

Władysław MULAŁ*

Beata ORYBKIEWICZ*

ŁUGOWANIE MILLERYTU W WARUNKACH REDUKCYJNYCH

Badano ługowanie millerytu roztworami kwasu solnego w obecności Na_2SO_3 , SnCl_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, węgla aktywnego oraz sproszkowanych metali. Najlepsze rezultaty otrzymano podczas ługowania w obecności żelaza. Stopień wyługowania niklu w temperaturze 80°C po 15 min. wzrastał z 2 do 82%. Obliczona energia aktywacji, równa $60,71 \pm 0,90$ kJ/mol wskazuje, że najwolniejszym etapem rozpuszczania millerytu w kwasie solnym z dodatkiem sproszkowanego żelaza jest reakcja chemiczna na powierzchni siarczku.

Wstęp

Na podstawie danych literaturowych wynika, że większość opublikowanych prac dotyczących ługowania redukującego przedstawia ługowanie metali z piasków oceanicznych. Kunugo i Jena [1] badali ługowanie niklu, miedzi, kobaltu i manganu z piasków oceanicznych roztworami kwasu solnego w obecności takich reduktorów jak: piryt, siarczyn sodu, węgiel aktywny.

Najwyższy stopień wyługowania metali uzyskano przy dodatku mieszaniny węgla aktywnego i pirytu. Autorzy nie podają mechanizmu procesu ługowania. Jako czynnik redukujący w kwaśnym ługowaniu tlenkowych rud manganu stosowano wodne roztwory gazowego SO_2 [2,3]. Prowadzono również badania nad kwaśnym ługowaniem ferrytów cynku, miedzi, niklu oraz tlenków żelaza stosując jako reduktory jony miedzi(+1) i cyny(+2) [4]. Oprócz kwaśnego ługowania redukcyjnego piasków oceanicznych badano ługowanie amoniakalne z dodatkiem jonów miedzi [5], żelaza [6], manganu [7], formaldehydu [8].

Inspiracją do badań nad redukcyjnym ługowaniem millerytu w roztworach kwaśnych były diagramy E-pH dla układu $\text{Ni-H}_2\text{O-H}_2\text{S}$ [9] oraz wyniki badań elektrochemicznych [10]. Zgodnie z diagramem E-pH milleryt jest stabilny w roztworach wodnych w zakresie potencjałów od 0 do

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław

-0,2 V. Poniżej tego potencjału obserwuje się obszary stabilności siarczku niklu Ni_3S_2 oraz niklu metalicznego. Zarówno Ni_3S_2 jak i Ni są łatwo rozpuszczalne w rozcieńczonych roztworach kwasu solnego [11].

Zgodnie z wynikami badań elektrochemicznych millerytu [10] prowadzonych przy pomocy cyklicznej woltametrii pasywację millerytu obserwuje się w zakresie od -0,1 do 0,6 V. Poniżej -0,1 V następuje katodowe rozpuszczanie millerytu. Na podstawie wyników badań nad katodowym rozpuszczaniem millerytu [11] wynika, że maksimum szybkości rozpuszczania występuje przy potencjale -0,3 V.

Celem niniejszej pracy było zbadanie procesu ługowania millerytu w roztworach kwasu solnego w obecności różnych reduktorów oraz określenie wpływu temperatury, stężenia kwasu i stężenia reduktora na szybkość rozpuszczania.

I. Część doświadczalna

1. Materiały

Siarczek β -NiS otrzymano przez bezpośrednią syntezę stechiometrycznych ilości niklu i siarki elementarnej. Reakcję przeprowadzono w rurze kwarcowej (rurę odpompowano do próżni rzędu 10^{-5} mm Hg) stosując nikiel elektrolityczny o czystości 99,99% w postaci 1-2 mm wiórków zmieszany ze stechiometryczną ilością siarki. Rurę zatopiono i umieszczono w piecu. Temperaturę podnoszono z prędkością około $10^{\circ}C$ na godzinę aż do osiągnięcia $900^{\circ}C$. Do mierzenia temperatury używano termopary Pt-PtRh. W jednej ampule otrzymano maksymalnie około 20 g siarczku.

Po reakcji syntezy siarczek poddano dodatkowej homogenizacji pod próżnią w temperaturze $900^{\circ}C$ przez 72 godziny. Otrzymano w ten sposób lity siarczek, który kruszono i mielono w młynku ag.owym, a potem przesiano przez komplet sit o średnicy oczek od 40 do 100 μm .

Analiza chemiczna otrzymanego siarczku na zawartość siarki i niklu, wykonana metodą wagową - siarkę oznaczono w postaci $BaSO_4$, nikiel jako kompleks z dwumetyloglioksymem - wykazała, że składa się on z 64,59% niklu i 35,41% siarki. Skład siarczku oraz jego struktura potwierdzona analizą rentgenowską odpowiadały występującemu w przyrodzie millerytowi (Ni - 64,67%, S - 35,43%).

