

Wanda WAŻEWSKA-RIESENKAMPF *,
Jan GUŚPIEL *,
Piotr OZGA *

STRUKTURA SUROWCÓW CYNKOWYCH A ICH WŁASNOŚCI HYDROMETALURGICZNE

Zbadano strukturę krajowych koncentratów sfalerytu i strukturę produktów ich utlenienia - blendy prażonej, przy czym szczególną uwagę poświęcono powstającym żelazinom cynku, magnezu i żelaza. Uzyskane wyniki wraz z wynikami badań kinetycznych wykonanych dla preparatów modelowych pozwoliły na dokonanie analizy procesów przebiegających podczas ługowania blendy prażonej roztworami kwasu siarkowego. Stwierdzono, że niekorzystny wpływ związków magnezu na hydrometalurgiczne własności blendy prażonej można ograniczyć drogą wycofywania żelazinów cynkowo-magnezowo-żelazowych z obiegu produkcyjnego.

Wstęp

Podstawową operacją w technologii hydrometalurgicznego otrzymywania cynku jest ługowanie surowców roztworami kwasu siarkowego. Bliższe wniknięcie w procesy fizyko-chemiczne przebiegające podczas tej operacji jest możliwe jedynie w oparciu o znajomość charakterystyki mineralogicznej przerabianych minerałów. Ułatwia ona zbadanie kinetyki roztwarzania poszczególnych faz i pozwala przewidzieć skład powstających roztworów i szlamów, co z kolei stwarza podstawy do wyboru schematu ługowania, sposobu oczyszczania roztworów i poprawy wskaźników produkcyjnych.

Najszerzej stosowanym surowcem hydrometalurgii cynku jest produkt utleniającego prażenia koncentratów siarczku cynkowego, zwany blendą prażoną. Podstawowym składnikiem tego materiału jest tlenek cynkowy. Podczas ługowania blendy prażonej kwasem siarkowym, ZnO przechodzi do

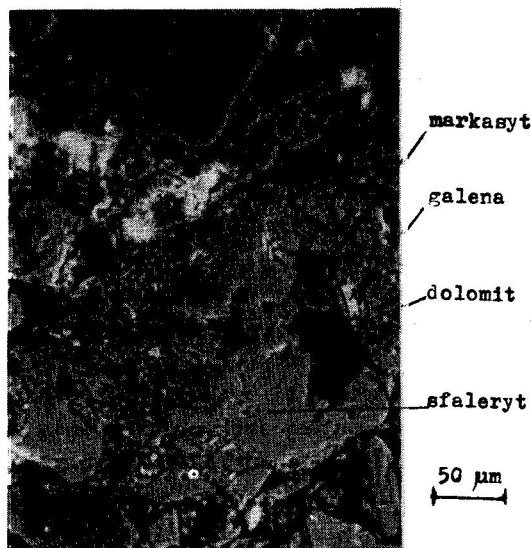
*Instytut Podstaw Metalurgii im. A. Krupkowskiego PAN, Kraków

roztworu dając siarczan, z którego następnie drogą elektrolizy uzyskuje się cynk metaliczny. Te proste reakcje chemiczne stanowią podstawę hydrometalurgicznej metody otrzymywania cynku. O schemacie technologicznym i wskaźnikach procesu decyduje jednak obecność różnych domieszek towarzyszących przerabianym surowcom. One to obniżają szybkość ługowania, zanieczyszczają roztwory siarczanu cynkowego i stanowią źródło powstających szlamów.

W miarę wyczerpywania się i ubożenia złóż, zakłady cynkowe są zmuszane do przerabiania blendy prażonej o rosnącym i poszerzającym się zespole zanieczyszczeń. W zagranicznych zakładach elektrolizy cynku do najbardziej kłopotliwych domieszek należą wysokie ilości związków żelaza, jak też związki metali o wyższym potencjale elektrochemicznym niż potencjał cynku. Krajowa blendra prażona charakteryzuje się natomiast współobecnością związków magnezu i żelaza, jakkolwiek zawartość żelaza jest tu stosunkowo niewysoka.

