

Władysława MULAŁ*, Dorota WAWRZAK**

SKŁAD I MIKROSTRUKTURA FAZY STAŁEJ PO ŁUGOWANIU Ni_3S_2 W WARUNKACH UTLENIAJĄCYCH

Badano stałe pozostałości po drobnosproszkowanym Ni_3S_2 dla różnych stopni wylugowania niklu w 2,0 M roztworach kwasu azotowego przy barbotażu powietrza przez roztwór ługujący oraz w obecności jonów srebra (I) lub miedzi (II). W badaniach stosowano: skaningową analizę mikroskopową, mikrosondę rentgenowską, mikroskop metalograficzny oraz ilościową analizę chemiczną. W zależności od temperatury ługowania, zarówno w obecności jonów Ag^+ jak i Cu^{2+} , na powierzchni fazy stałej po ługowaniu stwierdzono pojawianie się bądź metalicznego srebra lub miedzi, bądź siarczków tych metali oraz siarki elementarnej.

1. WPROWADZENIE

Disiarczek niklu (Ni_3S_2) jest głównym składnikiem pośrednich produktów hutnictwa niklu, a częściowo i miedzi, takich jak kamień surowy i rafinowany. Wchodzi on także w skład pyłów hutniczych oraz popiołów stałych i lotnych z kotłowni opalanych węglem kamiennym i mazutem. Ponadto, Ni_3S_2 jest składnikiem produktów korozji niklu, jego stopów i zużytych katalizatorów niklowych.

Opublikowane dotychczas prace nad ługowaniem Ni_3S_2 dotyczą zarówno stosowania roztworów nieutleniających, jak i utleniających. Przykładem ługowania nieutleniającego jest proces Falconbridge polegający na ługowaniu kamienia miedziowo-niklowego w 6 M roztworze kwasu solnego (Thornhill et al. 1971). Z kolei, badania nad efektywnością ługowania utleniającego dotyczyły roztworów kwasu siarkowego pod ciśnieniem tlenu (Gerlach et al. 1970; Kanome et al. 1987), chlorku żelazowego (Ghali i Girard 1978), kwasu azotowego (Mulał 1985; 1987a; 1987b) oraz kwaśnych roztworów dwuchromianu (Mulał 1992).

Celem prezentowanej pracy jest analiza składu i mikrostruktury powierzchni pośrednich produktów ługowania Ni_3S_2 w 2,0 M roztworach kwasu azotowego w zależności od temperatury, barbotażu powietrza przez roztwór ługujący oraz obecności jonów Ag^+ lub Cu^{2+} .

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

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

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Disiarczek niklu otrzymano z bezpośredniej syntezy stechiometrycznych ilości niklu i siarki elementarnej (Mulak 1983). Do badań stosowano polidispersyjny Ni_3S_2 o wielkości ziaren $< 63 \mu\text{m}$. Analiza chemiczna syntetycznego Ni_3S_2 na zawartość niklu i siarki, wykonana metodą wagową – nikiel strącono jako kompleks z dime-tyloglioksymem, siarkę oznaczono w postaci BaSO_4 , wykazała zawartość 73,31% niklu oraz 26,69% siarki (wobec teoretycznych zawartości 73,30% i 26,70%). Za-równy skład otrzymanego materiału, jak i jego struktura, wyznaczona rentgenograficz-nie, odpowiadały występującemu w przyrodzie minerałowi Ni_3S_2 pod nazwą heazlewoodytu.

Proces ługowania prowadzono w okrągłodennej kolbie trójszyjnej o pojemnoś-ci 500 cm^3 , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło mechaniczne. Kolba umieszczona była w termostacie. Do doświadczeń stosowano wyłącznie odczynniki czystości analitycznej (cz.d.a.). W każdym eksperymencie do kolby wprowadzano 400 cm^3 roztworu ługującego. Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury, stabilizowa-nej z dokładnością do $\pm 0,1^\circ\text{C}$, do roztworu dodawano $0,2 \text{ g Ni}_3\text{S}_2$ i uruchamiano mieszadło, którego szybkość wirowania była ustalona i wynosiła 600 obr/min . Każde ługowanie trwało dwie godziny, podczas których pobierano z kolby reakcyjnej sześć próbek roztworu o objętości 1 cm^3 w celu oznaczenia stężenia niklu oraz dodawanych jonów srebra lub miedzi metodą absorbcyjnej spektroskopii atomowej.

Skaningowe zdjęcia powierzchni ziaren oraz mikroanalityczne oznaczenia rentge-nowskie przed i po ługowaniu wykonano mikroskopem analizującym Stereoscan 180 firmy Cambridge Instruments.

3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

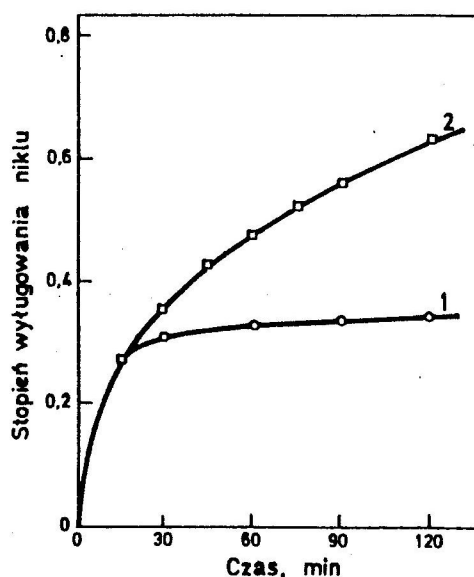
Wpływ barbotażu powietrza

Ługowanie prowadzono w temperaturze 80°C przy kontrolowanym przepływie powietrza przez roztwór ługujący równym $0,2 \text{ l/min}$. Na rysunku 1. przedstawiono krzywe kinetyczne ługowania bez i z barbotażem powietrza (krzywe 1. i 2.). W przy-padku ługowania bez barbotażu powietrza po 30 min prowadzenia procesu obserwuje się prawie całkowite zahamowanie ługowania oraz wydzielanie gazowego siarkowodo-ru. Barbotaż powietrza powoduje znaczne zwiększenie stopnia wyługowania niklu (krzywa 2.) – po dwóch godzinach wzrasta on z 33 do 62%.

