

Barbara KOŁODZIEJ *

Zbigniew ADAMSKI *

ROZTWARZANIE PIRYTU W ROZTWORACH KWASU SOLNEGO W OBECNOŚCI TYTANU

W prezentowanej pracy badano zachowanie się pirytu w roztworach kwasu solnego w warunkach redukcyjnych. Warunki redukcyjne w roztworach kwasu solnego uzyskiwano poprzez roztwarzanie w nim tytanu metalicznego. Badano wpływ temperatury stężenia kwasu solnego, ilości dodawanego tytanu metalicznego oraz stężenia jonów tytanowych na przebieg krzywych kinetycznych rozpuszczania pirytu. Wykazano, że w 1,5 M i 3 M HCl w zakresie temperatur 70–90 °C wyługowanie żelaza z pirytu jest nieznaczne, nie zależy od czasu ługowania i wynosi około 1,2 %. Roztworzenie pirytu w obecności zarówno tytanu metalicznego jak i jonów tytanowych powoduje istotny wzrost wyługowania żelaza z pirytu. Jest ono tym większe im wyższe jest stężenie jonów tytanowych w roztworze i wyższa temperatura.

1. Wstęp

Piryt często towarzyszy złożom metali w stosunku do których stosowane są metody hydrometalurgiczne. Może występować w postaci rodzimej albo w połączeniu z minerałami innych metali. W złożach miedzi występują tzw. piryty miedziane, takie jak: CuFeS_2 chalkopiryt, $\text{Cu}_5\text{Fe}_2\text{S}_5$ bornit, $\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{S}_5$, CuFe_2S_4 , CuFe_4S_6 i CuFe_2S_3 . W wyniku hydrometalurgicznej przeróbki tych minerałów tworzy się odpad zawierający składniki piryto-podobne (Lawson, 1982).

W hydrometalurgicznej przeróbce rud i koncentratów siarczkowych piryt może występować jako czynnik przyspieszający ługowanie. Powstałe

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiłków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław

w wyniku roztwarzania pirytu jony żelazowe utleniając się do jonów żelazowych stają się czynnikiem ługującym inne minerały występujące w rudzie (Dutrizac, 1974).

Znane też jest zjawisko katalitycznego wpływu pirytu na ługowanie minerałów. Taki wpływ pirytu na ługowanie sfalerytu w kwasie solnym w temperaturach podwyższonych i w obecności tlenu wykazali Mizoguchi i Habashi (Mizogochi, 1983).

Katalityczne działanie pirytu tłumaczone jest kontaktem ziarnem pirytu z ziarnami sfalerytu w wyniku czego tworzą ogniwa w których piryt jest katodą. Wykazano, że aktywność redukcji tlenu na pirycie zajmuje mniejsze pośrednie między aktywnością jego redukcji na rtęci a na srebrze (Biegler, 1971). Stąd przyjęto, że mechanizm redukcji tlenu na pirycie jest identyczny jak na metalach i prowadzi do wody utlenionej-utleniacza o stosunkowo wysokim potencjale utleniającym $E^0 = 1,76 \text{ V}$.

Prezentowany powyżej korzystny wpływ pirytu na proces ługowania minerałów realizowany jest w warunkach utleniających. Przeważająca liczba prac opisujących zjawiska chemiczne i elektrochemiczne w procesach hydrometalurgicznych odnosi się do warunków utleniających. Brak jest natomiast danych o zachowaniu się siarczków w roztworach kwasów nieutleniających w warunkach silnie redukcyjnych. Warunki redukcyjne w układach siarczek metalu - roztwór ługujący mogą istnieć jako proces towarzyszący nawet podczas ługowania utleniającego. Są one wynikiem działania kwasu solnego - czynnika ługującego na reaktor tytanawy i jego osprzęt w miejscach utrudnionego dostępu tlenu.

