

Barbara KOŁODZIEJ*,
Zbigniew ADAMSKI*

WPLYW TYTANU NA ŁUGOWANIE SFALERYTU ROZTWORAMI KWASU SOLNEGO W TEMPERATURACH PODWYŻSZONYCH

Badania ługowania czystych minerałów siarczkowych jak i polimetalicznych koncentratów siarczkowych w roztworach kwasu solnego w temperaturach podwyższonych i w obecności tlenu wykazały, że rozpuszczanie ich w roztworach chlorkowych przebiega znacznie intensywniej niż w roztworach kwasu siarkowego. Badania rozpuszczalności prowadzono w autoklawach tytanowych.

W prezentowanej pracy przedstawiono: badania rozpuszczalności tytanu w roztworach kwasu solnego w temperaturach podwyższonych, badania wpływu tytanu metalicznego i jonów tytanu na ługowanie sfalerytu. Ługowania prowadzono w 1.5M HCl w zakresie temperatur od 50 do 90°C w obecności tlenu i w warunkach beztlennowych.

Wykazano niezwykle korzystny wpływ tytanu na proces ługowania sfalerytu, przy czym wyługowanie cynku w roztworach beztlennowych było znacznie wyższe niż w roztworach nasyconych tlenem.

1. Wstęp

Badania ługowania czystych minerałów siarczkowych jak i polimetalicznych koncentratów siarczkowych w roztworach kwasu solnego w temperaturach podwyższonych i w obecności tlenu wykazały, że rozpuszczanie ich w roztworach chlorkowych przebiega znacznie intensywniej niż w roztworach kwasu siarkowego przy niezmiennych pozostałych parametrach, takich jak temperatura, ciśnienie tlenu, stosunek faz [1,2,3].

Próbie wyjaśnienia tego zjawiska podejmowano w oparciu o analizę równowag chemicznych i elektrochemicznych w układzie chlor-woda [4] jak i równowag towarzyszących procesom rozpuszczania metali i ich siarczków

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich.
Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław

w chlorkowych roztworach utleniaczy [5]. W cytowanych pracach wykazano możliwość przebiegu reakcji, w wyniku których może następować wzrost roztrawialności. Są to następujące reakcje:

- Reakcja utleniania jonów chlorkowych tlenem gazowym do wolnego chloru. Reakcja ta staje się termodynamicznie uzasadniona w temperaturach wyższych od 100° i zależy od stężenia kwasu solnego oraz ciśnienia parcjalego tlenu [4].
- Reakcja redukcji tlenu na metalach i siarczku metalu prowadząca do tworzenia nadtlenu wodoru. O reakcji redukcji tlenu na pirycie i o możliwości tworzenia się nadtlenu wodoru wnioskowano na podstawie porównania wyników ługowania sfalerytu w roztworach chlorkowych bez i w obecności pirytu (o odpowiedniej klasie ziarnowej) po wyeliminowaniu efektu galwanicznego [5].

Obecność nadtlenu wodoru stwierdzono w roztworze kwasu solnego znajdującego się w autoklawie tytanowej w warunkach podwyższonej temperatury i pod zwiększonym ciśnieniem tlenu, tj. w takich samych warunkach w jakich prowadzono badania nad ługowaniem polimetalicznych koncentratów siarczku.

Stwierdzona obecność nadtlenu wodoru w roztworze kwasu solnego pozostającego w kontakcie z tytanem metalicznym świadczy o współistnieniu procesu utleniania, który towarzyszy procesowi redukcji tlenu. Procesem utleniania jest roztrawianie tytanu.

O ile oczywiste jest, że obecność w roztworze ługującym tak silnych utleniaczy jak chlor czy nadtlenek wodoru powoduje wzrost ługowalności odpowiednich metali czy ich siarczku, o tyle wpływ jonów tytanu na proces ich ługowania nie jest znany.

Stąd, w prezentowanej pracy podjęto badania nad wpływem tytanu oraz odpowiednich jonów tytanu na ługowanie sfalerytu w temperaturach podwyższonych. Uzyskane wyniki porównano z odpowiednimi wynikami ługowań w roztworach kwasu siarkowego.

2. Zachowanie się tytanu w roztworach kwasu solnego w temperaturach podwyższonych i pod ciśnieniem tlenu*

Tytan, metal nieszlachetny, z uwagi na zdolność do pasywacji w środowiskach utleniających wolnych od jonów kompleksujących [6] uważany jest za dobry materiał konstrukcyjny odpowiednich reaktorów chemicznych a szczególnie zbiorników ciśnieniowych, autoklawów.