Skaningowy obraz mikroskopowy powierzchni ziaren przed i po ługowaniu z bar-botażem powietrza zilustrowano na rys. 2a i 2b. Przed ługowaniem powierzchnia ziarna jest gładka, po ługowaniu natomiast wyraźnie pofałdowana. Wydzielające się pęcherzy-ki gazowego H_2S utleniają się do siarki elementarnej, tworząc na powierzchni ziarna wyraźne kuliste otoczki oraz granulki. Obecność siarki na powierzchni ziarna potwier-dzona została metodą mikroanalizy rentgenowskiej.

Rys. 1. Wpływ barbotażu powietrza poprzez roztwór ługujący na stopień wyługowania niklu z Ni_3S_2 w 2,0 M HNO_3 w temp. 80 °C: (1) – bez barbotażu, (2) – z barbotażem (0,2 l/min)

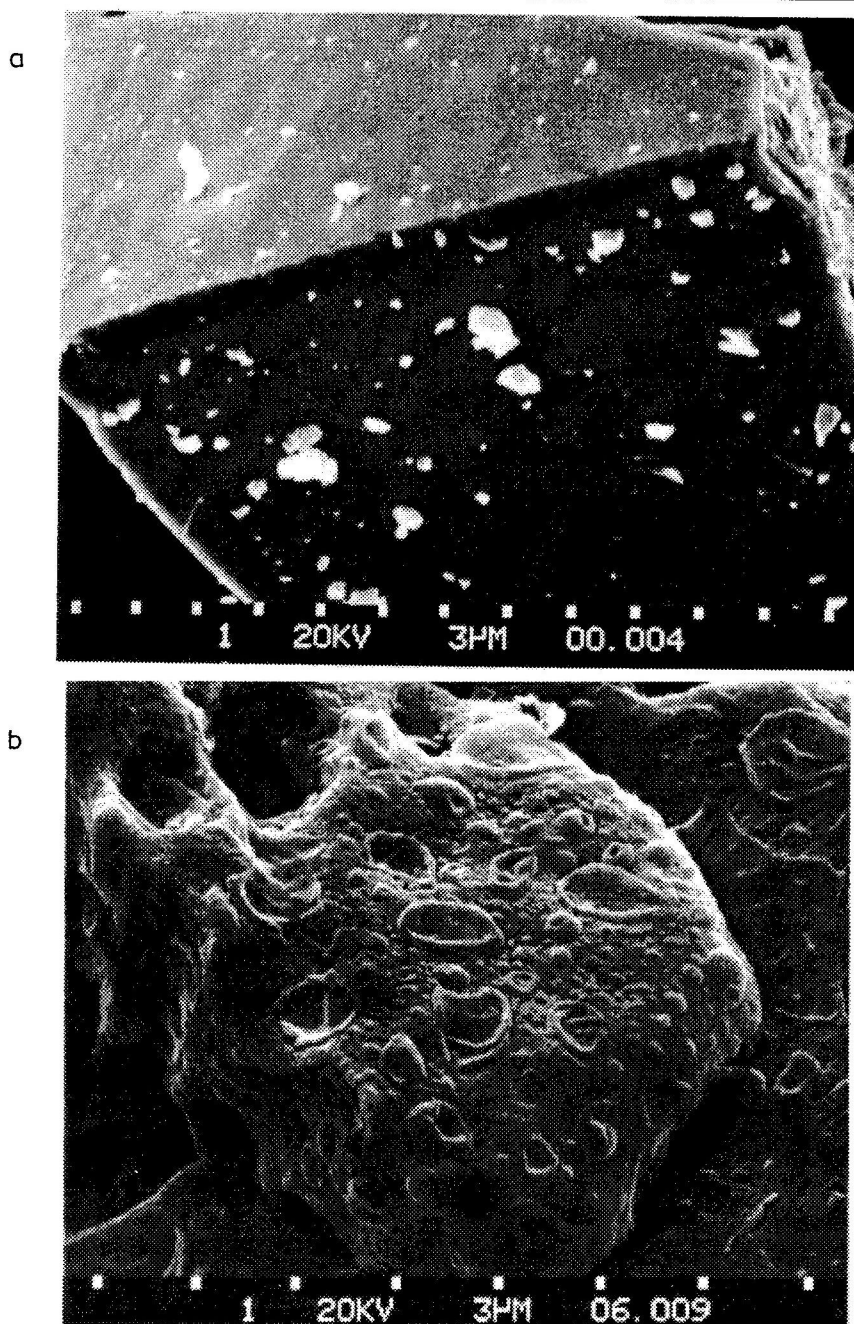
Fig. 1. Effect of bubbling air through the leaching solution on nickel extraction in 2.0 M HNO_3 at 80 °C: (1) – no bubbling, (2) – with bubbling (0.2 l/min)