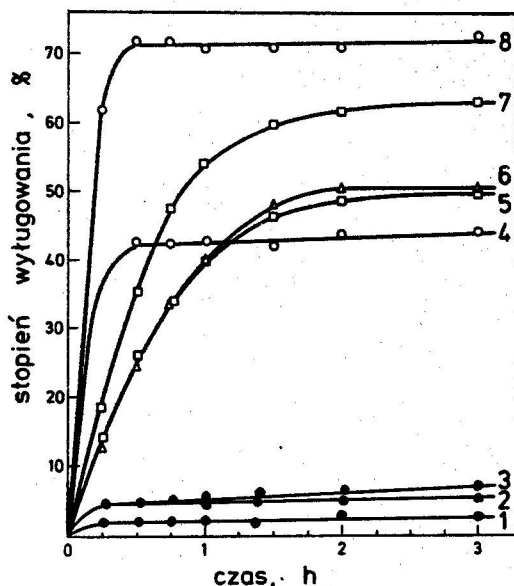
2. Aparatura, technika pomiarowa

Reakcje ługowania przeprowadzono w okrągłodennej kolbie trójszyjnej o pojemności 500 ml, zaopatrzonych w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło mechaniczne. Aparatura była umieszczona w termostacie. Do doświadczeń stosowano odczynniki cz.d.a., roztwory sporządzano używając wody podwójnie

destylowanej. Jako roztwory ługujące stosowano: kwas solny, kwas siarkowy, kwas nadchlorowy. Jako dodatki: różne węgle aktywne, proszki i wióry metali, piryt, siarczan sodu, kwas szczawiowy, chlorek sodu, chlorek cyny(+2).

W każdym eksperymencie do kolby wprowadzano 200 ml odczynnika ługującego. Gdy temperatura w układzie osiągała odpowiednią wartość do kolby dodawano określoną ilość reduktora oraz 0,2 g siarczku niklu i uruchamiano mieszadło (szybkość mieszania wynosiła 600 obr/min.).

Każde ługowanie trwało 180 min. W tym czasie pobierano 7 dwumililitrowych próbek roztworu w celu oznaczenia stężenia niklu i kationów dodawanych metali metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej. Niektóre pozostałości analizowano rentgenograficznie oraz przy pomocy mikroskopu elektronowego. Skaningowe zdjęcia powierzchni ziaren fazy stałej przed i po ługowaniu wykonano w Środowiskowym Laboratorium Mikroskopii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej stosując elektronowy mikroskop analizujący Stereoscan 180 firmy Cambridge Instruments.



Rys. 1. Wpływ różnych dodatków na stopień wylugowania niklu w 2 M HCl:

- 1 - ziarna < 63 μm , 50 i 80°C; 2 - ziarna < 40 μm , 80°C;
 3 - ziarna 40 μm , 4 M HCl, 80°C; 4 - 2 M NaCl + 0,6 g Fe, 80°C;
 5 - 2 M NaCl + 0,6 g Fe, 50°C; 6 - 0,6 g Fe, 50°C; 7 - 0,6 g Fe + 0,1 g C_{akt} , 50°C; 8 - 0,6 g Fe, 80°C

Fig. 1. Effect of different addition on nickel extraction in 2 M HCl:

- 1 - fraction < 63 μm , 50 and 80°C; 2 - fraction < 40 μm , 80°C;
 3 - fraction < 40 μm , 4 M HCl, 80°C; 4 - 2 M NaCl + 0.6 g Fe, 80°C;
 5 - 2 M NaCl + 0.6 g Fe, 50°C; 6 - 0.6 g Fe, 50°C; 7 - 0.6 g Fe + 0.1 g C_{akt} , 50°C; 8 - 0.6 g Fe, 80°C

II. Wyniki i dyskusja

1. Wybór czynnika redukcyjnego

Wykonano serię pomiarów w 2 M roztworach HCl w temperaturach 50°C i 80°C z dodatkiem następujących reduktorów: siarczan sodu, chlorku cyny(II), kwasu szczawowego, węgla aktywnych, pirytu i sproszkowanego żelaza. Spośród wymienionych reduktorów węgiel aktywny i żelazo zwiększały stopień wyługowania niklu (rys. 1), natomiast pozostałe nie wywierały wpływu na efektywność ługowania niklu.

Stwierdzono ponadto, że dodatek chlorku sodu do 2 M roztworu HCl ze sproszkowanym żelazem zmniejsza w temp. 80°C wyługowanie niklu z 71% do 43% (krzywe 4 i 8 na rys. 1). W temp. 50°C dodatek NaCl nie wpływa na proces ługowania millerytu (krzywe 5 i 6 na rys. 1).

2. Wpływ dodatków różnych metali

W celu ustalenia najbardziej efektywnego dodatku metalu na stopień wyługowania niklu wykonano serię pomiarów w 2 M roztworach HCl w temp. 50°C z dodatkiem następujących metali: żelaza, magnezu, glinu, cynku, antymonu, ołowiu, chromu, tytanu, kobaltu i miedzi w postaci proszków. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach 2a i 2b.