* Badania prowadzono w Department of Mining and Metallurgy, Laval University, Quebec City, Canada.

Znane są prace nad ługowaniem roztworami HCl i H_2SO_4 trudnoługujących się minerałów siarczkowych w warunkach podwyższonego ciśnienia tlenu. Takie ługowania prowadzone są często w autoklawach tytanowych, przy czym w analizie uzyskanych rezultatów całkowicie pomija się wpływ tytanu metalicznego czy odpowiednich jonów tytanu na proces ługowania, przyjmując upraszczające założenia, że w obecności tlenu pod odpowiednim ciśnieniem tytan ulega całkowitej pasywacji uzyskując tym samym znaczną odporność chemiczną [1,2].

Odporność chemiczna tytanu znacznie zmniejsza się w roztworach chlorków w temperaturach podwyższonych. Tytan w takich warunkach ulega głównie korozji szczelinowej [7]. Utlenianie tytanu w szczelinie jest równoważone przez redukcję tlenu bądź jonów wodorowych na zewnątrz szczeliny. Stąd, podczas ługowania kwasem solnym odpowiednich siarczków metali w temperaturach podwyższonych i pod ciśnieniem tlenu w autoklawach tytanowych procesom ługowania towarzyszy zawsze reakcja tytanu z czynnikiem ługującym.

W celu stwierdzenia odporności korozyjnej stosowanego w procesach ługowania autoklawu firmy "Paar" wykonano następujące próby.

W autoklawie umieszczano 0.5 dm^3 1.5M kwasu solnego. Roztwór ten ogrzewano pod odpowiednim ciśnieniem tlenu. Po 90 min od ustalenia się temperatury pobierano próbkę roztworu oznaczając w niej stężenie jonów żelaza, tytanu oraz stężenie stwierdzonego uprzednio jakościowo nadtlenu wodoru. Uzyskane rezultaty przedstawiono w tab. 1.

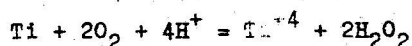
Tabela 1

Wyniki prób testowych odporności korozyjnej autoklawu tytanowego

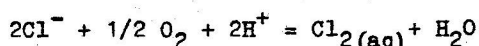
Lp	T °C	$p_{\text{O}_2}^*$ atm	$[\text{Fe(III)}]$ g/dm ³	$[\text{Ti(IV)}]$ g/dm ³	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ g/dm ³
1	110	5.6	0.0864	0.004	0.0018
2		7.9	0.1090		0.0024
3		12.5	0.1085		0.0021
4		16.6	0.1100		0.023
5	130	5.6	0.1000	0.004	0.0012
6		11.9	0.084		0.0025
7		16.6	0.1090		0.0025
8		22.5	0.1080		0.0025
9	150	5.6	-	0.012	0.0055
10		11.9	-		0.0060
11		16.6	0.0254		0.0085
12		21.2	0.0254		0.014

* Ciśnienie tlenu mierzone w temperaturze 90°C.

Analiza wyników przedstawionych w tabeli 1 wskazuje, że stężenie jonów Ti (IV) w roztworze kwasu solnego zależy od temperatury a nie zależy od ciśnienia parcjalnego tlenu. Stwierdzono, że roztwarzaniu tytanu towarzyszy reakcja redukcji tlenu z utworzeniem nadtlenu wodoru. Analiza zawartości tytanu (IV) i nadtlenu wodoru we wszystkich badanych roztworach z wyjątkiem roztworu nr 12 wskazuje na przebieg następującej reakcji;



Zawyżenie wyniku stężenia H_2O_2 w próbce roztworu nr 12 spowodowane może być tym, że w warunkach doświadczenia (150°C i 21.2 atm) może tworzyć się wolny chlor zgodnie z reakcją;



co potwierdza analiza termodynamiczna układu [4].

3. Charakterystyka sfalerytu

Do ługowania używano sfalerytu naturalnego z rejonu Olkusza. Sfaleryt po wzbogaceniu i oczyszczeniu zawierał 94.71% ZnS , 2.04% minerałów rudnych nieprzeźroczystych oraz 3.25% dolomitów. Analiza mineralogiczna wykazała, że badany sfaleryt może zawierać 5% wurcytu i mormatytu ZnFeS_2 , oraz elementarną siarkę, galenę i piryt. Uziarnienie wynosiło od 45 do 100 μm a półilościowa analiza spektralna wykazała obecność w nim następujących pierwiastków - tabela 2. Przedstawiona charakterystyka sfalerytu zawarta jest w pracy [8].