Wpływ dodatku jonów Ag^+

Krzywe kinetyczne ługowania Ni_3S_2 w obecności dodatku do roztworu ługującego 1,0 mM jonów Ag^+ i w zakresie temperatur od 50 do 90 °C przedstawiono na rysunku 3. Jak z niego wynika, w temperaturze 60 °C w roztworze całkowicie znikają jony srebra. W tych warunkach srebro wydziela się w postaci metalicznej na powierzchni Ni_3S_2 . Po ługowaniu można zaobserwować zmianę koloru fazy stałej ze złocistej, charakterystycznej dla ziaren Ni_3S_2 , na szarą. Na rysunku 4. przedstawiono w powiększeniu typowe ziarno pozostałości po ługowaniu w temperaturze 60 °C. Łatwo zauważyć na jego powierzchni dwa odrębne obszary o barwie białej i szarej. Z kolei na rys. 5. i 6. pokazano mapy rozmieszczenia srebra oraz niklu na powierzchni ziarna przedstawionego na rys. 4. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej z białego i szarego obszaru powierzchni ziarna pokazano na rys. 7a i 7b.

Ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu powyżej 70 °C zdecydowanie wzrasta stopień wyługowania niklu przy praktycznie stałym stężeniu jonów srebra w roztworze (z wyjątkiem początkowych 30 minut ługowania). Przykładowo, na rysunkach 8a. i 8b. pokazano ziarno Ni_3S_2 po ługowaniu w obecności jonów Ag^+ w temperaturze 80 °C. Powierzchnia ziarna jest bardzo porowata. Mikroanaliza rentgenowska wykazała obecność siarki elementarnej, która osadza się na powierzchni w kształcie wyraźnych kulistych agregatów o wymiarach ok. 3 μm . Zdjęcie mikroskopowe zglądu ziaren (warunki ługowania jak na rys. 8a) wykonane pod mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym i zwykłym przedstawiono na rys. 9a i 9b. Obrazy te ilustrują tendencję do zachowania pierwotnego kształtu ziaren pomimo 70% wyługowania niklu. Siarka powstała po utlenieniu jonów S^{2-} pozostaje na powierzchni ługowanego ziarna Ni_3S_2 .

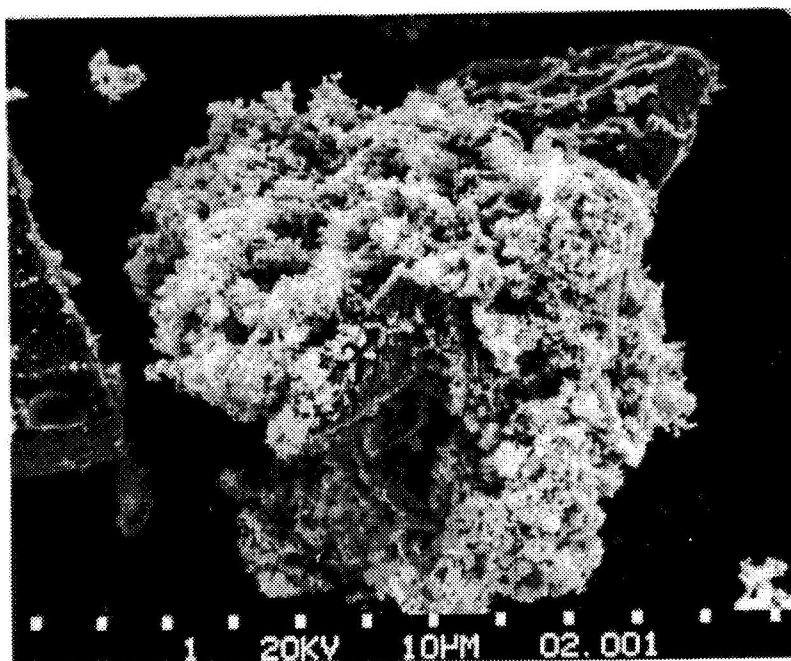
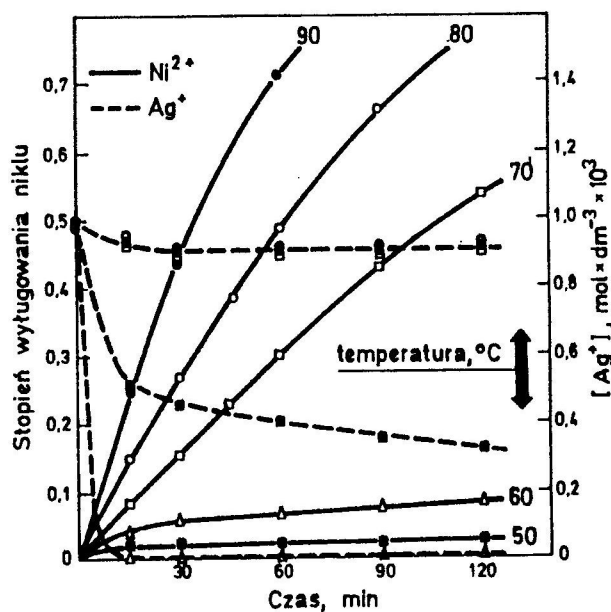


Rys. 2. Skaningowy obraz mikroskopowy pozostałości po 2-godz. ługowaniu Ni_3S_2 w 2,0 M HNO_3 w temp. 80 °C: a – powierzchnia ziarna przed ługowaniem $\times 3200$, b – powierzchnia ziarna po ługowaniu przy barbotażu powietrza $\times 5000$

Fig. 2. SEM photograph of Ni_3S_2 leach residue after 2 h leaching in 2.0 M HNO_3 at 80 °C: a – grain surface before the leaching $\times 3200$, b – grain surface after the leaching with air bubbling $\times 5000$

