

Władysław MULAK*, Dorota WAWRZAK**

ŁUGOWANIE SIARCZKU NIKLU (NiS) W ROZTWORACH SOLI ŻELAZA(III)

Badano charakterystyki procesu ługowania syntetycznego polidispersyjnego NiS w kwaśnych roztworach chlorku i siarczanu żelaza(III). Stwierdzono, iż roztwór chlorkowy jest znacznie bardziej efektywnym czynnikiem ługującym NiS niż roztwór siarczanowy. Po 5 godzinach prowadzenia procesu w roztworach chlorkowych uzysk roztworzonego niklu jest o rząd wyższy od uzysku osiąganego w roztworach siarczanowych żelaza(III) i wynosi 51%. Dodatek jonów miedzi(II) do roztworów chlorkowych katalizuje proces roztwarzania NiS. Produktem końcowym utleniania jonów siarczkowych jest siarka elementarna.

1. WPROWADZENIE

Siarczek niklu (NiS, mileryt) występuje w przyrodzie w ilościach niewielkich. Jest on jednak produktem pośrednim w procesie ługowania Ni_3S_2 kwasem siarkowym (Gerlach et al. 1970; Kanome et al. 1987), chlorkiem żelazowym (Ghali i Girard 1978), kwasem azotowym (Mulak 1985; 1987a; 1987b) oraz kwaśnymi roztworami dwuchromianu (Mulak 1992). Ponadto, w postaci NiS wytrącany jest nikiel z roztworów po kwaśnym ługowaniu rud laterytowych (Jha et al. 1983).

Wcześniej opublikowane wyniki badań dotyczyły ługowania NiS w wodnych roztworach silnych utleniaczy, takich jak kwas azotowy (Björling i Mulak 1976) oraz kwaśne roztwory dwuchromianów (Mulak 1983).

Celem prezentowanej pracy było rozeznanie możliwości ługowania syntetycznego NiS w wodnych roztworach chlorku oraz siarczanu żelaza(III) z punktu widzenia technologicznego zastosowania tego procesu.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

NiS otrzymano na drodze bezpośredniej syntezy stechiometrycznych ilości niklu i siarki elementarnej (Mulak 1983). Do badań stosowano polidispersyjny NiS o

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politechnika Wrocławska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

** Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa.

wielkości ziaren $< 63 \mu\text{m}$. Analiza chemiczna syntetycznego materiału na zawartość niklu i siarki wykonana metodą wagową (nikiel strącano jako kompleks z dime-tyloglioksymem, siarkę oznaczono w postaci BaSO_4) wykazała zawartość 64,59% Ni oraz 35,41% S (wobec odpowiednich teoretycznych zawartości 64,68% i 35,32%). Zarówno skład chemiczny otrzymanego materiału, jak i jego struktura wyznaczona rentgenograficznie, odpowiadają występującemu w przyrodzie minerałowi milerytowi NiS.

Proces ługowania prowadzono w okrągłodennej kolbie trójszyjnej o pojemności 500 cm^3 , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło mechaniczne. Kolba była umieszczona w termostacie. Do doświadczeń stosowano odczynniki czystości analitycznej (cz.d.a.). W każdym doświadczeniu do kolby wprowadzano 400 cm^3 roztworu ługującego. Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury, stabilizowanej z dokładnością do $\pm 0,1^\circ\text{C}$, do roztworu dodawano 0,2 g NiS i uruchamiano mieszadło, o ustalonej szybkości wirowania 600 obr/min. Podczas ługowania, które każdorazowo trwało 5 godzin, z kolby reakcyjnej pobierano 6 próbek roztworu o objętości 1 cm^3 każda w celu oznaczenia stężenia niklu metodą absorbcyjnej spektroskopii atomowej. Stężenie jonów Fe(III) oznaczano miareczkowo (chromianometrycznie).