Tabela 2

Półilościowa analiza spektralna sfalerytu

Pierwiastek	Zawartość %	Pierwiastek	Zawartość %
Cd	$10^{-1}-10^0$	Mn	$10^{-3}-10^{-2}$
Te	$10^{-3}-10^{-2}$	Cu	$10^{-2}-10^{-1}$
Si	$10^{-1}-10^{-2}$	Pb	10^{-1}
Al	$10^{-3}-10^{-2}$	Ca	$10^{-1}-10^0$
Fe	$10^{-1}-10^0$	Ag	10^{-3}
Mg	$10^{-1}-10^{-2}$		

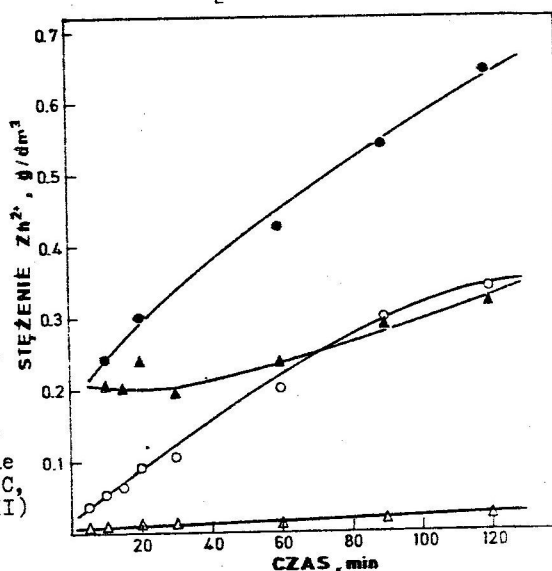
4. Kwaśne ługowanie sfalerytu w obecności tytanu

W celu określenia wpływu metalicznego tytanu na proces rozpuszczania sfalerytu ługowania jego prowadzono w następujących układach;

sfaleryt	+	1.5M HCl	+	O ₂
"	+	"	+	Ti (metal) + O ₂
"	+	"	+	Ti (II, III) + O ₂
"	+	"	+	N ₂
"	+	"	+	Ti (metal) + N ₂
"	+	"	+	Ti (II, III) + N ₂
"	+	0.75M H ₂ SO ₄	+	O ₂
"	+	"	+	N ₂
"	+	"	+	Ti (II, III) + N ₂

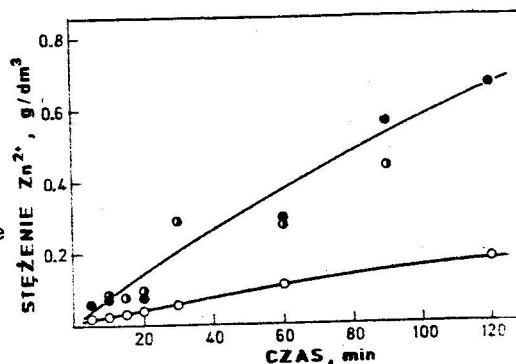
Rys. 1. Wpływ temperatury na ługowanie sfalerytu w 1.5M HCl w warunkach beztlenowych, -Δ- 50°C, -▲- 50°C w obecności Ti(III); -○- 70°C, -●- 70°C w obecności Ti(III).

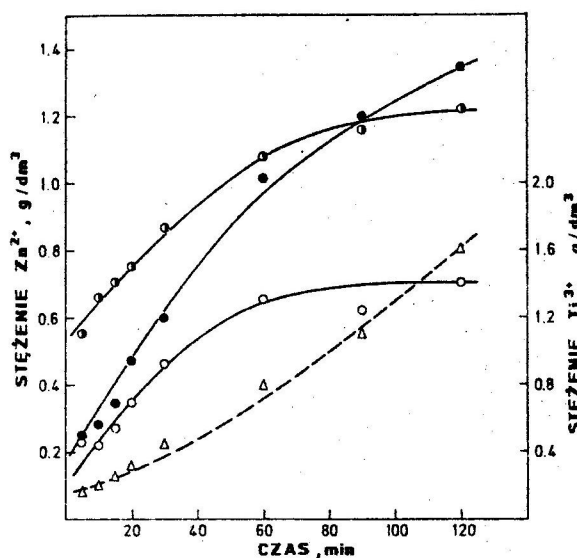
Fig. 1. The temperature dependence of the leaching of sfalerite in 1.5M of HCl in the oxygenless conditions, -Δ- 50°C, -▲- 50°C in the presence Ti(III) -○- 70°C, -●- 70°C in the presence Ti(III).