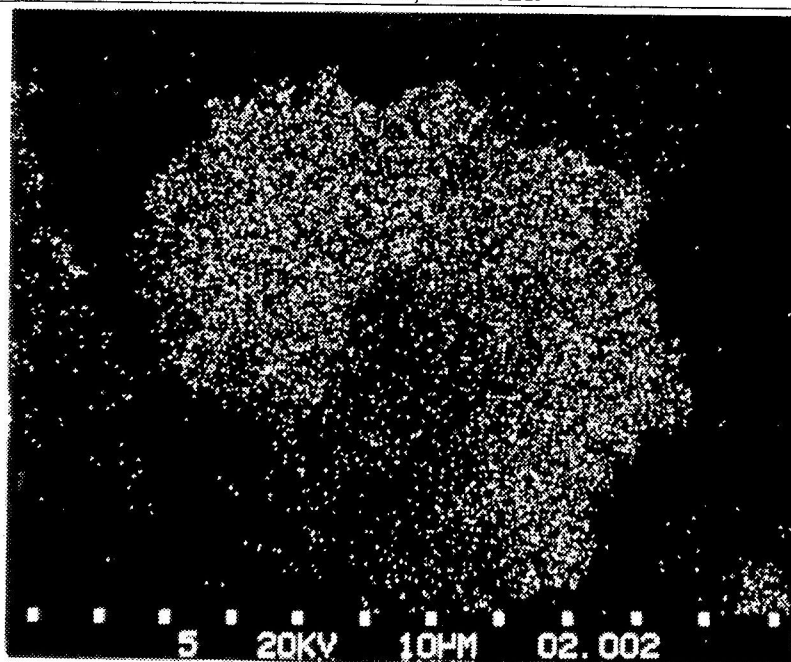
Rys. 3. Wpływ temperatury na stopień wyługowania niklu i zmianę stężenia jonów srebra (stężenie początkowe = 1,0 mM) podczas ługowania w 2,0 M HNO_3

Fig. 3. Effect of temperature on nickel extraction and variation of silver ion concentration (the initial concentration = 1.0 mM) during the leaching in 2.0 M HNO_3



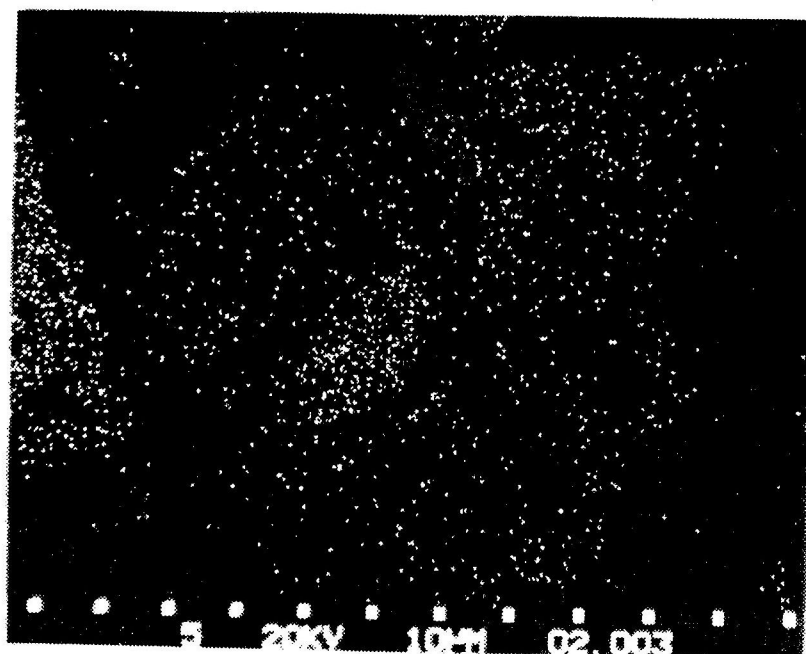
Rys. 4. Skaningowy obraz mikroskopowy ziarna Ni_3S_2 po ługowaniu w 2,0 M HNO_3 w 60 °C przy stężeniu jonów Ag^+ 1,0 mM, $\times 800$

Fig. 4. SEM photograph of Ni_3S_2 grain after leaching in 2.0 M HNO_3 at 60 °C with 1.0 mM Ag^+ , $\times 800$