W prezentowanej pracy badano zachowanie się pirytu w roztworach kwasu solnego w warunkach redukcyjnych. Warunki redukcyjne uzyskiwano poprzez roztwarzanie tytanu w kwasie solnym. Wcześniejszą pracą (Kołodziej, 1987) wykazała bardzo istotny wpływ zarówno tytanu metalicznego jak i jonów tytanawych na ługowanie sfalerytu.

2. Charakterystyka pirytu

Do ługowania używano naturalnego pirytu węglowego pochodzącego z kopalni Jastrzębie. Piryt po wzbogaceniu i oczyszczeniu poddawano analizie sitowej. Do ługowania użyto frakcji o średnicy ziaren od $60 \mu\text{m}$ do $160 \mu\text{m}$. Półilościową analizę spektralną pirytu oraz zawartość procentową jego głównych składników przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Półilościowa analiza spektralna oraz analiza chemiczna pirytu

Pierwiastek	Zawartość w %	
	analiza spektralna	analiza chemiczna
As	$10^{-3} - 10^{-2}$	
Si	$10^0 - 10^1$	
Al	$10^{-1} - 10^0$	0,10
Mg	$10^{-3} - 10^{-2}$	0,042
Mn	$10^{-3} - 10^{-2}$	0,015
Cu	$10^{-3} - 10^{-2}$	0,016
Pb	$10^{-2} - 10^{-1}$	0,029
Ga	$10^{-4} - 10^{-3}$	
Ca	10^0	0,57
Ti	10^{-4}	0,14
Ag	10^{-3}	
Zn	$10^{-1} - 10^0$	0,062
Fe	główny	45,80
S		47,78

3. Charakterystyka tytanu

Do badań stosowano tytan w postaci blaszek $5 \times 5 \times 0,01$ mm. Powierzchnia tytanu pozostająca w kontakcie z roztworem żugującym była proporcjonalna do jego masy. Półilościowa analiza spektralna tytanu wykazała obecność w nim pierwiastków przedstawionych w tabeli 2.

Tabela 2

Półilościowa analiza spektralna tytanu

Pierwiastek	Zawartość %	Pierwiastek	Zawartość %
As	10^{-3}	Mn	10^{-3}
Si	10^{-3}	Cr	10^{-2}
Al	10^0	Ni	10^{-4}
Fe	10^{-3}	Mo	10^{-1}
Mg	$10^{-1} - 10^{-3}$	Cu	10^{-3}

4. Aparatura. Metodyka badań

Roztworzenie pirytu w kwasie solnym prowadzono w kolbie trójszyjnej o pojemności $0,5 \text{ dm}^3$, umieszczonej w termostacie. Azot, używany do odtlenienia roztworu żugującego, przepływał przez płuczkę wypełnioną alkalicznym roztworem pirogalolu, płuczkę wodną i rotametr a następnie wprowadzany był do kolby trójszyjnej wyposażony w generator pęcherzyków gazu (spiek szklany G-3). Roztwór w kolbie mieszano mieszadłem mechanicznym o stałej liczbie obrotów ($600 \text{ obr. min}^{-1}$).

Roztwory kwasu solnego otrzymywano przez rozcieńczenie stężonego kwasu solnego (czda) wodą destylowaną. Roztwór zawierający jony tytanowe otrzymywano przez rozтворzenie metalicznego tytanu w $1,5 \text{ M HCl}$ w temperaturze 90°C , w atmosferze azotu. Roztwór taki używano bezpośrednio po sporządzeniu aby uniknąć utleniania jonów tytanowych. Stężenia jonów żelazowych oraz jonów tytanu w prowadzonych doświadczeniach oznaczano metodą absorpcji atomowej.