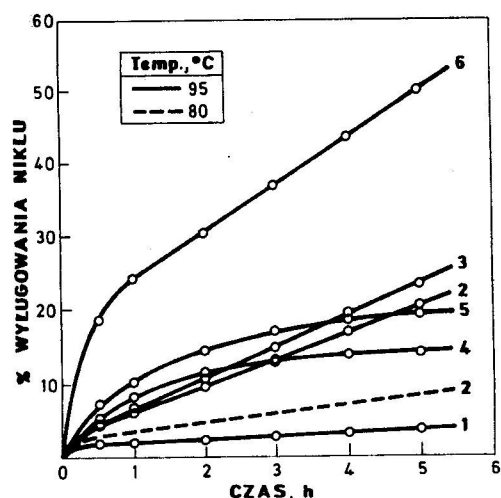
Skaningowe zdjęcia powierzchni ziaren oraz mikroanalityczne oznaczenia rentgenowskie przed i po ługowaniu wykonano mikroskopem analizującym Stereo-scan 180 firmy Cambridge Instruments.

3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Ługowanie w roztworach chlorkowych

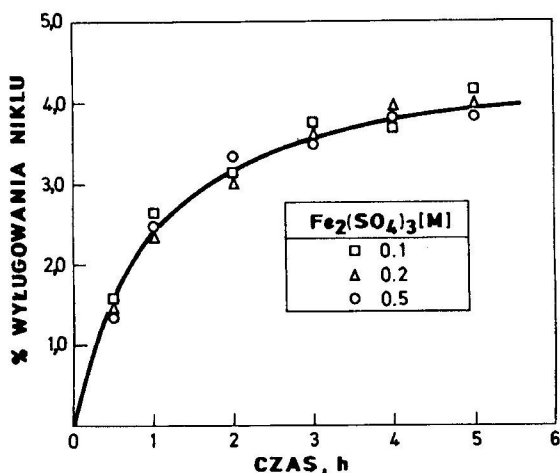
Dostępne dane literaturowe dotyczące kwaśnego ługowania siarczków metali jednoznacznie sugerują, że chlorek żelaza(III) jest efektywniejszym czynnikiem ługującym niż siarczan żelazowy (Dutrizac i MacDonald 1974; Dutrizac 1994). Jest to prawdopodobnie spowodowane lepszą rozpuszczalnością chlorków metali w wodnych roztworach w porównaniu do siarczanów, jak również możliwością tworzenia się chlorkowych kompleksów metali.

Na rysunku 1 zilustrowano efektywność wyługowania niklu z NiS w zależności od czasu ługowania dla różnych kompozycji roztworów chlorkowych złożonych z HCl, FeCl_3 , CuCl_2 i NaCl. Jak widać, najlepsze rezultaty ługowania NiS uzyskano dla roztworu $\text{FeCl}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{HCl} - \text{NaCl}$. Dodatek jonów miedzi(II) do roztworu chlorku żelaza(III) powoduje zwiększenie stopnia wyługowania niklu z 20,0 do 51,1% (porównaj krzywe 5 i 6). Z charakterystyk przedstawionych na rys.1 wynika również, że w roztworach chlorkowych żelaza(III) oraz miedzi(II) nie obserwuje się efektu hamowania procesu ługowania w czasie, jak w przypadku nieobecności jonów Cu(II) (porównaj krzywe 2, 3 i 6). Jony miedzi(II) dodane do roztworów chlorkowych jonów żelaza(III) pełnią rolę katalizatora. Wymiana elek-