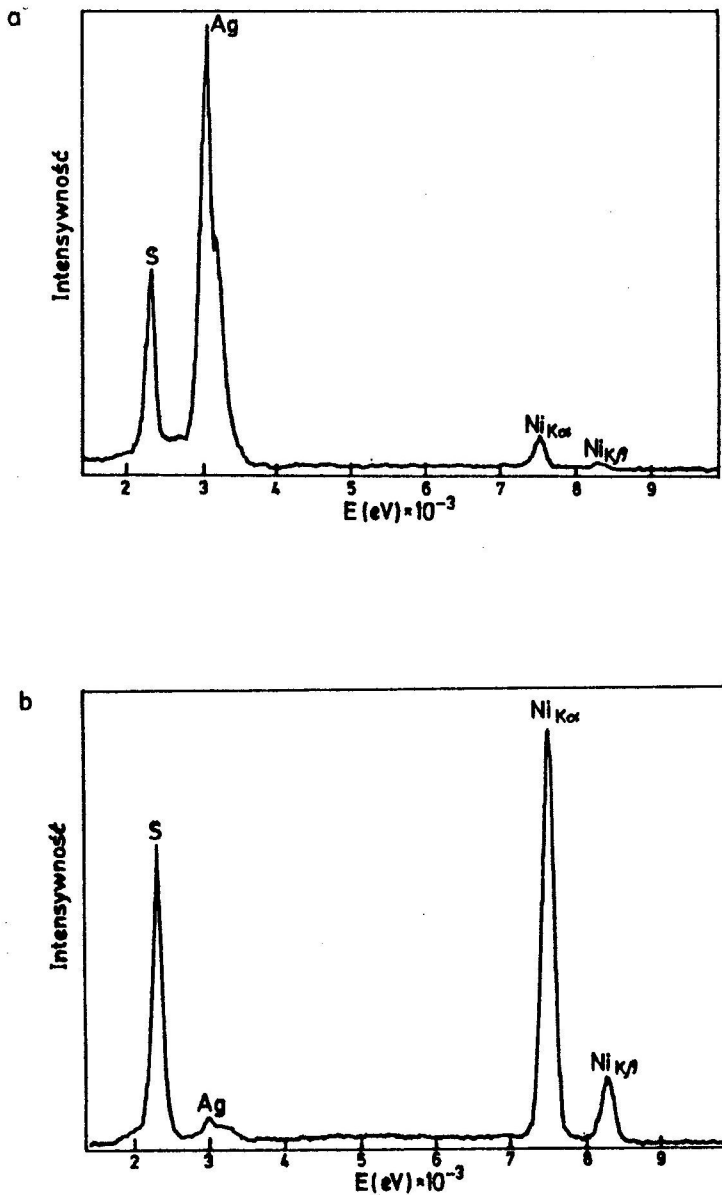
Rys. 5. Mapa rozmieszczenia srebra na powierzchni ziarna przedstawionego na rys. 4.

Fig. 5. Distribution map of silver on the surface of the grain shown in Fig. 4



Rys. 6. Mapa rozmieszczenia niklu na powierzchni ziarna przedstawionego na rys. 4.

Fig. 6. Distribution map of nickel on the surface of the grain shown in Fig. 4

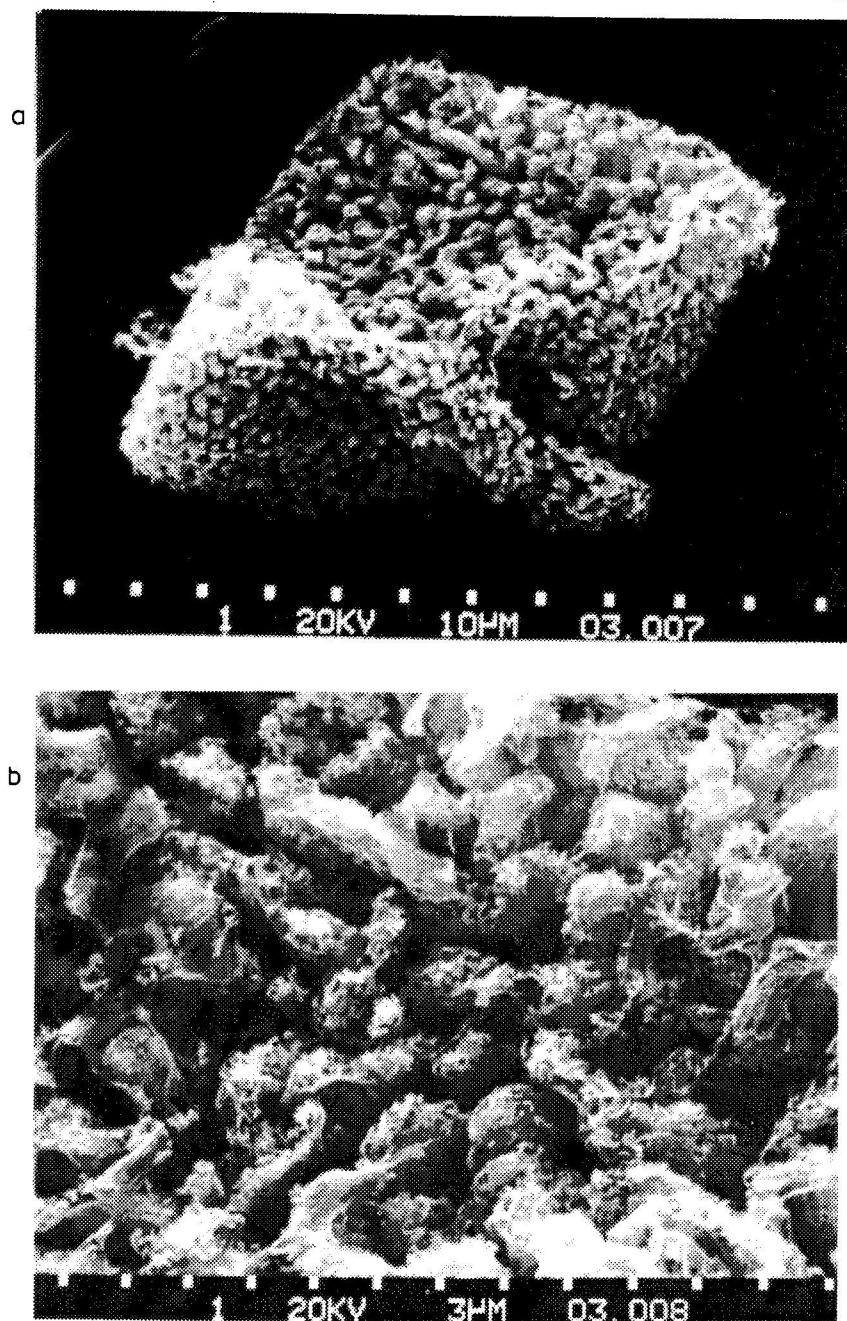


Rys. 7. Diagram mikroanalizy rentgenowskiej powierzchni ziarna pokazanej na rys. 4.:

