

Barbara KOŁODZIEJ *

RÓWNOWAGI TOWARZYSZĄCE PROCESOM ŁUGOWANIA METALI I SIARCZKÓW METALI CHLORKOWYMI ROZTWORAMI UTLENIACZY

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 (temperatura, ciśnienie). W prezentowanej pracy podjęto próbę wyjaśnienia tego zjawiska w oparciu o analizę zarówno równowag chemicznych i elektrochemicznych mających miejsce w układzie chlor-woda jak i równowag towarzyszących procesom rozpuszczania metali i siarczków metali w chlorkowych roztworach utleniaczy.

1. Wstęp

Badania ługowania zarówno czystych minerałów siarczkowych takich jak chalkopiryt, sfaleryt 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 - 4].

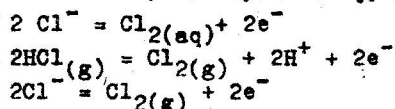
W prezentowanej pracy podjęto próbę wyjaśnienia tego zjawiska w oparciu o analizę zarówno równowag chemicznych i elektrochemicznych mających miejsce w układzie chlor-woda jak i równowag towarzyszących pro-

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

cesom rozpuszczania metali i siarczków metali w chlorkowych roztworach utleniających.

2. Równowagi chemiczne i elektrochemiczne w układzie chlor-woda w temperaturach podwyższonych

Równania reakcji chemicznych i elektrochemicznych rozważanych w układzie chlor-woda przedstawiono w tabeli 1, zaś ich równowagi w temperaturach 25,90 i 150°C przedstawiono na diagramach E-pH. Równowagi odpowiednich reakcji w temperaturach wyższych od standardowej wyznaczono w oparciu o metodę Grissa i Coble'a [5,6]. W celu łatwego porównania diagramów E-pH odnoszących się do temperatury 90 i 150°C z diagramem Pourbaix [7] dla 25°C zachowano stosowaną przez niego numerację reakcji. Analiza równowag prezentowanych na diagramach (rys. 1a,b,c) w zależności od temperatury wskazuje, że wzrost temperatury powoduje znaczne obniżenie wartości potencjałów elektrochemicznych następujących reakcji:



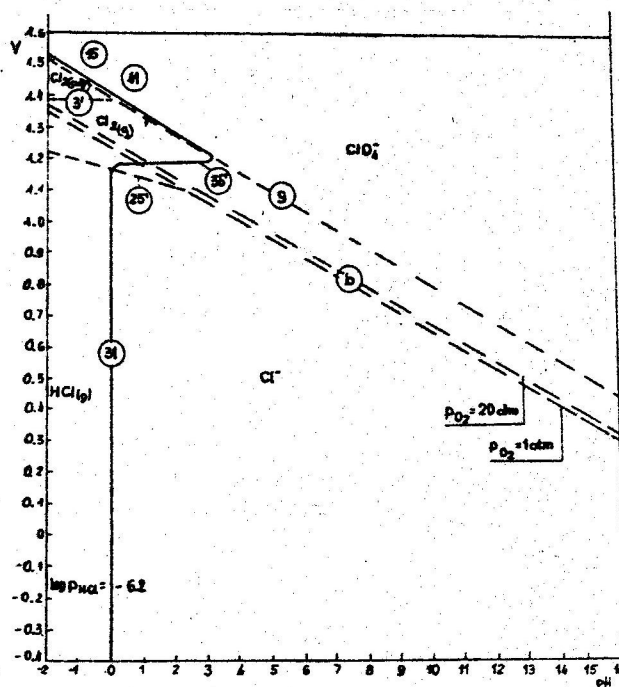
stąd, wraz ze wzrostem temperatury powiększa się obszar termodynamicznej stabilności zarówno chloru gazowego pozostającego w równowadze z gazowym HCl oraz jonami Cl^- jak i wolnego chloru $\text{Cl}_2(\text{aq})$ zawartego w roztworze kwasu solnego (równowaga reakcji 3). Natomiast wzrost temperatury powoduje podwyższenie potencjału reakcji redukcji tlenu $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$, który zależy też od jego ciśnienia parcjalnego.

