu 120 g/l. Diese Suspension wird in einem Autoklaven einem Drucklaugungsprozeß bei Anwesenheit von Sauerstoff unterworfen. Dabei werden etwa folgende Parameter eingehalten: Temperatur 200–230 °C, Sauerstoffdruck 30 kg/cm², Verweilzeit 1 Std.

Die Metallsulfide reagieren dabei unter Bildung von Sulfaten:



Bei Anwesenheit von Sauerstoff und freier Schwefelsäure wird das Ferrosulfat weiter zu Ferrisulfat oxidiert, welches sich bei Temperaturen über 200 °C hydrolytisch in Fe₂O₃ umwandelt. Die Gesamtreaktion verläuft sehr stark exotherm, es werden pro Tonne eingesetztem Konzentrat ca. 1,5–2,0 t Dampf erhalten.

Der entstehende Feststoff besteht im wesentlichen aus Eisenoxid und Bleisulfat, er enthält das gesamte Silber. Kupfer und Zink gehen zu 97% in Lösung und können bei pH-Werten von 4–6 durch Solventextraktion in Form reiner Sulfatlösungen getrennt werden, aus denen über Reduktionselektrolyse metallisches Kupfer und Zink gewonnen werden.

Der oben erwähnte Feststoff, der Silber, Blei und Eisen enthält, wird mit einer NaCl-Lösung bei Temperaturen von 80–90 °C gelaugt. Nach 1,5 Std. Reaktionszeit gehen mehr als 96% sowohl des Silbers als auch des Bleis als Chlorokomplex in Lösung und können vom unlöslichen, eisenhaltigen Feststoff abfiltriert werden.

Silber wird bei 60 °C mit Zinkpulver zementiert und über eine Filterpresse als Zink-Silber-Zement abgetrennt, aus dem das Edelmetall durch Auslösen des Zinks gewonnen werden kann.

3.2. Comprexverfahren zur hydrometallurgischen Aufarbeitung von Schwazer Fahlerzen [9]

Die Fahlerze des Bergbaues Schwaz/Tirol weisen etwa folgende Zusammensetzung auf [10]:

Cu 37,5%	Mn 0,5%
Ag 0,5%	Sb 18,6%
Hg 1,6%	As 6,2%
Zn 5,4%	S 25,8%
Fe 2,6%	Rückstand 1,3%

Die Konzentrate in der oben angegebenen Zusammensetzung werden zunächst einem pyrometallurgischen Prozeß unterworfen, wobei Quecksilber zur Verdampfung gebracht und durch Kondensation gewonnen wird.

Das verbleibende Konzentrat wird, wie unter 3.1. beschrieben, einer Drucklaugung unterzogen, wobei Zn und Cu in Lösung gehen. Eisen, Arsen und Antimon bilden stabile Festkörperphasen, in denen auch das Silber enthalten ist.

Das Silber wird durch Laugung unter Verwendung einer NaCl-Lösung abgetrennt und auszementiert. Kupfer und Zink werden über Solventextraktion und Reduktionselektrolysen gewonnen. Die unlöslichen Antimon-, Arsen- und Eisenverbindungen sind vorerst für den Versatz (Deponie) bestimmt.

3.3. Drucklaugung von Kupferkies [11]

Kupferkieskonzentrat mit der Zusammensetzung 29% Cu; 30,5% S; 29,1% Fe; 0,4% As und 0,25% Ni wurde zusammen mit Kupfergranalien und Wasser in einem Autoklaven bei 140 °C und einem Sauerstoffdruck von 25 at gelaugt. Dabei gingen 98–99% des eingesetzten Kupfers und Nickels als Sulfat in Lösung, deren pH-Wert nach zweistündiger Reaktionszeit 1,5–3,5 betrug. Arsen und Eisen blieben als unlöslicher, filtrierbarer Rückstand zurück. Etwaige Edelmetalle würden sich ebenfalls in diesem Rückstand befinden und könnten durch Cyanidlaugung gewonnen werden [12].

3.4. Hydrometallurgische Aufarbeitung von Tynagh-Konzentrat nach dem Lurgi-Mitterberg-Verfahren [13]

Das Tynagh-Fahlerz-Konzentrat wies folgende Zusammensetzung bezüglich seiner wichtigsten Komponenten auf:

Cu 22,2%; Ag 2020 g/t; As 7,4%; Sb 5,67%; Ni 0,012%; Pb 22,9%; Zn 9,3%; Hg 546 S/t; Fe 4,8%; S 24,0%.