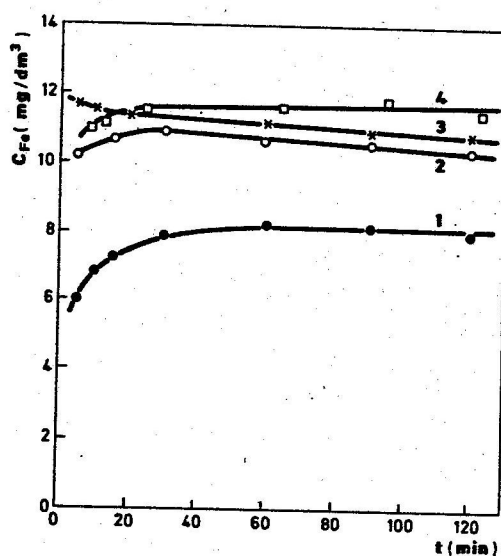
5. Wpływ temperatury na rozpuszczanie pirytu w odtlenionym kwasie solnym

Wpływ temperatury na rozpuszczanie pirytu w odtlenionym $1,5 \text{ M}$ roztworze kwasu solnego badano w zakresie temperatur od 50°C do 90°C . Odpowiednie zależności przedstawiające zmianę stężenia jonów żelazowych od czasu żugowania pirytu przedstawiono na rys.1. Wzrost temperatury żugowania od 50°C do 70°C powoduje wzrost stężenia jonów żelazowych w roztworze żugującym. Roztworzalność pirytu w temperaturze 70°C i 90°C po 60 minutach żugowania jest porównywalna. Wpływ czasu żugowania na rozpuszczalność pirytu jest widoczny w pierwszych 30-tu minutach żugowania.

Żugowanie pirytu w 3 M w temperaturze 90°C ilościowo przebiega podobnie jak żugowanie w $1,5 \text{ M HCl}$ z tą różnicą, że w roztworze żugującym nie obserwuje się, w miarę upływu czasu żugowania, spadku stężenia jonów żelazowych.

6. Żugowanie pirytu w obecności metalicznego tytanu

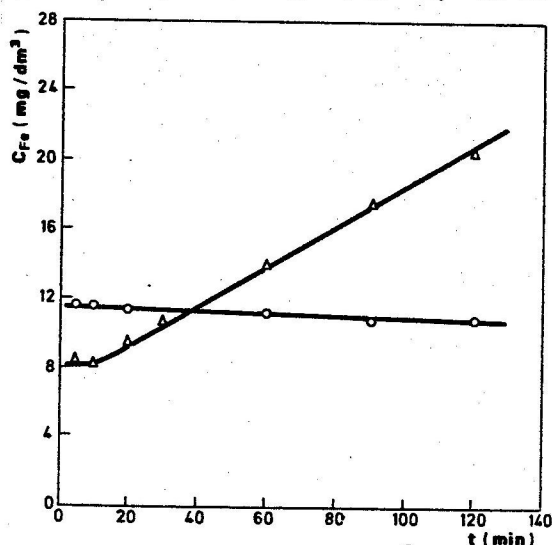
Wpływ tytanu metalicznego na proces roztwarzania pirytu w $1,5 \text{ M HCl}$ w temperaturze 90°C przedstawiono na rys.2. Po około 30 minutach żugowania pirytu zaobserwowano znaczny wzrost jego roztwarzalności. Zauważyć należy, że w początkowym okresie żugowania roztwarzalność pirytu w obecności tytanu metalicznego jest niższa niż w identycznych warunkach lecz bez tytanu.



Rys.1. Wpływ temperatury na ługowanie pirytu w 1,5 M i 3 M HCl w warunkach beztlenowych 1-50 °C, 2-70 °C, 3-90 °C 3M HCl

Fig.1. Effect of temperature of pyrite leaching in 1,5 M of HCl and 3M HCl in the oxygenless conditions.