Tabela 1

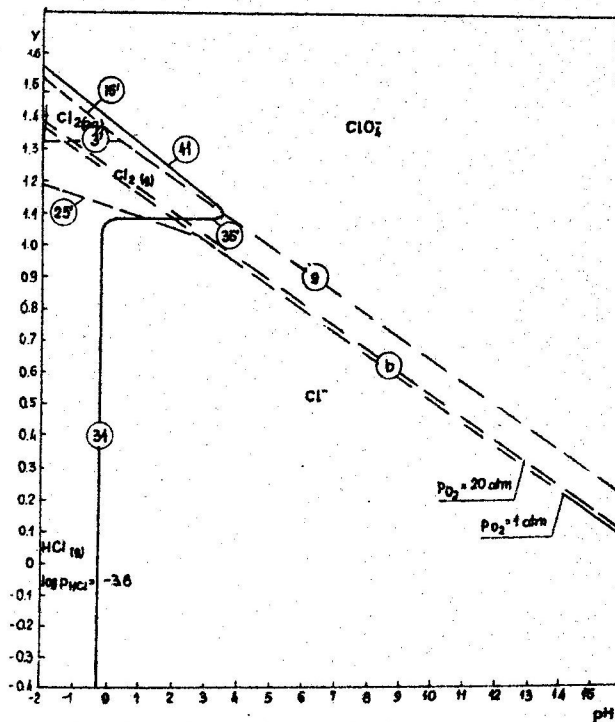
Reakcje chemiczne i elektrochemiczne w rozważanym układzie chlor-woda

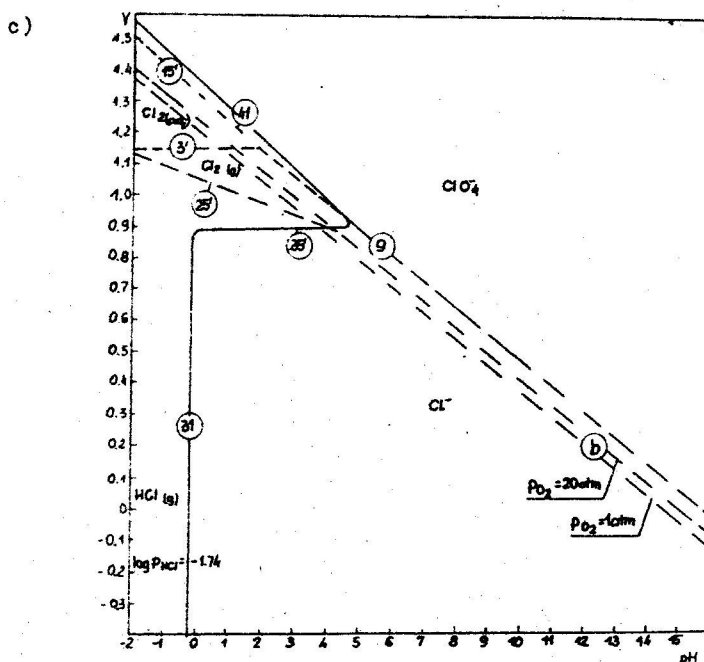
b.	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$
3.	$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
9.	$\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$
15.	$\text{Cl}_2(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^-$
25.	$2\text{HCl}(\text{g}) = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
31.	$\text{HCl}(\text{g}) = \text{Cl}^- + \text{H}^+$
35.	$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$
41.	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^-$

a)



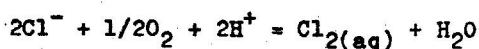
b)





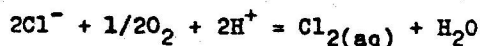
Rys. 1. Diagram równowag E - pH dla układu chlor - woda
a) temperatura 25°C, b) temperatura 90°C, c) temperatura 150°C

Analizując możliwość przebiegu reakcji



stwierdzono, że w temperaturze 25°C potencjał reakcji utleniania jonów Cl^- do $\text{Cl}_2(\text{aq})$ w całym zakresie pH leży powyżej wartości potencjału redukcji O_2 do H_2O .