Nach vorausgehender, sog. aktivierender Mahlung in einer Schwingmühle wurde das Konzentrat in eine Suspension überführt, und zwar wurde ein Ansatz von 100 g Konzentrat und 60 g H₂SO₄ auf 1 l Wasser gewählt. Diese Suspension wurde bei einem Sauerstoffdruck von 20 bar bei 110 °C im Autoklaven gelaugt. Die Verweilzeit betrug ca. 2 Stunden. Ergebnis: Kupfer, Zink und Nickel gingen zu 95% in Lösung. Alle anderen Metalle blieben zu 100% ungelöst zurück. Der Schwefel des Konzentrats

geht zu 80% als Elementarschwefel und zu 15% als Sulfatschwefel (Jarosit, PbSO_4 , BaSO_4 , CaSO_4) in den Rückstand.

5% des Schwefels gehen mit dem gelösten Zink und Magnesium in Lösung.

Im Rückstand ist Silber als Ag_2SO_4 mit 0,29% zu finden. Blei, Kupfer und Silber aus dem Rückstand können durch Versetzen mit NaCl -Lösung und Einleiten von Chlorgas bei 80 °C gelöst werden, während Antimon und Arsen z. T. ungelöst zurück bleiben. Infolge des hohen komplexgebundenen Schwermetallgehaltes waren die Lösungen sehr instabil. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein Kristallisat mit 0,01% Sb; 0,04% As; 65,7% Pb und 45 g/t Ag aus.

3.5. Ergebnis

Es sollte gezeigt werden, daß es unter Verwendung hohen Sauerstoffdruckes möglich ist, einzelne Komponenten komplex zusammengesetzter Sulfidkonzentrate mit relativ hohen Konzentrationen in Lösung zu bringen.

Es ist trotz des Einsatzes komplizierter Technologien offensichtlich nicht möglich, ein komplexes Sulfid als Gesamtes wieder aufzulösen, zumindest nicht in einer Prozeßstufe. Bei der Übertragung der bei der hydrometallurgischen Erzverarbeitung gewonnenen Erkenntnisse auf natürliche Gegebenheiten ist allerdings dem Faktor Zeit eine gewisse Beachtung zu schenken. Während die technischen Prozesse in Stunden ablaufen, sind bei Lösungsvorgängen *in situ* geologische Zeiträume zu betrachten.

Literatur

- SZAMANSKE, G. [1] (1959): Sulfide Solubility in aqueous solutions. — *Econ. Geol.*, 54, 57.
- LIESER, K. [2] (1957): Radiochemische Untersuchungen der Löslichkeit von Silberhalogeniden und Na-Halogenidlösungen und der Komplexbildung der Ag-Halogenide mit Halogenionen. — *Zt. Anorg. Chemie*, 292, 97.
- CLOKE, P. [3] (1963): The geologic role of polysulfides. — *Geochim. Acta*, 27, 1299.
- BARNES, H. [4] (1967): *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York.
- HELGESON, H. [5] (1964): *Complexing and hydrothermal ore deposition*. — Pergamon Press.
- BARANOVA, N., u. a. [6] (1965): Transport of Pb by hydrothermal solutions in the form of carbonate complexes. — *Geochem. Int.*, 802.
- SCHROECKE, H. [7] (1973): *Grundlagen der magmatogenen Lagerstättenbildung*. Stuttgart.
- NOGUEIRA, G. D. [8] (5.–8.10.1980): The Complexprozess: non-ferrous metals productions from complex pyritic concentrates. — Vortrag auf der Tagung „Complex sulphide ores“ in Rom.
- NOGUEIRA, G. D. [2] (Oktober 1980): Persönliche Mitteilung an Herrn Dr. Wöbking, Rom.
- SCHMIDEGG, O. [10] (1951): Die Erzlagerstätten des Schwazer Bergbaugebietes, besonders des Falkenstein. — *Schlern-Schriften*, 85, 36.
- WÖBKING, H. [11] (21. 4. 1971): Bericht über die Versuche zur Druckkläugung von Kupferkies. — Interner, nicht veröffentlichter Bericht. Montanwerke Brixlegg.
- PAWLEK, F. [12] (27. 12. 1974): Verfahren zur hydrometallurgischen Gewinnung von Kupfer aus Kupferkies bzw. Buntkupferkieskonzentraten. — OE-Patentschrift Nr. 319617.
- Kupferbergbau Mitterberg [13] (1975): Versuchsergebnisse mit Tynagh-Konzentrat. Mühlbach (nicht veröffentlicht).