Rys. 2. Ługowanie sfalerytu w 0.75M H₂SO₄ w temperaturze 90°C, -○- w obecności O₂, -●- w obecności N₂, -○- w obecności N₂ i Ti(III).

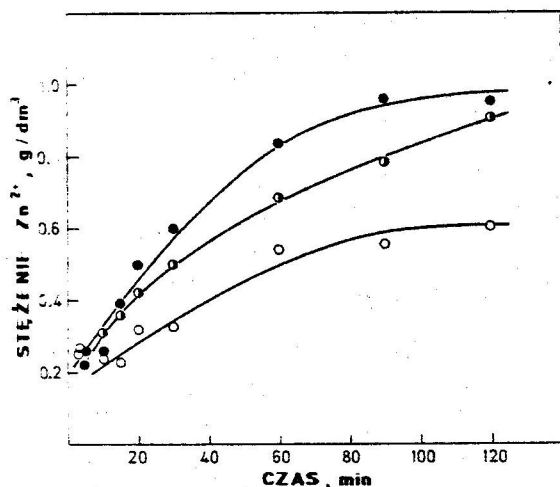
Fig. 2. The leaching of sfalerite in 0.75M of H₂SO₄ at 90°C, -○- in the presence O₂, -●- in the presence N₂, -○- in the presence N₂ and Ti(III).





Rys. 3. Ługowanie sfalerytu w 1.5M HCl w temperaturze 90°C w warunkach beztlenowych
 -o- kwas, -●- Ti (metal)
 -o- Ti(III), -▲- roztworzenie metalicznego tytanu.

Fig. 3. The leaching of sphalerite in 1.5M of HCl at 90°C in the oxygenless conditions
 -o- acide, -●- in the presence Ti (metal), -o- in the presence Ti(III), -▲- dissolving of metallic titanium.



Rys. 4. Ługowanie sfalerytu w 1.5M HCl w temperaturze 90°C w warunkach utleniających,
 -o- czysty kwas, -o- Ti (metal)
 -●- Ti(III).

Fig. 4. The leaching of sphalerite in 1.5M of HCl at 90°C in the oxygen presence,
 -o- acide, -o- in the presence Ti (metal), -●- in the presence Ti(III).

W roztworach ługujących oznaczono stężenie cynku i tytanu w zależności od czasu i temperatury ługowania. Odpowiednie krzywe kinetyczne przedstawiono na rysunkach 1, 2, 3, 4.

Ługowanie sfalerytu w roztworach kwasu siarkowego prowadzono w celu potwierdzenia większej efektywności ługowania kwasem solnym w porównaniu do ługowania kwasem siarkowym przy takim samym stężeniu jonów wodorowych. Ługowania prowadzono w atmosferze tlenu oraz w warunkach beztlenowych.

5. Wnioski

Próby testowe zachowania się tytanu w roztworach kwasu solnego w temperaturach podwyższonych i pod ciśnieniem tlenu oraz przeprowadzone doświadczenia nad kwaśnym ługowaniem sfalerytu w obecności tytanu pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków;