Prażenie utleniające koncentratów sfalerytu

Krajowym koncentratom siarczku cynkowego (sfalerytu β -ZnS) [1] towarzyszą pozostałości skały płonej złóż, jaką jest dolomit $\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$. Koncentraty zawierają dolomit w formie wolnych okruchów o wielkości $< 10 \mu\text{m}$ oraz w zrostach ze sfalerytem, między innymi w zrostach typu wewnętrznego (rys. 1). Obecna jest również galena PbS w postaci okruchów wolnych i zrostów ze sfalerytem, jak też siarczki żelaza (zapewne



Rys. 1. Koncentrat flotacyjny sfalerytu. Obraz SEI
Fig. 1. Flotation concentrate of sphalerite SEI image

markasyt) w zrostach wewnętrznych z dolomitom i sfalerytem. Krzemionka występuje jako kwarc. Niewielką domieszkę stanowi kalcyt CaCO_3 . Przykładowy skład chemiczny koncentratów sfalerytu podano w tabeli 1.

Tabela 1
Skład chemiczny koncentratu sfalerytu, prażonej blendy cynkowej

	Koncentrat flotacyjny sfalerytu	Zawartość, % ciąż.			
		Prażona blendy cynkowa		Koncentrat żelazinowy	
		1	2	1	2
Zn	53,25	64,9	61,5	29,0	22,8
Mg	0,54	0,63	0,87	1,70	1,78
Fe	4,29	5,36	6,23	41,5	46,1
Pb	2,02	2,30	2,75	n.o.	0,24
CaO	1,33	1,95	3,14	n.o.	0,27
SiO_2	0,70	0,85	0,97	n.o.	0,61
S	31,60	0,78	0,20	4,85	1,05
SO_4	0,30	1,74	2,03	n.o.	0,60
Średni wzór fazy tlenkowej		$(\text{Zn}_{0,98}\text{Mg}_{0,02})_0$	$(\text{Zn}_{0,96}\text{Mg}_{0,04})_0$		
Stosunek parametrów sieciowych tlenku cynkowego $\frac{a}{b}$		1,601385	1,600680		
Ilość koncentratu żelazinowego uzyskanego z prażonej blendy cynko- wej, % ciąż.		12	13,5		

Koncentraty sfalerytu utleniane są powietrzem w piecach fluidyzacyjnych, w których temperatura sięga około 1170–1230 K. Tworząc warstwę fluidalną, koncentraty utleniają się w warunkach wzrastającej prężności tlenu i malejącej prężności powstających tlenków siarki. Skład fazowy blendy prażonej na ogół nie osiąga składu równowagowego, jaki odpowiada końcowym parametrom procesu (około 1170 K, prężność parcjalna tlenu 0,21 atm.). Dla układu wieloskładnikowego (tab. 1), jaki ten materiał stanowi, brak jest w tym zakresie pełnej charakterystyki termodynamicznej.

Obok reakcji utleniania siarczaków, podczas prażenia koncentratów następuje rozkład dolomitu, powstawanie siarczku wapniowego i częściowo magnezowego oraz ortokrzemianu cynkowego. Dla hydrometalurgicznych własności blendy prażonej szczególne znaczenie posiada jednak tworzenie się żelazinów. Powstające żelaziny żelaza, cynku i magnezu $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (magnetyt), ZnFe_2O_4 i MgFe_2O_4 posiadają zdolność tworzenia nieograniczonych szeregów wzajemnych roztworów stałych. Związki te krystalizują w strukturze spineli (grupa przestrzenna $\text{Fd } 3 \text{ m}$), w której aniony tlenu tworzą kubiczną sieć przestrzenną gęsto upakowaną, a kationy zajmują część utworzonych w ten sposób położeń tetraedrycznych i oktaedrycznych. Pełna charakterystyka spinelu wymaga zatem znajomości ilościowego rozkładu kationów między obydwa typami położeń.