1-50 °C, 2-70 °C, 3-90 °C, 4-90 °C, 3M HCl



Rys.2. Ługowanie pirytu w temperaturze 90 °C w 1,5 M HCl,

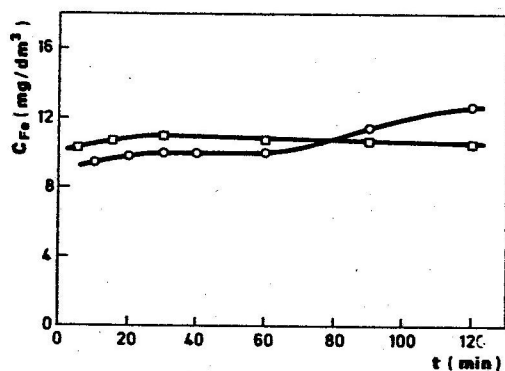
—○— Ti nieobecny, —△— Ti obecny

Fig.2. The leaching of pyrite in 1,5M of HCl at 90 °C,

—○— in the absence Ti, —△— in the presence Ti

6.1. Wpływ temperatury

Wpływ temperatury na proces roztworzenia pirytu w 1,5 M HCl w obecności metalicznego tytanu przedstawiono na rys.2 i 3. Ługowanie pirytu w temperaturze 70 °C przebiega znacznie gorzej niż w temperaturze 90 °C. W obu temperaturach obserwuje się występowanie czasu indukcji dla reakcji rozpuszczania pirytu. W temperaturze 70 °C czas ten wynosi 60 minut, natomiast w temperaturze 90 °C tylko 10 minut. Czas indukcji dla reakcji roztworzenia pirytu zgadza się z czasem indukcji reakcji roztworzenia tytanu co przedstawiono na rys.4.