Jedynie nieznaczną różnicą potencjałów dla reakcji oznaczonej nr 35 (tab. I) i reakcji redukcji tlenu wynosząca maksymalnie 0,06 V dla roztworów HCl o pH < 1,2 może wskazywać na przebieg reakcji utleniania Cl^- do Cl_2 gazowego. Wzrost temperatury do 90°C sprzyja reakcji utlenienia Cl^- do $\text{Cl}_2(\text{g})$. W tej temperaturze różnica potencjałów reakcji 35 i reakcji redukcji tlenu w roztworze HCl o pH < 2,2 wynosi maksymalnie 0,17 V. Natomiast dla przebiegu reakcji;



temperatura 90°C jest nadal za niska. Dopiero diagram E-pH odnoszący się do temperatury 150°C wskazuje, że przebieg powyższej reakcji staje się termodynamicznie uzasadniony. Na podstawie temperaturowych zależno-

ści potencjałów utlenienia i redukcji Cl^- do $\text{Cl}_2(\text{aq})$ i O_2 do H_2O przy założonym ciśnieniu parcjale tleny 20 atm i pH roztworu równym 0 stwierdzono, że przebieg reakcji utlenienia jonów chlorkowych gazowym tlenem staje się możliwy dopiero powyżej 127°C . Podobne rozważania przeprowadzone dla roztworów o zmiennym stężeniu HCl wskazują, że wzrost jego stężenia pozwala na przebieg powyższej reakcji w odpowiednio niższych temperaturach, podobny wpływ ma wzrost ciśnienia parcjale tleny.

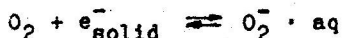
Tworzący się w temperaturach podwyższonych w roztworze kwasu solnego wolny chlor $\text{Cl}_2(\text{aq})$ jako znacznie bardziej aktywny niż tlen czynnik ługujący może powodować wzrost efektywności rozpuszczania w wyżej wymienionych warunkach minerałów siarczkowych miedzi i cynku czy siarczków polimetalicznych. Niemniej fakt ten nie wyjaśnia różnic w wyznaczonych rozpuszczalnościach siarczków metali w kwaśnych roztworach chlorkowych i siarczanowych także w temperaturach niższych od temperatury, w której może pojawić się w układzie wolny chlor.

3. Redukcja tlenu na metalach i minerałach siarczkowych

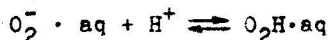
Przedstawiona próba wyjaśnienia wzrostu efektywności ługowania siarczków metali w roztworach chlorkowych i siarczanowych opierająca się na fakcie pojawienia się w układzie wolnego chloru znajduje swoje uzasadnienie jedynie dla procesów przebiegających w temperaturach wyższych od 100°C . Dlatego też, w oparciu o badania własne jak i dane literaturowe przeanalizowano możliwość zachodzenia w układach chlorkowych innych reakcji, które mogłyby tłumaczyć obserwowany wzrost rozpuszczalności zarówno minerałów siarczkowych jak i czystych metali. Zwrócono uwagę na dwa procesy towarzyszące roztwarzaniu metali i minerałów siarczkowych w roztworach kwaśnych w obecności tleny;

- katodową redukcję tleny na metalach i siarczkach metali [8,9,10],
- utleniające własności nadtlenu wodoru powstającego w wyniku redukcji tleny [11].

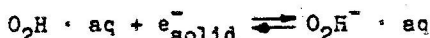
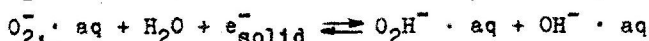
Katodowa redukcja tleny na powierzchniach metali czy odpowiednich siarczków metali przebiega zgodnie z następującymi reakcjami [12];



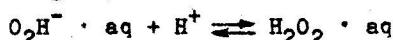
Tworzący się rodnik $\text{O}_2^- \cdot \text{aq}$ w środowisku kwaśnym przekształca się w rodnik $\text{O}_2\text{H} \cdot \text{aq}$



Oba rodniki mogą przyjmować od metalu lub siarczku następny elektron tworząc zgodnie z reakcją odpowiednie formy;

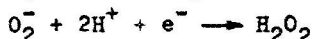
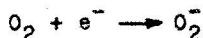


Powstający produkt reakcji O_2H^- pozostaje w równowadze z H_2O_2

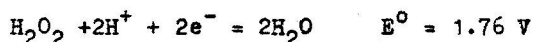


Badania Delahaya [8] wskazują, że nadutlenek wodoru H_2O_2 powstaje w dużych ilościach na powierzchniach takich metali jak Al, Zn, Mg a małe ilości tworzą się na Ni, Fe, Ag, Cu, Su i Pb. Ilość powstającego nadutlenku wodoru jest wypadkową trzech równolegle przebiegających procesów; szybkości tworzenia się H_2O_2 na powierzchni badanego metalu, katalitycznych własności danego metalu w procesie rozkładu H_2O_2 , możliwości przebiegu innych reakcji w wyniku których zużywa się woda utleniona.