Struktura prażonej blendy cynkowej

Badania struktury blendy prażonej [2,3] przeprowadzono na kilku partiach tego materiału o zawartości siarki siarczkowej 0,20-0,78% cięż. S_g . Ilości te nie przekraczają granicy, określonej normami produkcyjnymi. W próbkach blendy prażonej zidentyfikowano rentgenograficznie: tlenek cynkowy z izomorficzną domieszką MgO jako fazą podstawową oraz spinel $Me Me_2O_4$ i siarczan wapniowy, a w pozostałości po ługowaniu rozcieńczonym kwasem siarkowym ($<1 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$) także sfaleryt i ortokrzemian typu willemitu Zn_2SiO_4 .

Obecność jonów magnezowych w sieci krystalograficznej ZnO potwierdzono za pomocą mikrosondy rentgenowskiej oraz przez pomiar stosunku parametrów sieciowych $\frac{c}{a}$ tego związku: wartość ta maleje ze wzrostem zawartości Mg (tab. 1), a dla czystego ZnO wynosi 1,601986 [2-4]. Oszacowany na podstawie wyników ługowania próbek kwasem siarkowym ($10 \rightarrow 5 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$, temperatura otoczenia) skład chemiczny tlenku cynkowo-magnezowego mieści się w granicach $(Zn_{0,96}Mg_{0,04})O - (Zn_{0,99}Mg_{0,01})O$.

$(Zn,Mg)O$ występuje w blendzie prażonej w postaci ziarn drobnych, wielkości $\leq 5 \mu m$, w zrostach z równomiernie rozmieszczonym krzemianem, zapewne $(Zn,Mg,Fe^{II})_2 SiO_4$. Równomierność rozkładu krzemianu pozwala sądzić, że związek ten nie powstał bezpośrednio z kwarcu, lecz z utworzonej w piecu fluidyzacyjnym przejściowej fazy ciekłej - krzemianu ołowianowego lub eutektyki typu $FeS-FeO-SiO_2$ [5].

Obok ziarn drobnych i pewnej ilości okruchów sfalerytu blenda prażona zawiera agregaty, sięgające rozmiarami kilkuset mikrometrów. Składają się na nie: sfaleryt, żelaziny, jak też siarczan wapnia i magnezu w zrostach z drobnymi ziarnami tlenku i krzemianu. Celem wyizolowania powyższych agregatów dla dalszych badań w postaci maksymalnie oczyszczonej od tlenków i krzemianów, próbki blendy prażonej poddano kolejnym ługowaniom z zachowaniem następujących warunków.

- 1 - roztwór wodny o stężeniu $100 \rightarrow 40 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ i o temperaturze $80^\circ C$ przez okres 1 godz. wyługowanie tlenków i ortokrzemianów,
- 2 - wodny roztwór 25% $NaCl$ o temperaturze otoczenia, przez okres 2 godz. rozpuszczenie $PbSO_4$ wytrąconego w poprzedniej operacji,
- 3 - woda destylowana.

Analiza rentgenograficzna pozostałości, o składzie chemicznym podanym w tab. 1 wykazała, że są to koncentraty żelazynów z pewną domieszką sfalerytu.

Przegląd struktury koncentratów wyizolowanych z próbek blendy prażonej i uszeregowanych według malejącej zawartości S_g rzuca światło na zmiany, jakim materiał ten ulegał w końcowym etapie procesu fluidyzacyjnego. I tak w koncentracie wyodrębnionym z blendy prażonej o zawar-

Rys. 2. Blenda prażona o zawartości 0,78% S_S - ziarno sfalerytu ze śladami powierzchniowego utlenienia. Obraz BEI

Fig. 1. Zinc calcine containing 0,78% S_S - sphalerite grain with traces of surface oxidation BEI image