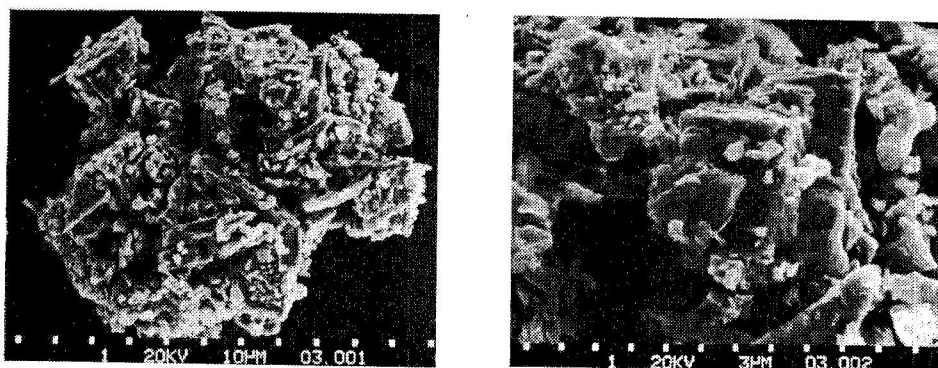


Rys. 1. Krzywe kinetyczne ługowania NiS w roztworach chlorkowych 1 – 1M HCl, 2 – 0,2M CuCl₂ + 1M HCl, 3 – 0,2M CuCl₂ + 1M HCl + 2M NaCl, 4 – 0,2M FeCl₃ + 1M HCl + 2M NaCl, 5 – 0,2M FeCl₃ + 1M HCl + 2M NaCl, 6 – 0,2M CuCl₂ + 0,2M FeCl₃ + 1M HCl + 2M NaCl
Fig. 1. Kinetics curves of NiS leaching in chloride solutions 1 – 1M HCl, 2 – 0,2M CuCl₂ + 1M HCl, 3 – 0,2M CuCl₂ + 1M HCl + 2M NaCl, 4 – 0,2M FeCl₃ + 1M HCl + 2M NaCl, 5 – 0,2M FeCl₃ + 1M HCl + 2M NaCl, 6 – 0,2M CuCl₂ + 0,2M FeCl₃ + 1M HCl + 2M NaCl

tronów pomiędzy jonami siarczkowymi a jonami Cu(II) następuje bardzo szybko, znacznie szybciej niż z jonami Fe(III). Z kolei, powstający jon Cu(I) jest ponownie utleniany do Cu(II) przez jony Fe(III). A zatem jony Cu(II) bezpośrednio uczestniczą w procesie utleniania jonów siarczkowych do siarki elementarnej dobitnie go przyspieszając.



Rys. 2. Wpływ stężenia siarczanu żelaza(III) na ługowanie NiS w temperaturze 95 °C
Fig. 2. Effect of concentration of ferric sulphate on leaching of NiS at 95 °C



Rys. 3. Skaningowy obraz mikroskopowy ziarna NiS po 5 godzinnym ługowaniu w roztworach chlorkowych (warunki ługowania jak dla krzywej 6 na rys. 2) a) x810; b) x3200

Fig. 3. SEM photograph of NiS grain after a five hours leaching in chloride solutions (leaching conditions as for curve 6 in Fig. 2) a) x810; b) x3200

Na rys.3a i 3b przedstawiono skaningowe zdjęcia ziaren NiS przed ługowaniem, natomiast na rysunku 4 ziarna NiS po 5 godzinach ługowania w roztworach chlorkowych jonów żelaza(III) i miedzi(II). Powierzchnia ziaren pokryta jest granulami siarki elementarnej w sposób nierównomierny. Obecność siarki jako końcowego produktu utleniania jonów siarczkowych została potwierdzona metodami analizy chemicznej oraz mikroanalizy rentgenowskiej. Nierównomierne pokrycie powierzchni ziaren NiS siarką elementarną, powstającą w czasie ługowania, potwierdził również obraz mikroskopowy zglądu ziarna wykonany z pomocą mikroskopu optycznego.



Rys. 4. Obraz mikroskopowy zglądu wylugowanych ziaren NiS (warunki ługowania jak dla krzywej 6 na rys. 2); x500

Fig. 4. Microscopic photograph of the cross-section of leached NiS grains (leaching conditions as for curve 6 in Fig. 2); x500

Ługowanie w roztworach siarczanowych

Wstępne próby ługowania NiS wykonano w 0,1M roztworze $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, zakwaszonym 1M H_2SO_4 w temperaturach od 300 do 90 °C. Stwierdzono bardzo niski stopień wyługowania niklu, po 5 godzinach prowadzenia procesu do roztworu przechodziło tylko ok. 5% niklu.

W celu zbadania wpływu stężenia jonów Fe(III) na efektywność ługowania w roztworach siarczanowych wykonano serię ługowań w temperaturze 95 °C, w zakresie stężeń od 0,1 do 0,5 mola Fe(III)/dm³ w środowisku 1M H_2SO_4 . Wyniki przedstawiono na rys. 2. Jak wynika z prezentowanych krzywych proces ługowania niklu przebiega opornie i bardzo powoli. Po pierwszej godzinie ługowania do roztworu przechodzi zaledwie 2,5% niklu. Wydłużenie czasu ługowania do 5 godzin powoduje niewielki wzrost stopnia wyługowania do ok. 4–5%.