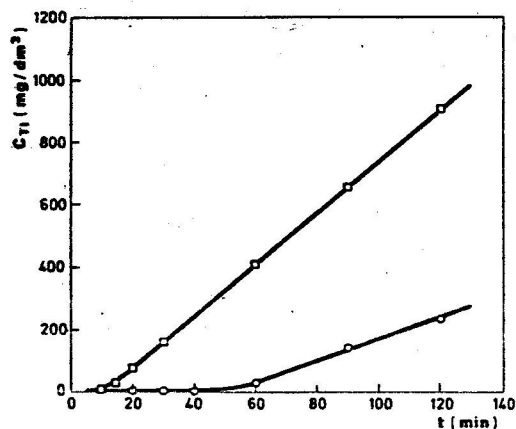


Rys.3. Ługowanie pirytu w temperaturze 70 °C w 1,5 M HCl,

—□— Ti nieobecny, —○— Ti obecny

Fig.3. The leaching of pyrite in 1,5 M of HCl at 70 °C,

—□— in the absence Ti, —○— in the presence Ti



Rys.4. Roztworzenie tytanu w 1,5 M HCl w obecności pirytu

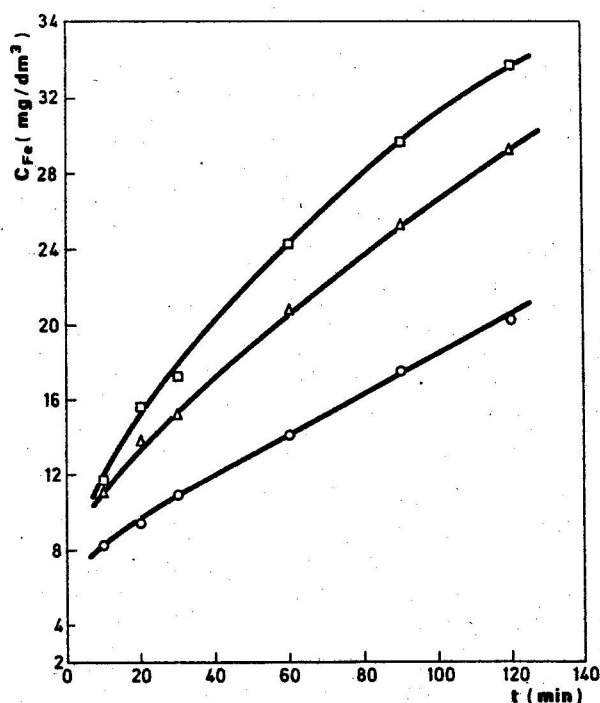
—□— 90 °C, —○— 70 °C

Fig.4. The digestion of titanium in 1,5 M of HCl in the

presence of pyrite —□— 90 °C, —○— 70 °C

6.2. Wpływ ilości tytanu metalicznego

Badano wpływ ilości tytanu metalicznego, a tym samym wpływ powierzchni kontaktu tytanu z ziarnami pirytu i roztworem ługującym na proces ługowania pirytu. Ługowanie pirytu prowadzono w 1,5 M HCl w temperaturze 90 °C przy zmiennej ilości tytanu metalicznego wynoszącej odpowiednio 1g, 2g i 3g Ti. Krzywe kinetyczne odpowiadające ługowaniu pirytu w obecności tytanu metalicznego przedstawiono na rys.5.



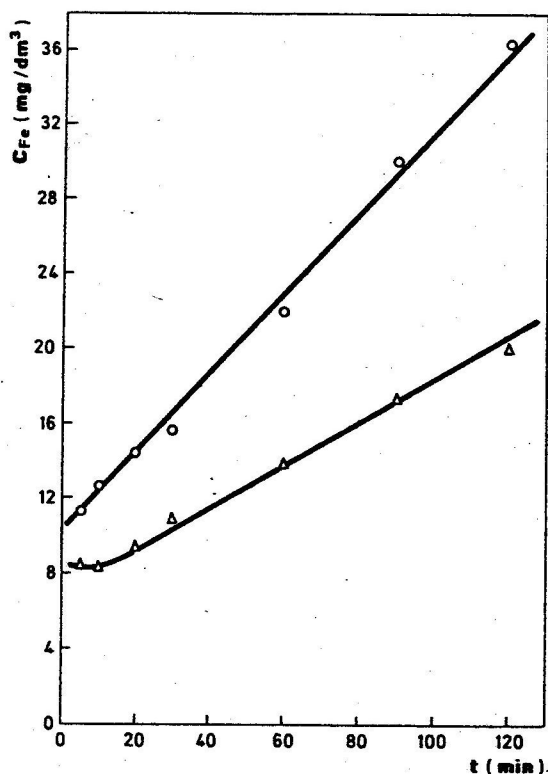
Rys.5. Wpływ tytanu na ługowanie pirytu w 1,5 M HCl w temperaturze 90 °C —○— 1g Ti, —△— 2g Ti, —□— 3g Ti

Fig.5. Effect of titanium on pyrite leaching in 1,5 M of HCl at 90 °C —○— 1g Ti, —△— 2g Ti, —□— 3g Ti

Wraz ze wzrostem ilości tytanu metalicznego wzrasta stężenie jonów żelazowych w roztworze ługującym, a tym samym rozpuszczalność.

6.3. Wpływ stężenia kwasu solnego

Rozpuszczalność pirytu w obecności tytanu metalicznego wzrasta wraz ze wzrostem stężenia kwasu solnego w roztworze ługującym. Przedstawiają to krzywe kinetyczne roztwarzania pirytu w obecności 1g Ti w 1,5 M i 3 M HCl w temperaturze 90 °C (rys.6).



Rys.6. Wpływ stężenia HCl na ługowanie pirytu w obecności tytanu
— Δ — 1,5 M HCl, — ○ — 3 M HCl

Fig.6. Effect of HCl concentration on pyrite leaching in the
presence of titanium — Δ — 1,5 M HCl, — ○ — 3 M HCl

Stwierdzono, że po dwóch godzinach ługowania pirytu przyrost stężenia jonów żelazawych w roztworze ługującym zawierającym 1,5 M HCl i 3g Ti jest taki sam jak w roztworze zawierającym 3 M HCl i 1g Ti. Wynika stąd, że rozpuszczalność pirytu zależy od stężenia jonów tytanowych obecnych w ługującym roztworze.