- a – obszaru białego (ozn. krzyżykiem),
- b – obszaru szarego (ozn. kółkiem)

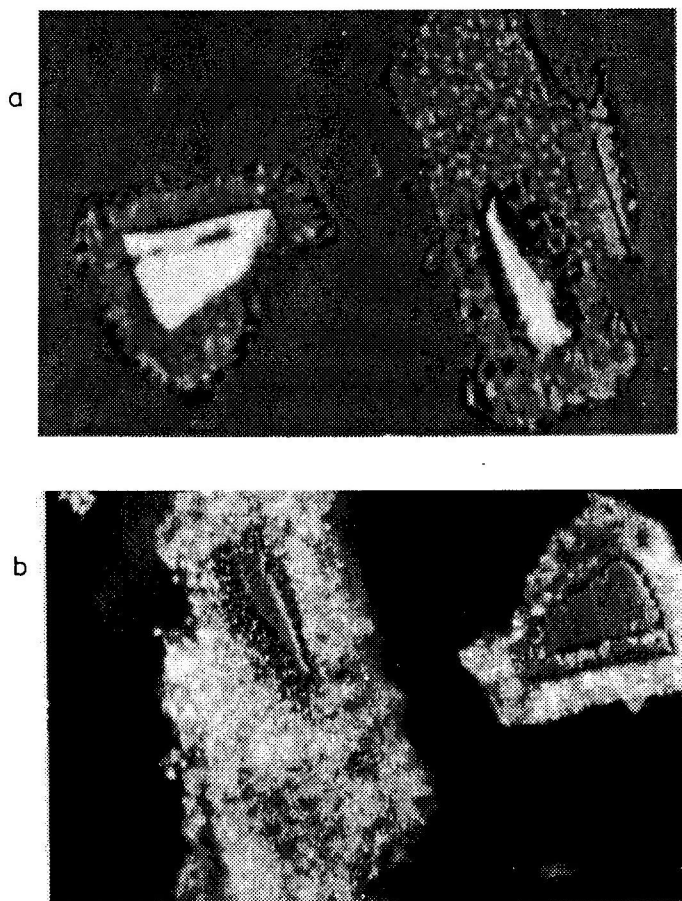
Fig. 7. X-ray microprobe diagram of the grain surface shown in Fig. 4:

- a – for white area (marked by a cross),
- b – for gray area (marked by a circle)



Rys. 8. Skaningowy obraz mikroskopowy ziarna Ni_3S_2 po 2-godzinym ługowaniu w 2,0 M HNO_3 z dodatkiem 1,0 mM Ag^+ w temp. 60 °C – po 80-procentowym wulugowaniu niklu: a – $\times 810$, b – $\times 3200$

Fig. 8. SEM photograph of Ni_3S_2 grain after 2 h leaching in 2.0 M HNO_3 with 1.0 mM Ag^+ at 60 °C – after 80% nickel extraction: a – $\times 810$, b – $\times 3200$



Rys. 9. Obraz mikroskopowy zglądu wyługowanych ziaren Ni_3S_2
(warunki ługowania jak w opisie rys. 8.):

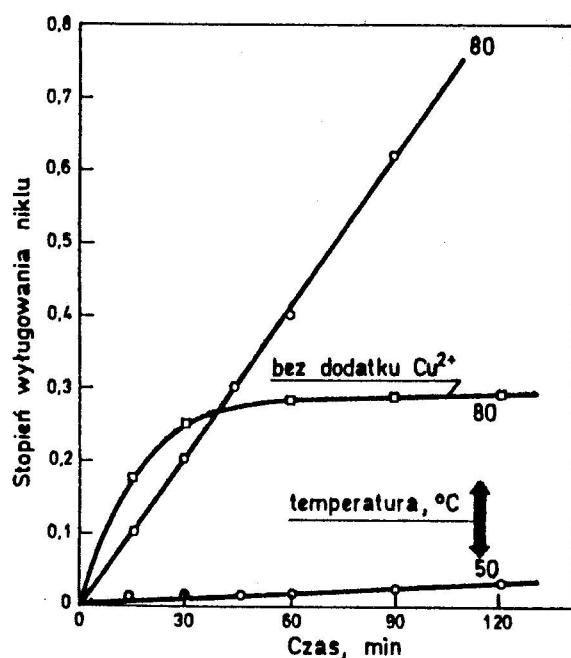
a – światło zwykłe, $\times 500$, b – światło spolaryzowane, $\times 500$

Fig. 9. Microscopic photograph of cross-section of the leached Ni_3S_2 grains
(the leaching conditions as in the caption of Fig. 8):