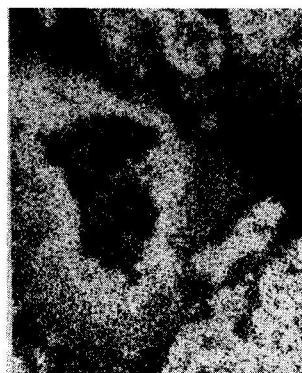
tości 0,78% S_S występowały jeszcze wolne ziarna sfalerytu ze śladami utlenienia powierzchniowego (rys. 2.). Obserwowano również fragmenty, w których zachowała się pierwotna struktura sfalerytu z wewnętrznymi zrostami dolomitu i markasytu (rys. 3a-3f) przetworzona na zrosty tlenku cynkowego z obszarami występowania siarczanów wapnia i magnezu oraz tlenków żelaza, cynku i magnezu. Natomiast koncentrat pochodzący z blendy prażonej o zawartości 0,20% S_S zawierał sfaleryt już tylko w zrostach z żelazinami (rys. 4a-4e). Podczas gdy w pierwszym koncentracie rozmieszczenie Fe, Zn i Mg w obszarach współobecności tlenków tych metali nie było jeszcze wyrównane, a więc występowały tu żelazyny i tlenki niejednego składu, w blendzie prażonej o zawartości 0,20% S_S skład chemiczny obszarów występowania Fe, Zn i Mg był już wyrównany. Wzrost stopnia jednorodności żelazynów z postępującym utlenianiem się koncentratów w końcowym etapie prażenia potwierdzono metodą spektroskopii Mossbauera oraz drogą ilościowej analizy rentgenowskiej w mikroobszarach badanych koncentratów żelazynowych[2,3].

Zmiany w strukturze spineli, następujące podczas procesu fluidyzacyjnego polegają nie tylko na ich fizycznej homogenizacji. Drugim czynnikiem jest postępujące - w miarę wzrostu prężności tlenu - utlenianie żelazynu żelazawego z towarzyszącym temu procesowi wytwarzaniem żelazynu cynkowego. O procesie tym świadczy pośrednio wzrost średniego parametru sieciowego spineli[4]. W warunkach równowagi zdeterminowanej

a)



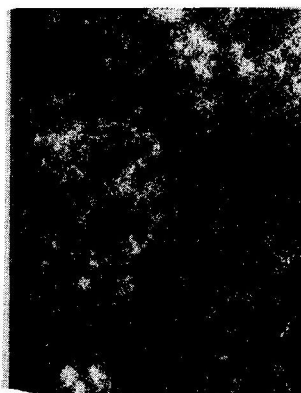
b)



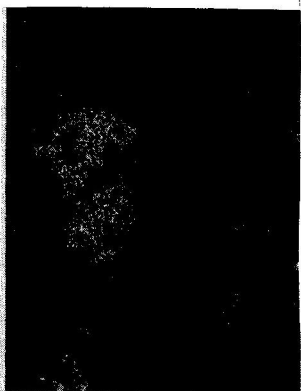
c)



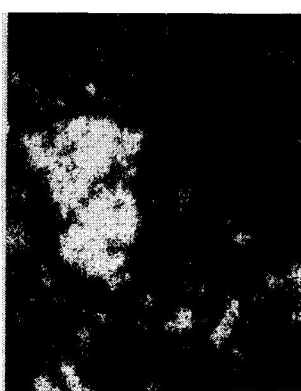
d)



e)



f)

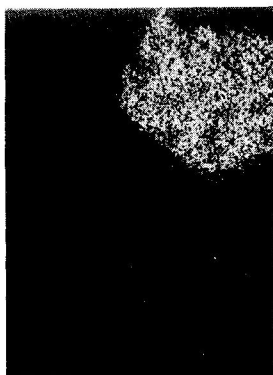


Rys. 3. Koncentrat żelazinowy wyodrębniony z blendy prażonej o zawartości 0,78% S_S . a - obraz BEI, b, c, d, e, f - rozmieszczenie Zn, Mg, Fe, S, Ca
 Fig. 3. Ferrite concentrate isolated from zinc calcine containing 0,78% S_S . a - BEI image; b, c, d, e, f - Zn, Mg, Fe, S, Ca distribution