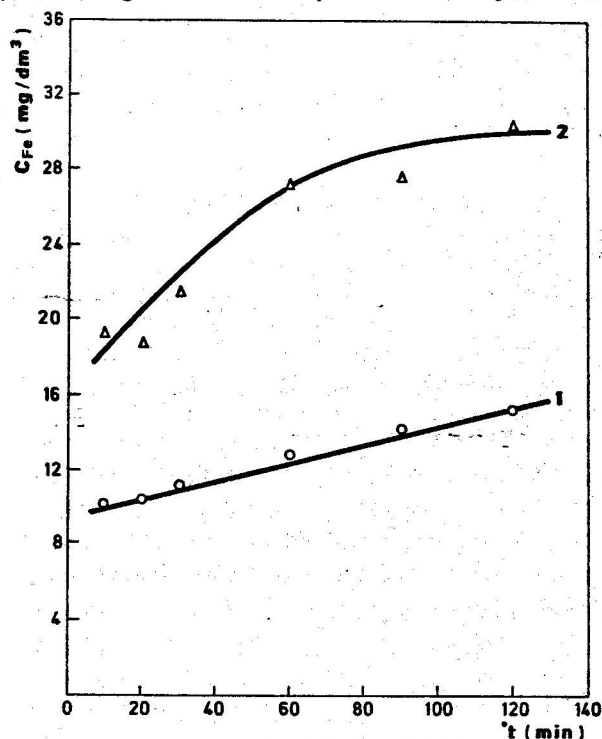
7. Ługowanie pirytu w obecności jonów tytanowych

Wpływ stężenia jonów tytanowych na rozpuszczalność pirytu ustalono ługując piryt w temperaturze 90 °C roztworem kwasu solnego o stężeniu 1,5 M zawierającym jony tytanowe w ilości 800 mg dm⁻³ oraz 2000 mg dm⁻³ wyniki doświadczeń przedstawiono na rys.7.

Ługowanie pirytu roztworami HCl zawierającymi jony tytanu (800 i 200 mg dm⁻³) powoduje, że w początkowym okresie ługowania rozpuszczalność

pirytu jest większa w porównaniu do rozpuszczalności w roztworach, w których stężenie jonów tytanowych wzrasta w miarę roztwarzania tytanu metalicznego (patrz rys.5).

Przedłużenie czasu ługowania pirytu w roztworze zawierającym 200 mg dm^{-3} jonów tytanu powoduje hamowanie reakcji rozpuszczania pirytu. Hamowania reakcji rozpuszczania pirytu nie obserwowano wówczas kiedy jego ługowanie prowadzono w obecności tytanu metalicznego. Podobne rezultaty uzyskiwano w przypadku ługowania sfalerytu (Kołodziej, 1987).



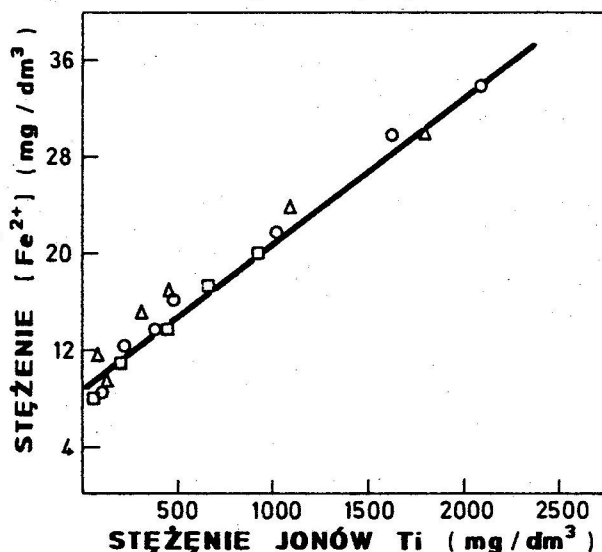
Rys.7. Wpływ jonów tytanu na ługowanie pirytu w 1,5 M HCl w temperaturze 90°C 1-800 mg dm^{-3} Ti(III), 2-2000 mg dm^{-3} Ti(III)