a – in the natural light, $\times 500$, b – in polarized light, $\times 500$

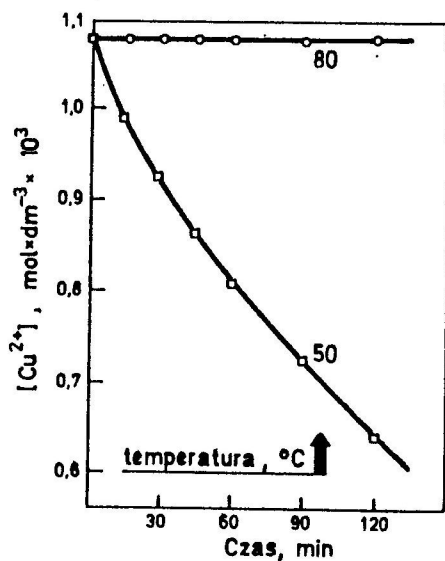
Wpływ dodatku jonów Cu^{2+}

Na rysunku 10. przedstawiono wyniki ługowania Ni_3S_2 w 2,0 M roztworze kwasu azotowego z dodatkiem 1,0 mM jonów Cu^{2+} w temperaturze 50 i 80 °C. W temperaturze 50 °C dodatek jonów miedzi powoduje jedynie niewielki wzrost stopnia wyługowania niklu (ok. 3%). Można zaobserwować, że po ługowaniu faza stała zmienia barwę ze złocistej na ciemnoniebieską z metalicznym połyskiem. Kolor ten jest charakterystyczny dla chalkozynu (Cu_2S). Co więcej, zmienia się on wraz ze wzrostem temperatury. W temperaturze 70 °C obserwuje się nalot w kolorze metalicznej miedzi, a w 80 °C w kolorze czarnym, odpowiadającym kowelinowi (CuS).



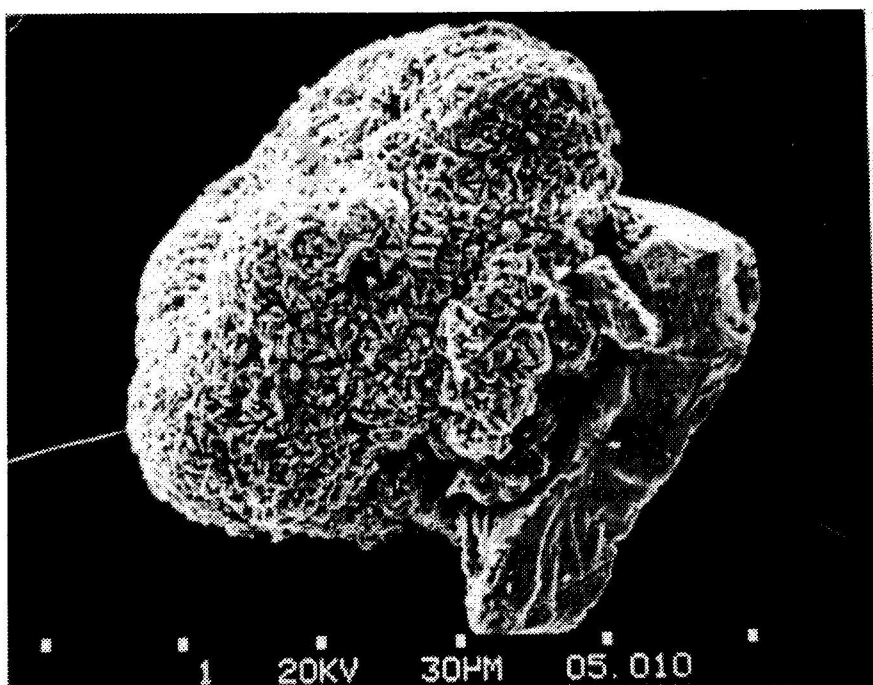
Rys. 10. Wpływ temperatury na stopień wylugowania niklu w 2,0 M HNO₃ z dodatkiem 1,0 mM Cu²⁺

Fig. 10. Effect of temperature on nickel extraction in 2.0 M HNO₃ with 1.0 mM Cu²⁺ addition



Rys. 11. Wpływ temperatury na stężenie jonów Cu²⁺ (stężenie początkowe = 1,0 mM) podczas lugowania w 2,0 M HNO₃

Fig. 11. Effect of temperature on the concentration of Cu²⁺ ions (the initial concentration = 1.0 mM) during the leaching in 2.0 M HNO₃



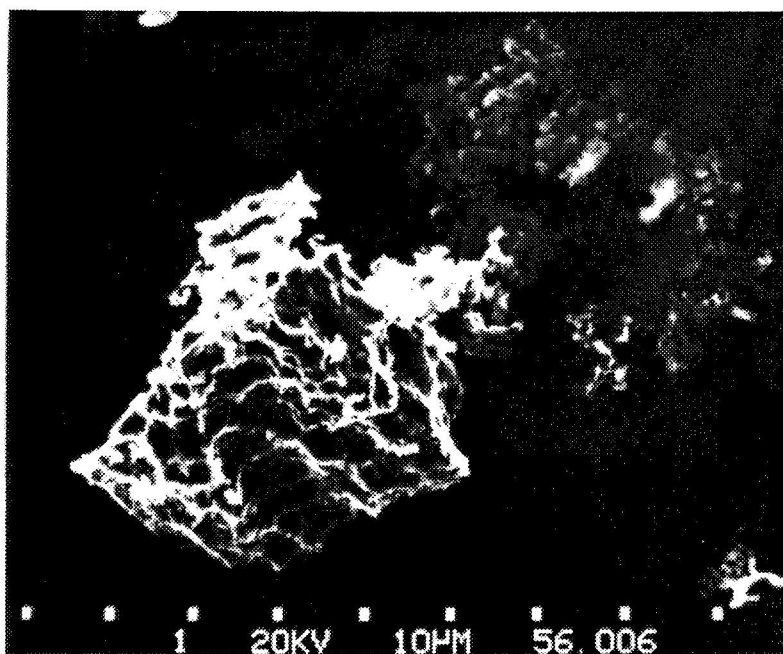
Rys. 12. Skaningowy obraz mikroskopowy ziarna Ni_3S_2 po 2-godz. ługowania w 2,0 M HNO_3 z dodatkiem 1,0 mM Cu^{2+} w temp. 50 °C

Fig. 12. SEM photograph of Ni_3S_2 grain after 2 h leaching in 2.0 M HNO_3 with 1.0 mM Cu^{2+} addition at 50 °C