Podwyższenie stężenia H_2SO_4 w roztworze do 5M, podobnie jak i pięciokrotne zwiększenie stężenia $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, nie wpływa istotnie na uzysk niklu. Można zatem stwierdzić, że nawet w podwyższonej temperaturze (95 °C) w roztworach siarczanowych w badanym zakresie stężeń H_2SO_4 (1–5M) oraz $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,1–0,5M) proces ługowania Ni z NiS praktycznie nie zachodzi.

4. PODSUMOWANIE

W świetle otrzymanych wyników roztwory chlorkowe żelaza(III) okazują się znacznie bardziej efektywne w ługowaniu NiS niż roztwory siarczanowe. Po pięciu godzinach prowadzenia procesu stopień wyługowania niklu w roztworach chlorkowych jest około dziesięciokrotnie wyższy i osiąga poziom 51%. Ponadto roztwory chlorkowe umożliwiają wykorzystanie katalitycznego działania jonów Cu(II), w przeciwieństwie bowiem do roztworów siarczanowych, w tych roztworach szybkoodwracalna para redoksowa Cu(II)/Cu(I) jest stabilna. Produktem końcowym utleniania jonów siarczkowych jest siarka elementarna, która pokrywa powierzchnię ługowanego NiS w sposób wyraźnie nierównomierny. Badania nad szczegółowym poznaniem mechanizmu i kinetyki procesu ługowania NiS roztworami soli żelazowych są kontynuowane.

LITERATURA

- BJÖRLING G., SEC C. (1976), *Kinetics of NiS leaching in nitric acid solution*, Trans. Inst. Min. Metall., 85, 98–101.
- DUTRIZAC J.E. (1994), The leaching of silver sulphide in ferric ion media. Hydrometallurgy, 35, 275–292.
- DUTRIZAC J.E., MacDONALD R.J.C. (1974), *Ferric ion as a leaching medium*, Mineral. Sci. Eng., 6, 59–100.
- GERLACH J., PAWLEK F., RICTESEL H. (1970), *Pressure leaching of nickel sulphides*. Erzmetall., 23, 486–492.

- GHALI F.L., GIRARD B. (1978), *Ferric chloride leaching of nickel sulphide concentrates*, Hydrometallurgy, 3, 355–371.
- JHA M.C., CARLBERG J.R., MEYER G.A. (1983), *Hydrochloric acid leaching of nickel sulphide precipitates*, Hydrometallurgy, 9, 349–369.
- KANOME O., ABE H., OKUWAKI A., OKABE T. (1987), *Sulphuric acid oxygen pressure leaching of Ni_3S_2 prepared by a wet process*, Hydrometallurgy, 19, 1–9.
- MULAK W. (1983), *Kinetics of dissolution of synthetic millerite (β -NiS) in acidic potassium dichromate solutions*, Hydrometallurgy, 11, 79–89.
- MULAK W. (1985), *Kinetics of dissolution of synthetic heazlewoodite (Ni_3S_2) in nitric acid solution*, Hydrometallurgy, 14, 67–81.
- MULAK W. (1987a), *Silver ion catalysis in nitric acid dissolution of Ni_3S_2* , Hydrometallurgy, 18, 195–205.
- MULAK W. (1987b), *The catalytic action of cupric and ferric ions in nitric acid leaching of Ni_3S_2* , Hydrometallurgy, 17, 201–214.
- MULAK W. (1992), *Kinetics of dissolution of Ni_3S_2 in acidic potassium dichromate solutions*, Hydrometallurgy, 28, 309–322.
- THORNHILL P.G., WIGSTOL E., WEERT G. van (1971), *The Falconbridge matte leach process*, J. Metals, 23, 13–18.

Mulak W., Wawrzak D., (1995), Leaching of nickel sulphide in solutions of ferric salts, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 67–72 (Polish text)

The leaching of synthetic polydisperse NiS in ferric chloride and ferric sulphate acidic solutions was investigated. It has been found that ferric chloride solution is much more efficient in the leaching of NiS than ferric sulphate solution. After a five hour leaching with the ferric chloride the removal of nickel reaches 51% and is about ten times higher than that with the ferric sulphate solution. Copper(II) ions added to the chloride leaching solution act as catalyst in dissolution of NiS. The elemental sulphur is the final product of oxidation of sulphide ions.