Fig.7. Effect of titanium ions on pyrite leaching in 1,5 M of HCl at 90°C 1-800 mg dm^{-3} Ti(III), 2-2000 mg dm^{-3} Ti(III)

Wnioski

Badany piryt węglowy bardzo trudno roztwarza się w odtlenionych roztworach kwasu solnego. Stwierdzono, że na rozpuszczalność pirytu nie wpływa zarówno stężenie kwasu solnego w zakresie od 1,5 M do 3 M, oraz temperatura w zakresie od 70°C do 90°C . Rozpuszczalność pirytu w powyższych warunkach, w procentach rozpuszczonego żelaza wynosi ok. 1,2%.

Stwierdzono, że rozpuszczalność pirytu znacznie wzrasta jeżeli łąguje się go roztworami kwasu solnego w warunkach redukcyjnych. Warunki redukcyjne roztworu łągującego osiągnano przez roztworzenie się tytanu metalicznego w trakcie łągowania pirytu.



Rys.8. Rozpuszczenie pirytu w kwasie solnym w temperaturze 90 °C w warunkach redukcyjnych

□ 1g Ti, 1,5 M HCl, ○ 3g Ti, 1,5 M HCl, △ 1g Ti, 3 M HCl

Fig.8. The dissolution of the pyrite in hydrochloric acid solutions under reduction conditions

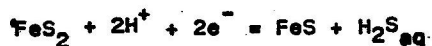
□ 1g Ti, 1,5 M HCl, ○ 3g Ti, 1,5 M HCl, △ 1g Ti, 3 M HCl

Na rys.8 przedstawiono zależność wyługowania żelaza z pirytu od stężenia jonów tytanu w roztworze łągującym. Wykazano, że w temperaturze 90 °C wyługowanie żelaza z pirytu zależy jedynie od stężenia jonów tytanu w roztworze łągującym co jest równoznaczne z odpowiednio niskim potencjałem redoks roztworu. Jony tytanu na niższych stopniach utlenienia zgodnie z zależnością decydują o potencjale oksydacyjno-redukcyjnym roztworu łągującego:

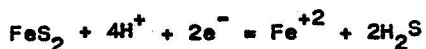
$$E_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = -0,368 + 0,0591 \log \frac{(Ti^{+++})}{(Ti^{++})}$$

$$E_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 0,100 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0591 \log \frac{(TiO^{++})}{(Ti^{+++})}$$

Stąd, potencjał oksydacyjno-redukcyjny roztworu ługującego jest na tyle niski, że roztwarzanie w nim pirytu może zachodzić zgodnie z niżej przedstawionymi reakcjami (Biernat, 1972).



$$E_{25}^{\circ}\text{C} = -0,165 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0296 \log(\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}})$$



$$E_{25}^{\circ}\text{C} = -0,133 - 0,118 \text{ pH} - 0,0296 \log[(\text{Fe}^{+2})(\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}})^2]$$

Nie przebiegają natomiast reakcje w wyniku których może powstawać siarka, bądź jony HSO_4^- , które przez tworzenie odpowiednich związków jarosytowych hamują reakcje roztwarzania pirytu (Lawson, 1982).

Zaobserwowane hamowanie reakcji roztwarzania pirytu w roztworze kwasu solnego zawierającego 2000 mg dm^{-3} jonów tytanu spowodowane jest zwiększeniem się potencjału utleniającego roztworu ługującego na skutek zużycia się odpowiedniej ilości jonów tytanowych. W przypadku, gdy ługowanie prowadzi się w obecności tytanu metalicznego hamowania nie obserwowano bowiem jony tytanowe były ciągle dostarczane na skutek roztwarzania się metalicznego tytanu.