Na rysunku 11. przedstawiono zmianę początkowego stężenia jonów miedzi w temperaturze 50 i 80 °C. Jest zastanawiające, że w temperaturze 80 °C nie stwierdzono ilościowej zmiany jonów Cu^{2+} w roztworze, pomimo zaobserwowanej wspomnianej wyżej barwy fazy stałej, sugerującej obecność CuS na powierzchni Ni_3S_2 . Ziarno Ni_3S_2 po dwóch godzinach ługowania w temperaturze 50 °C pokazano na rys. 12. Jak widać na fotografii, na powierzchni ziarna można wyodrębnić dwie różne fazy – jedną porowatą i drugą gładką. Mikroanaliza porowatej części ziarna wykazała zawartość w niej miedzi i siarki, natomiast gładkiej części – niklu i siarki. Wskazuje to, że siarczek miedzi nie osadza się jednolicie na powierzchni ziarna Ni_3S_2 , lecz w charakterystycznych miejscach.

Na rysunku 13. przedstawiono ziarna pozostałości po ługowaniu w 80 °C przy stopniu wylugowania niklu sięgającym 80%. W tym przypadku wyraźnie widać dwa rodzaje ziaren różniących się znacznie charakterem powierzchni. Ziarno po prawej stronie fotografii (rys. 13.) jest porowate i zawiera tylko elementarną siarkę, podczas gdy ziarno z lewej strony jest wyraźnie wytrawione i nierównomiernie pokryte siarką elementarną. Porównując obie fotografie ziaren po ługowaniu w obecności jonów Ag^+ i Cu^{2+} (rys. 4. i 13.) łatwo zauważymy, że w reakcji ługowania z dodatkiem jonów Cu^{2+} w 80 °C wydzielana siarka elementarna, tworząc oddzielne agregaty w roztworze,

nie osadza się całkowicie na powierzchni Ni_3S_2 , jak to obserwowano w przypadku analogicznego ługowania z dodatkiem jonów Ag^+ .



Rys. 13. Skaningowy obraz mikroskopowy ziaren Ni_3S_2 po 2-godz. ługowaniu w 2,0 M HNO_3 z dodatkiem 1,0 mM Cu^{2+} w temp. 80 °C

Fig. 13. SEM photograph of Ni_3S_2 grains after 2 h leaching in 2.0 M HNO_3 with 1.0 mM Cu^{2+} addition at 80 °C

4. WNIOSKI

1. Barbotaż powietrza przez roztwór ługujący w czasie ługowania Ni_3S_2 w 2,0 M roztworze HNO_3 znacznie zwiększa szybkość ługowania na skutek obniżenia stężenia H_2S w roztworze i na powierzchni disiarczku. Powstająca siarka elementarna osadza się na powierzchni w formie okrągłych otoczek powstających z pęcherzyków wydzielanego H_2S .

2. W zależności od temperatury ługowania zarówno w obecności jonów Ag^+ , jak i Cu^{2+} w fazie stałej, po reakcji ługowania stwierdzono metaliczne srebro bądź miedź lub siarczki tych metali oraz siarkę elementarną.

3. Siarka elementarna, która jest końcowym produktem utleniania jonów S^{2-} w obecności jonów Ag^+ osadza się na powierzchni Ni_3S_2 , natomiast w obecności jonów Cu^{2+} w przeważającej ilości tworzy oddzielne konglomeraty.

LITERATURA

- GERLACH J., PAWLEK F. and RICTESEL H. (1970), *Pressure leaching of nickel sulphides*. *Erzmetall.*, 23, s. 486–492.
- GHALI F.L. and GIRARD B. (1978), *Ferric chloride leaching of nickel sulphide concentrates*. *Hydrometallurgy*, 3, s. 355–371.
- KANOME O., ABE H., OKUWAKI A. and OKABE T. (1987), *Sulphuric acid oxygen pressure leaching of Ni_3S_2 prepared by a wet process*. *Hydrometallurgy*, 19, s. 1–9.
- MULAK W. (1983), *Kinetics of dissolution of synthetic millerite (β -NiS) in acidic potassium dichromate solutions*. *Hydrometallurgy*, 11, s. 79–89.
- MULAK W. (1985), *Kinetics of dissolution of synthetic heazlewoodite (Ni_3S_2) in nitric acid solution*. *Hydrometallurgy*, 14, s. 67–81.
- MULAK W. (1987a), *Silver ion catalysis in nitric acid dissolution of Ni_3S_2* . *Hydrometallurgy*, 18: s. 195–205.
- MULAK W. (1987b), *The catalytic action of cupric and ferric ions in nitric acid leaching of Ni_3S_2* . *Hydrometallurgy*, 17, s. 201–214.
- MULAK W. (1992), *Kinetics of dissolution of Ni_3S_2 in acidic potassium dichromate solutions*. *Hydrometallurgy*, 28, s. 309–322.
- THORNHILL P.G., WIGSTOL E. and WEERT G. van (1971), *The Falconbridge matte leach process*. *J. Metals*, 23, s. 13–18.

Mulak W., Wawrzak D., (1994), Composition and microstructure of solid residues after leaching of Ni_3S_2 under oxidative conditions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 28, 99–111 (Polish text)

The solid residues at various levels of nickel extraction from Ni_3S_2 in 2,0 M HNO_3 solution in the presence of bubbling air through the solution, and silver or copper ions addition have been investigated. Scanning electron microscopy, electron microprobe metallographic microscopy and quantitative chemical analysis methods were used. According to the temperature of the leaching process in the presence of both silver or copper ions the metallic silver or copper, their sulphides and elemental sulphur were found on the surface of the solid residues.