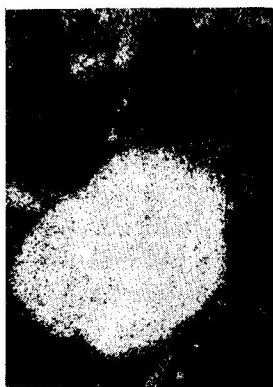
a)



b)



c)



d)



e)



Rys. 4. Koncentrat żelazinowy wyciętny z blendy prażonej o zawartości 0,20% S_S . a - obraz BEI, b, c, d, e - rozmieszczenie S, Fe, Zn, Mg

Fig. 4. Ferrite concentrate isolated from zinc calcine containing 0,20% S_S . a - BEI image; b, c, d, e - S, Fe, Zn, Mg distribution

końcowymi parametrami prażenia koncentratów sfalerytu, faza spinelowa stanowi roztwór stały żelazinów cynku i magnezu z pewną domieszką żelazinu żelazawego.

Na podstawie wyników badań strukturalnych oraz analiz chemicznych, fazę żelazinową występującą w blendzie prażonej o zawartości 0,20% S_S określono jako roztwór stały, który zawiera 0,7 $ZnFe_2O_4$, 0,2 $MgFe_2O_4$ i 0,1 $Fe^{II}Fe_2O_4$.

Jak wynika z obliczeń termodynamicznych[4], w stanie równowagi odpowiadającej końcowym parametrom procesu fluidyzacyjnego, spinel o podobnym stosunku molowym Zn : Mg i granicznej zawartości Fe^{II} stanowi roztwór stały, który zawiera 0,74 $ZnFe_2O_4$, 0,21 $MgFe_2O_4$ i 0,05 $Fe^{II}Fe_2O_4$. Skład badanego spinelu można zatem uważać za zbliżony do składu równowagowego. Rozkład kationów w położeniach tetra- i oktaedrycznych w powyższym żelazinie wyznaczono metodami: rentgenograficzną i neutronograficzną, uzyskując zbliżone wyniki, odpowiednio[3]:

$(Zn_{0,70}Mg_{0,02}Fe_{0,28}^{III})$ tetra $[Mg_{0,18}Fe_{0,10}^{II}Fe_{1,72}^{III}]$ okta O_4 oraz

$(Zn_{0,70}Mg_{0,05}Fe_{0,25}^{III})$ tetra $[Mg_{0,15}Fe_{0,10}^{II}Fe_{1,75}^{III}]$ okta O_4 .

Wpływ rozkładu kationów na własności hydrometalurgiczne żelazinów jest sprawą dyskusyjną i wymaga wyjaśnienia na drodze doświadczalnej.

Przedstawione wyniki badań strukturalnych wskazują, że cynk i magnez występują w prażonej blendzie cynkowej w postaci kilku różnych faz. Zawartość poszczególnych postaci cynku i magnezu w materiale o zawartości 0,20% S_S oszacowano na podstawie danych tab. 1, kształtuje się następująco: około 90% całkowitej ilości cynku występuje jako tlenek, około 4% jako żelazin, 0,7% jako siarczek, reszta w formie ortokrzemianu z pewną domieszką siarczynu; natomiast dla magnezu dane te kształtują się inaczej - w formie tlenku występuje zaledwie około 70% całkowitej ilości tego pierwiastka, w postaci żelazinu aż około 28%. Obok tych składników blendy prażona zawiera również około 7,6% cięż. $CaSO_4$ oraz 1,9% cięż. PbO .

Własności hydrometalurgiczne blendy prażonej

O zachowaniu się poszczególnych składników blendy prażonej podczas ługowania decydują dwa podstawowe czynniki: przemiany chemiczne, jakim składniki te ulegają pod działaniem kwasu siarkowego oraz kinetyka tych reakcji.