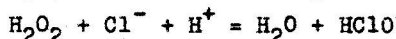
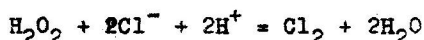
Potwierdzeniem zachodzenia procesu redukcji tlenu na powierzchni minerałów siarczkowych są prace Bieglera i innych [10, 12] obejmujące badania kinetyki i mechanizmu redukcji tlenu na elektrodach siarczkowych a głównie na pirycie. Biegler stwierdzając, że aktywność redukcji tlenu na pirycie zajmuje miejsce pośrednie między aktywnością jego redukcji na rtęci i na srebrze zaproponował mechanizm reakcji identyczny jak to ma miejsce na metalach



Powstająca w wyniku redukcji tlenu woda utleniona może w zależności od warunków jakie stwarza jej środowisko ulegać bądź utlenieniu (rozkładowi z wydzielaniem tlenu), bądź redukcji - działając jako utleniacz o stosunkowo wysokim potencjale utleniającym;

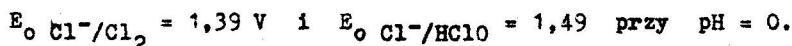


Jeżeli woda utleniona powstawać będzie w środowisku zawierającym jony chlorkowe to zachodzić mogą następujące reakcje;



Potwierdzeniem tego są prace Mohammada i Liebhaafsky [13] obejmujące badania kinetyki redukcji nadutlenku wodoru przez halogenki.

Tworzenie się wolnego chloru oraz kwasu podchloraowego powoduje wzbogacenie układu ługującego o składniki o stosunkowo wysokim potencjale utleniającym wynoszącym odpowiednio:



Dodatkowym zjawiskiem mogącym mieć wpływ na przebieg reakcji utleniania

jonów chlorkowych może być katalityczne działanie jonów miedzi i żelaza [14].

O ile powyższe rozważania mają wpływ na obserwowaną różnicę w efektywności ługowania metali i siarczków metali w roztworach chlorkowych w porównaniu do roztworów siarczanowych to powinno to znaleźć swoje odbicie w niżej zaproponowanych procesach:

- roztworzeniu srebra w kwaśnych roztworach chlorków,
- rozpuszczaniu sfalerytu (ZnS) w kwaśnych roztworach chlorków w obecności tlenu i pirytu przy wyeliminowaniu efektu galwanicznego [3].

4. Roztworzenie srebra w kwaśnych roztworach chlorków

Badania roztwarzania srebra w kwaśnych roztworach chlorków miedzi i żelaza prowadzono w temperaturach 50, 70 i 90°C. Składy odpowiednich roztworów ługujących podano w tabeli 2. Rezultaty badań przedstawiono na rys. 2, 3. Na mechanizm roztwarzania srebra w kwasie solnym (nieodtlenionym) podobnie jak przy roztwarzaniu jego w cyjankach [15] składają się najogólniej następujące etapy:

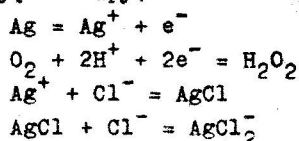
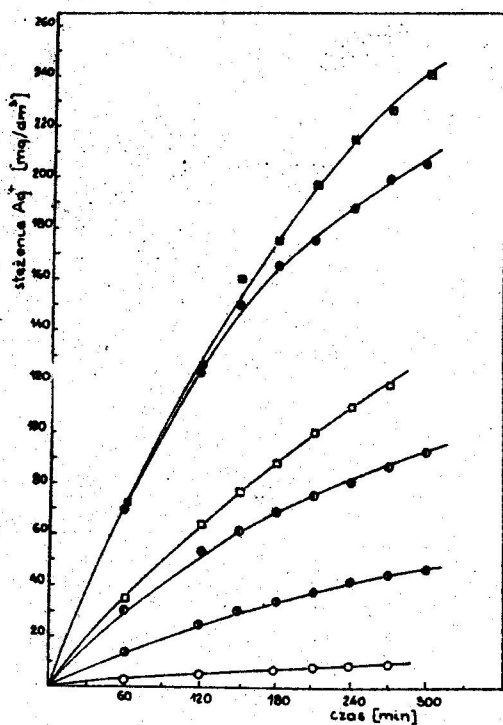