1. Tytan zarówno w postaci czystego metalu jak i odpowiedniego stopu ulega roztwarzaniu w kwasie solnym. Stwierdzono, że w obecności tlenu w roztworach chlorkowych roztwarzaniu tytanu towarzyszy powstawanie wody utlenionej. Obecność jonów tytanowych w chlorkowych roztworach ługujących minerały siarczkowe ma duży wpływ na proces ługowania minerałów siarczkowych co wykazano poniżej.
2. Stwierdzono bardzo korzystny wpływ temperatury na wyługowanie cynku ze sfalerytu zarówno w układach bez tytanu jak i w jego obecności rys. 1, 3. W temperaturze 50°C ługowanie ZnS kwasem solnym praktycznie nie zachodzi. Takie samo ługowanie w obecności tytanu metalicznego pozwala po 2 godz. na 12%-ową ekstrakcję cynku z siarczku. Wzrost temperatury do 70°C znacznie wzmaga ługowanie sfalerytu. Niemniej dopiero w temperaturze 90°C w obecności tytanu metalicznego uzyskano znaczne, bo 62%-owe wyługowanie cynku ze sfalerytu.
3. Potwierdzono większą efektywność ługowania sfalerytu w kwasie solnym w porównaniu do ługowania w kwasie siarkowym. Różnice te są bardzo duże w warunkach utleniających. W warunkach nieutleniających różnice są znacznie mniejsze rys. 2, 3 a krzywe kinetyczne ługowania sfalerytu uzyskane w 1.5M HCl i w 0.75M H_2SO_4 mają zupełnie inny charakter. Zauważyć należy, że w warunkach nieutleniających po około 2 godz. ługowania uzyskiwano porównywalny stopień wyługowania cynku ze sfalerytu.
4. Wykazano bardzo istotny wpływ obecności zarówno tytanu metalicznego jak i jonów tytanowych na wzrost wyługowania cynku ze sfalerytu, przy czym wyługowanie cynku w roztworach beztlenowych jest znacznie większe niż w obecności tlenu. Ługowanie sfalerytu w temperaturze 90°C w atmosferze azotu w obecności tytanu metalicznego, po okresie początkowym trwającym około 20 min, przebiega znacznie szybciej niż w identycznych warunkach lecz bez tytanu. Na podstawie analizy krzywych kinetycznych obrazujących ługowanie sfalerytu w obecności odpowiednich jonów tytanu w warunkach utleniających i beztlenowych rys. 3, 4 wnioskować można, że za wzrost ługowności cynku ze sfalerytu odpowiedzialne są jony tytanu (II) i (III) tworzące się podczas roztwarzania metalicznego tytanu.

5. Jony tytanu wykazują swój specyficzny wpływ na ługowanie sfalerytu jedynie w obecności jonów chlorkowych (w warunkach beztlenowych).

Literatura

1. Habashi F., Chalcopyrite - Its Chemistry and metallurgy, Mc Graw-Hill, New York, London, 1978.
2. Mizoguchi T., Habashi F., Mineral Process, 8, 1981, 177-94.
3. Majima H., Awakura Y., Miskaki N., Metall. Trans. B, 12B, 1981, 645.
4. Kołodziej B., Habashi F., Can. J. Chem. 63, 4, 935, 1985.
5. Kołodziej B., Physicochem. Probl. Miner. Process, 17, 1985, 119-130.
6. Pourbaix M., Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, 1966.
7. Leckie, H.P., Uhlig, H.H., J. Electrochem. Soc., 113, 1966, 1262.
8. Sprawozdanie z prac Instytutu Górnicztwa Politechniki Wrocławskiej, 1986.

ABSTRACT

Kołodziej B., Adamski Z., 1987. The influence of titanium on the leaching of sphalerite by means of hydrochloric acid at elevated temperatures., Physicochem. Probl. Miner. Process., 19; 275-283 (polish text). 293-301.

Investigations of the leaching of sulphide minerals and polymetallic concentrates of sulphides in hydrochloric acid solutions at elevated temperatures and in the presence of oxygen have indicated that their solubility in chloride solutions is much more intensive than in sulphuric acid solutions. Investigations of the solubility were performed in autoclaves made from titanium.

The paper presents investigations of the solubility of titanium in hydrochloric acid solutions at elevated temperatures, and the influence of metallic titanium and titanium ions on the leaching of sphalerite. The leaching was performed at 50°C to 90°C in the presence of oxygen as well as in deoxygenated solutions. The very advantageous influence of titanium on the sphalerite leaching process was observed but in deoxygenated solutions, the leaching of ZnS was much higher than in the solution saturated with oxygen.

СОДЕРЖАНИЕ

Б.Колодзей, З.Адамски, 1987. Влияние титана на выщелачивание сфалерита растворами соляной кислоты в повышенных температурах. Физикохимические вопросы обогащения, 19; 293-301.

Исследования над выщелачиванием чистых сульфидных минералов как и над полиметаллическими сульфидными концентратами в растворах соляной кислоты в повышенных температурах и в присутствии кислорода показали, что растворение их в хлоридных растворах протекает интенсивнее, чем в растворах сернистой кислоты. Исследования над растворимостью проводилось в титановых автоклавах.

В работе представлены: исследования над растворимостью титана в растворах соляной кислоты в повышенных температурах, исследования над влиянием металлического титана и его ионов на выщелачивание сфалерита. Выщелачивание проводилось в 1,5М HCl в температурах с 50 до 90°C в присутствии кислорода и при его отсутствии. Показано позитивное влияние титана на выщелачивание сфалерита, при чем выщелачивание цинка в растворах безкислородных значительно выше, чем в растворах насыщенных кислородом.