Tlenki i żelaziny obecne w blendzie prażonej reagują z kwasem siarkowym dając rozpuszczalne siarczyny. Modelowe badania kinetyki tych reakcji przeprowadzono dla tlenków cynku i magnezu, jak też żelazinów

cynku, magnezu i żelaza^{II} oraz roztworów stałych ZnFe_2O_4 - MgFe_2O_4 . W przypadku tlenków posłużono się metodą wirującego dysku, w przypadku żelazinów - metodą roztwarzania materiałów proszkowych[6-9]. Stwierdzono przy tym, że wszystkie badane związki roztwarzają się homotetycznie, zgodnie z modelem nieprzereagowanego kurczącego się jądra. Szybkość roztwarzania tlenków jest o 4-5 rzędów wielkości wyższa od prędkości wyznaczonych dla żelazinów, przy czym domieszka izomorficzna magnezu w żelazinie cynkowym obniża szybkość roztwarzania tego związku. I tak na przykład w roztworze o stężeniu $100 \text{ d/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ w temperaturze 55°C dla szybkości wirowania dysku 90 min^{-1} szybkość roztwarzania wynosi $[\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}]$: $\text{ZnO} - 4 \cdot 10^{-2}$, $\text{MgO} - 1,6 \cdot 10^{-2}$ wobec $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4 - 1,53 \cdot 10^{-6}$, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 - 2,9 \cdot 10^{-7}$, $(\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5})\text{Fe}_2\text{O}_4 - 0,93 \cdot 10^{-7}$ i $\text{MgFe}_2\text{O}_4 - 0,46 \cdot 10^{-7}$.

Podczas procesu ługowania blendy prażonej stosunek szybkości rozpuszczania faz żelazinowych do szybkości roztwarzania tlenków jest niższy, niżby to wynikało z danych kinetycznych, uzyskanych dla modelowych preparatów poszczególnych związków chemicznych. Wchodzi tu bowiem w grę również czynnik, związany z morfologią materiału ługowanego: żelaziny występują w postaci agregatów i dlatego posiadają znacznie niższą powierzchnię właściwą niż drobnokrystaliczne tlenki. Jest więc zrozumiałe, że w trakcie ługowania tlenków żelaziny ulegają działaniu kwasu w niewielkim stopniu. Dlatego też w celu ich roztworzenia zakłady cynkowe na całym świecie stosują operację ługowania wtórnego przy wysokich stężeniach kwasu i w wyższych temperaturach.

Wprowadzenie operacji wtórnego ługowania do praktyki zakładów krajowych podwyższyło uzysk cynku o kilka procent. Równocześnie powstał jednak problem dodatkowego roztwarzania żelazinowej postaci magnezu, dopływu siarczanu magnezowego do roztworów obiegowych i kumulowania się w nich tej soli. Dlatego też uważa się za celowe zmodyfikowanie schematu technologicznego ługowni przez wycofywanie określonych ilości trudno rozpuszczalnych części gęstwy cynkowej i kierowanie ich do przeróbki ogniowej w piecach przewałowych.

Obecnie w blendzie prażonej ortokrzemiany cynkowo-magnezowo-żelazowe ulegają pod działaniem kwasu siarkowego rozkładowi z wytwarzaniem zolu kwasu krzemowego oraz siarczanów, które przechodzą do roztworu. Zol ulega w końcowym etapie ługowania koagulacji tworząc jeden z najbardziej objętościowych składników szlamu. Również siarczan wapniowy i tlenek ołowiu stanowią źródło powstających szlamów: pierwszy przechodzi podczas ługowania w grubokrystaliczny gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, drugi - w drobnokrystaliczny siarczan ołowiu. Fizyko-chemiczne własności szlamów i wpływ tych własności na procesy sedimentacji i filtracji gęstw były przedmiotem osobnych prac[10]. Wyniki tych prac stanowią dodatkowy dowód na istnienie ścisłych związków między strukturą surowców, a ich własnościami hydrometalurgicznymi.