Tabela 2

Składy roztworów chlorkowych stosowanych w ługowaniu srebra

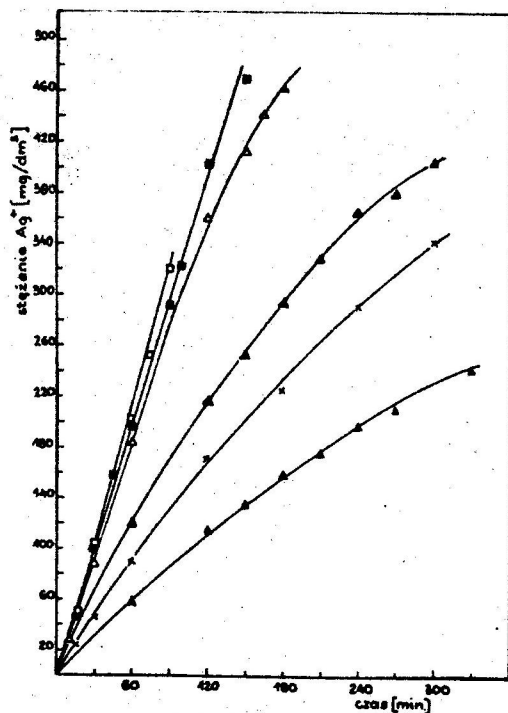
Roztwór	Skład roztworów w mol/dm ³				
	HCl	CuCl ₂	FeCl ₃	FeCl ₂	ΣCl ⁻
1	1	-	-	-	2
2	1	1	-	-	4
3	1	0,5	-	-	3
4	1	0,5	-	-	2
5	1	-	1	-	4
6	1	0,5	-	1	4
7*					

* Roztwór 7 przygotowany w następujący sposób: roztwór 1M FeCl₃ zawierający 1M HCl zredukowano metaliczną miedzią, miedzi dodawano w ilości dwukrotnie większej w stosunku do ilości stechiometrycznej wynikającej z reakcji; $2\text{Fe}^{+3} + \text{Cu} = 2\text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$.



Rys. 2. Zależność wyługowania srebra od składu roztworu ługującego, temperatury i czasu ługowania; odpowiedni skład roztworu podano w tabeli 2

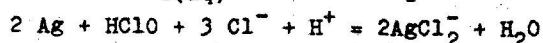
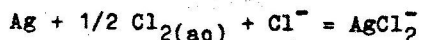
-○- r-r 1, 70°; -●- r-r 4, 50°;
 -○- r-r 4, 70°; -●- r-r 4, 90°;
 -□- r-r 3, 50°; -■- r-r 3, 70°.



Rys. 3. Zależność wyługowania srebra od składu roztworu ługującego, temperatury i czasu ługowania; odpowiedni skład roztworu podano w tabeli 2.

-△- r-r 2, 50°; -▲- r-r 2, 70°;
 -▲- r-r 2, 90°; -■- r-r 5, 90°;
 -□- r-r 7, 90°.

Tworząca się w wyniku roztwarzania srebra woda utleniona [8,12,15] jak to wykazano w poprzednim rozdziale może utleniać jony chlorkowe zgodnie z podanymi tam reakcjami. Powstający wolny chlor czy też kwas podchloryny również reaguje z metalicznym srebrem



Porównanie roztwarzania srebra w czystym kwasie solnym, kwasie solnym zawierającym chlorek żelazawy, bądź chlorek miedziowy, w roztworach kwasu solnego zawierających odpowiednio chlorek żelazawy i chlorek miedziowy, oraz chlorek żelazawy, chlorek miedziowy i chlorkowe kompleksy jonów miedziawych wskazuje, że efektywność czynnika roztwarzającego srebro wzrasta w następującym szeregu;