Wykazany wzrost rozpuszczalności zarówno pirytu jak i sfalerytu (Kołodziej, 1987) w roztworach kwasu solnego w warunkach redukcyjnych jest zjawiskiem na które należy zwrócić uwagę rozważając procesy ługowania siarczków pozostających w kontakcie z reaktorami tytanowymi.

W reaktorach takich w wyniku korozji lokalnej potęgowanej tarciami ziaren minerałów o ługownik tworzą się miejsca o obniżonym potencjale oksydacyjno-redukcyjnym roztworu ługującego. W takich miejscach następuje gwałtowny wzrost rozpuszczalności siarczków, wzrost stężenia jonów odpowiednich metali, które niejednokrotnie pełnią rolę katalizatorów w procesach trudnoługujących się siarczków.

Literatura

- Biegler, T., Rand, A.D.J., Woods, R.J., 1975. Oxygen reduction on sulphide minerals. Part I. Kinetics and mechanism at rotate pyrite electrodes. J. Electroanal. Chem. 60, pp 151-153.
- Biernat, R.J., Robins, R.G., 1972. High-temperature potential pH diagrams for the iron-water-sulphur system. 17 pp 1261.
- Dutrizac, J.E., 1974. Ferric ions as a leaching medium. Miner. Sci. Eng. 6:69-100.

Kołodziej, B., Adamski, Z., 1987. Wpływ tytanu na żugowanie sfaleryru roztworami kwasu solnego w temperaturach podwyższonych.

Physicochem. Probl. Miner. Process., 19 pp 293-301.

Lowson, R.T., 1982. Aqueous Oxidation of pyrite by molecular oxygen. Chem. Rev., 82, 5 pp 461-497.

Mizoguchi, T., Habashi, F., 1983. Aqueous oxidation of zinc sulphide, pyrite and their mixture in hydrochloric acid. Trans. Instn. Min. Metall. Sect. C, 92, C 14.

ABSTRACT

Kołodziej B., Adamski Z., 1988. The dissolution of pyrite in hydrochloric acid in the presence of titanium. Physicochem. Probl. Miner. Process., 20; 239-250 (polish text).

We have studied the behaviour of pyrite in hydrochloric acid solutions under reduction conditions. In the hydrochloric acid the reduction condition was achieved by dissolving titanium in it. The influence of the temperature, the concentration of HCl, the amount of titanium introduced and the concentration of titanium ions on the kinetic of the dissolution of pyrite were examined. It was shown that in 1.5 M and 3 M of HCl at 70-90°C the dissolution of iron from the pyrite is practically negligible, 1.2 %, and also did not depend on the reaction time. The dissolution of pyrite in the presence of titanium and titanium ions prompt the essential increase of the amount of iron dissolved from the pyrite. The increase is as high as the concentration of titanium ions and increasing temperature.

СОДЕРЖАНИЕ

Б. Коłodziej, З. Адамски, 1988. Растворение пирита в растворах соляной кислоты в присутствии титана. Физикохимические вопросы обогащения, 20; 239-250.

В представленной работе описано поведение пирита в растворах соляной кислоты в редукционных условиях. Эти условия получены путем растворения металлического титана в растворах. Исследовано влияние температуры, концентрации соляной кислоты, количества добавляемого металлического титана и концентрации ионов титана на выщелачивание пирита. Показано, что в 1,5 М и 3,0 М соляной кислоте в диапазоне температур 70-90°C выщелачивание железа из пирита является незначительным, не зависит от времени и достигает около 1,2%. Растворение пирита в присутствии металлического титана, а также ионов титана резко возрастает. Выщелачивание железа возрастает с повышением концентрации титана в растворе и ростом температуры.