Literatura

1. Riesenkampf W., Hamankiewicz M., Sposób występowania dolomitu w koncentracie flotacyjnych sfalerytu, *Prace Mineralogiczne*, 70, 1981, 7-13.
2. Riesenkampf W., Hamankiewicz M., Karp J., Korecki J., Obuszko Z., Gerasimow E., Sposób występowania magnezu w przemysłowych produktach prażenia koncentratów sfalerytu, *Prace Mineralogiczne*, 70, 1981, 15-26.
3. Riesenkampf W., Hamankiewicz M., Balagopalan S., Jasieńska S., Korecki J., Obuszko Z., Structure of magnesium-containing zinc calcine, *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)* 93, 1984, C 59-63.
4. Riesenkampf W., Bashkirov L., Shapovalova E., Fitzner K., Ozga P., Kubeł W., Structure of ferrites occurring in magnesia-containing zinc calcine, *Arch. Hutn.*, in press.
5. Getskin L.S., Jarygin V.I., Remizov Yu.S., Issledovaniye mekhanizma ferritobrazovaniya pri obzhige ekvimolarnykh smesey okislov cinka i zhelaza, *Tsvet. Metally*, 52, 1979, 3-13.
6. Riesenkampf W., Ryczaj K., Guśpiel J., Problem magnezu w hydrometalurgii cynku, *Rudy Metale*, 29, 1984, 14-18.
7. Guśpiel J., Kinetyka roztwarzania tlenków występujących w cynkowej blendzie prażonej. I. Roztwarzanie MgO w roztworach kwasu siarkowego, *Materiały Sympozjum Hydrometalurgia 86*, AGH-IMN, Kraków.
8. Ryczaj K., Riesenkampf W., Kinetics of the dissolution of zinc-magnesium ferrites in sulphuric acid solutions related to zinc leach processes, *Hydrometallurgy*, 11, 1983, 363-370.
9. Ozga P., Kinetyka roztwarzania spineli występujących w cynkowej blendzie prażonej. I. Roztwarzanie Fe_3O_4 w roztworach kwasu siarkowego, *Materiały Sympozjum Hydrometalurgia 86*, AGH-IMN, Kraków.
10. Ważewska-Riesenkampf W., Wpływ fizyko-chemicznych własności gęstw cynkowych na przebieg oddzielania fazy ciekłej od stałej, *Arch. Hutn.*, 10, 1965, 3-34.

ABSTRACT

Ważewska-Riesenkampf W., Guśpiel J., Ozga P., 1986. Structure of zinc raw materials and their hydrometallurgical properties. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 18, 11-21, (polish text).

The structure of both Polish sphalerite concentrates and the product of their oxidizing roasting - zinc calcine-have been

investigated with special regard to the formation of zinc, magnesium and iron ferrites. The results obtained, connected with the results of kinetics measurements carried out for model preparations, permitted an analysis of the processes occurring during the leaching of zinc calcine in sulphuric acid solutions. It is concluded that the undesirable influence of magnesium compounds on the hydrometallurgical properties of zinc calcine may be reduced by removing.

СОДЕРЖАНИЕ

В.Важевска-Ризенкамф, Я.Гусьпель, П.Озга, 1986. Структура цинкового сырья и его гидрометаллургические свойства. Физико-химические вопросы обогащения, 18; 11-21.

Исследована структура отечественных концентратов сфалерита и структуры продуктов их окислительного обжига - цинкового огарка, причем, особому вниманию подвергнуты образующиеся ферриты цинка, магния и железа. Полученные результаты совместно с результатами кинетических исследований, проведенных для модельных препаратов, позволили провести анализ процессов, сопутствующих выщелачиванию цинкового огарка растворами серной кислоты. Констатируется, что отрицательное влияние соединений магния на гидрометаллургические свойства цинкового огарка можно ограничить путем вывода - магнией - железистых ферритов из производственного кругооборота.