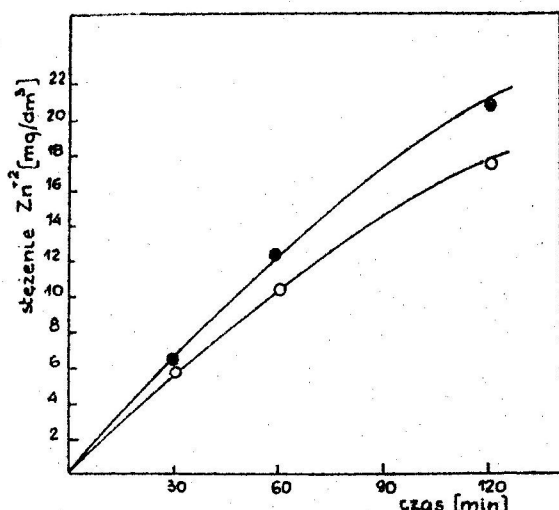
HCl (roztwór nieodtleniony); FeCl₃; CuCl₂; FeCl₂ + CuCl₂; FeCl₂ + CuCl₂ + CuCl₂; wzrost efektywności roztwarzania srebra.

Obserwowany wzrost rozpuszczalności srebra w roztworze HCl w obecności FeCl₃ i jeszcze silniejszy w obecności CuCl₂, wskazuje na to, że zarówno jony żelazowe jak i miedziowe mają bardzo silny wpływ na przebieg reakcji pośrednich towarzyszących roztwarzaniu srebra w układach chlorkowych. Można przypuszczać, że tą reakcją jest reakcja utleniania jonów chlorkowych przez tworzącą się wodę utlenioną. Pośrednie dowody upoważniające do wyciągnięcia powyższego wniosku zawarte są w pracy Baxendale i innych [14] o kinetyce i mechanizmie utleniania jonów żelazowych do żelazowych za pomocą nadtlenu wodoru. Niemniej pełne potwierdzenie powyższego wniosku wymaga badań uzupełniających.

5. Ługowanie sfalerytu w kwaśnych roztworach chlorków w obecności pirytu

Przeprowadzono dwa porównawcze doświadczenia ługowania sfalerytu w kwaśnym roztworze chlorku miedzi i żelaza w temperaturze 90°C przy stałym przepływie tlenu. Skład roztworu ługującego był następujący; 1MHCl, 0,5 MCuCl₂, 1MFeCl₃.

W pierwszym doświadczeniu nie wprowadzono do układu pirytu. Drugie ługowanie prowadzono w identycznych warunkach jak pierwsze w obecności pirytu o uziarnieniu 0,06 - 0,12 mm. Pirytyt pozostawał w ciągłym kontakcie z przepływającym tlenem. Konstrukcja reaktora, w którym prowadzono doświadczenia uniemożliwiała kontakt pirytu z ługowanym siarczkiem cynku. Eliminowało to wpływ efektów galwanicznych na proces rozpuszczania ZnS. Wyniki doświadczeń przedstawiono na rys. 4. Stwierdzono wyższe



Rys. 4. Wpływ obecności piryty na żugowanie sfalerytu

-o- bez piryty,
-•- w obecności piryty

wyługowanie cynku w doświadczeniu drugim, wówczas gdy obecny był w układzie piryty.

Przyjmując zgodnie z wynikami prac Biegla i innych [10], że na powierzchni piryty następuje redukcja tlenu do wody utlenionej wyniki drugiego doświadczenia wskazują na jej dodatni wpływ na proces rozpuszczania trudnoługującego się sfaleryty.

Z uwagi na podobieństwo rozważanego układu do układu w którym obserwowano wzrost efektywności ługowania srebra można sądzić, że zachodzą tu również reakcje pośrednie prowadzące do tworzenia bardziej agresywnych czynników ługujących takich jak wolny chlor i kwas podchloryny.

6. Wnioski

Na podstawie dokonanej analizy termodynamicznej reakcji zachodzących w układzie chlor - woda oraz przeprowadzonych badań nad rozpuszczaniem srebra w chlorkowych roztworach utleniaczy a także rozpuszczalności sfaleryty w roztworach chlorkowych w obecności piryty tj. w takich układach w których w wyniku reakcji pośrednich tworzy się woda utleniona stwierdzono, że;

1. Możliwość przebiegu reakcji $2\text{Cl}^- + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Cl}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$ staje się termodynamicznie uzasadniona w temperaturach wyższych od 127°C (przy ciśnieniu parcjale tlenu $p_{\text{O}_2} = 20 \text{ atm}$). Temperatura ta zależy od stężenia kwasu solnego oraz od ciśnienia parcjale tlenu.
2. Rozpuszczalność srebra w kwaśnych roztworach chlorków żelaza i miedzi

zależy od temperatury, całkowitego stężenia jonów chlorkowych oraz składu roztworu. Przy stałym stężeniu całkowitym chlorków równym 4M efektywność czynnika ługującego wzrasta w następującym szeregu;

HCl(roztwór nieodtleniony), FeCl_3 , CuCl_2 , $\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$, $\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2 + \text{CuCl}_2^-$

wzrost efektywności ługowania

Wzrost rozpuszczalności srebra w kwasie solnym w obecności jonów miedzi i żelaza może wskazywać na duży wpływ tych jonów na przebieg reakcji pośrednich - utleniania jonów chlorkowych tworzącym się nad-tlenkiem wodoru. Niemniej pełne potwierdzenie takiego wniosku wymaga badań uzupełniających.

3. Obecność pirytu, czynnika na którym stwierdzono możliwość tworzenia się wody utlenionej wpływa na wzrost rozpuszczalności sfalerytu (przy wyeliminowaniu efektu galwanicznego) w roztworach chlorkowych. Jest to też pośredni dowód na możliwość zachodzenia reakcji między nad-tlenkiem wodoru a jonami chlorkowymi w wyniku których może powstawać wolny chlor lub kwas podchloryny.

Literatura

- [1] Ichikuni M., Bull. Chem. Soc. Japan, 33 (3), 1052-57, 1960.
- [2] Habashi F., Chalcopyrite - Its Chemistry and Metallurgy. Mc Graw-Hill, New York, London, 1978.
- [3] Mizoguchi T., Habashi F., Mineral Process. Extr. Metall. 92, March 1983, C14 - C19.
- [4] Mizoguchi T., Habashi F., Inst. J. Mineral Process, 8, 1981, 177-94.
- [5] Criss C.M., Cobble J.W., J. Am. Chem. Soc. 86, 5385 (1964).
- [6] Kołodziej B., Habashi F., Can. J. Chem. 63 (4), 935, 1985.
- [7] Pourbaix M., Atlas d'equilibres electrochimiques a 25°C. Gauthier-Villars. Paris 1963.
- [8] Delahay P., J. Electrochem. Soc. 97, 198, 205 (1950).
- [9] Brandt E.S., Photogr. Sc. Eng. 1, 1-19 (1984).
- [10] Biegler T., Rand D.A.J., Woods R.J., J. Electroanal. Chem. 60, 151-163, (1975).
- [11] Tributsch H., Gerischer H., J. Appl. Chem. Biotechnol. 1976, 26, 747-761.
- [12] Hydrogen Peroxide, ACS Monograph No. 128. Reinhold Publishing Corporation New York, N.Y. 1955.
- [13] Mohammad A., Liebhafsky H.A., J. Am. Chem. Soc. 56, 1680 (1934).
- [14] Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R., Trans. Faraday Soc., 47, 462, 591 (1951).
- [15] Habashi F., Bull., Bur., Min. and Geol., Montana, 59, 4, (1967).

ABSTRACT

Kołodziej B., 1985. The equilibria associated with the process of leaching of metals and metal sulphides in oxidizing chloride solutions. Physicochem. Probl. Miner. Process., 17; 119-130, (polish text).

The investigations of leaching of sulphide minerals as well as 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 under the same conditions. The present paper aims to account for this particular phenomenon on the basis of an analysis of both chemical and electrochemical equilibria taking place in the chlorine-water system as well as of the equilibria connected with the solubility of metals and metal sulphides in chloride solutions.

СОДЕРЖАНИЕ

Колодеж Б., 1985. Равновесия, сопровождающие процессы выщелачивания металлов и сульфидов металлов хлоридными растворами окислителей. Физико-химические вопросы обогащения, 17; 119-130.

Исследования выщелачивания чистых сульфидных минералов, как и полиметаллических сульфидных концентратов в растворах соляной кислоты при повышенных температурах и присутствии кислорода показали, что их растворение в хлоридных растворах происходит значительно интенсивней, чем в растворах серной кислоты при постоянных остальных параметрах /температура, давление/. В представленной работе предпринята проба объяснения этого явления, опираясь на анализе, как химических и электрохимических равновесий, имеющих место в системе хлор - вода, так и на равновесиях, сопровождающих процессы растворения металлов и сульфидов металлов в хлоридных растворах окислителей.