Jak widać na rys. 2a i b najwyższy stopień wyługowania niklu, około 50%, uzyskano kolejno dla żelaza, kobaltu i tytanu. Dość dobrze wpływają glin i chrom (stopień wyługowania ok. 35%) oraz ołów (stopień wyługowania ok. 20%). Dodatek cynku, antymonu, miedzi i magnezu tylko nieznacznie wpływa na stopień wyługowania niklu.

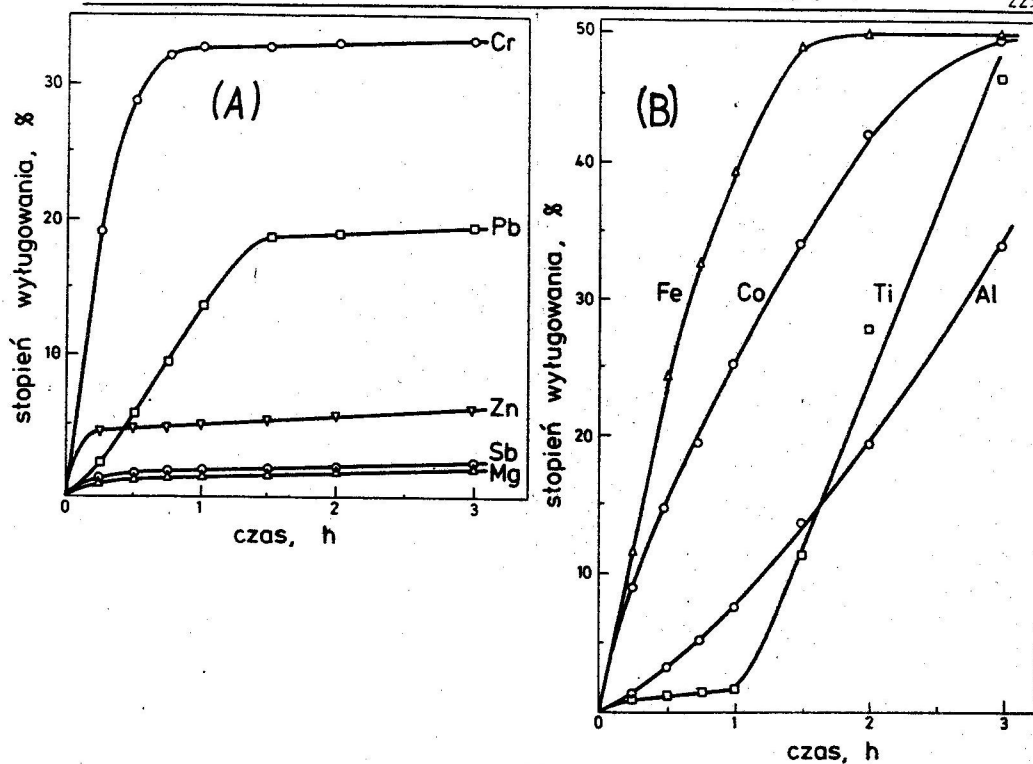
Dane analityczne o stężeniu jonów metalu w roztworze wskazują, że siarczek roztwarza się intensywnie tylko do momentu zaniku obecności metalu w roztworze. Dodatek metali ulegających bardzo szybkiemu roztwarzaniu w kwasie solnym (cynk, magnez) praktycznie nie intensyfikuje procesu ługowania millerytu.

Z uwagi na najbardziej efektywną intensyfikację procesu roztwarzania millerytu w obecności żelaza dalsze badania miały na celu określenie wpływu na stopień wyługowania niklu:

- a) rodzaju kwasu mineralnego,
- b) jego stężenia,
- c) ilości dodanego żelaza,
- d) temperatury.

Ad a). Wpływ rodzaju kwasu mineralnego.

Wykonano serię ługowań w temperaturze 50°C w 2 M roztworach kwasu solnego, siarkowego i nadchlorowego w obecności 0,6 g sproszkowanego żelaza. Najlepsze rezultaty uzyskano w roztworach HCl. Jest to prawdopodobnie związane z kompleksującymi własnościami jonów Cl^- w stosunku do jonów Ni^{3+} .



Rys. 2a i b. Wpływ dodatku różnych metali na stopień wylugowania niklu w 2 M HCl, temp. 50°C

Fig. 2a and b. Effect of addition of different metals on nickel extraction in 2 M HCl, temp. 50°C

Ad b). Wpływ stężenia kwasu solnego.

Wpływ stężenia HCl na ługowanie millerytu w obecności żelaza badano w temperaturze 50°C w zakresie stężeń roztworu od 1 do 4M. Stwierdzono, że stopień wylugowania niklu zależy od stężenia HCl w zakresie od 1 do 3 M, natomiast powyżej 3 M nie stwierdzono wpływu na stopień wylugowania niklu.

Ad c.) Wpływ ilości dodawanego żelaza.

Pomiary wykonano w temperaturach 50°C i 80°C w 2 M HCl w zakresie ilości dodawanego sproszkowanego żelaza od 0,1 do 1,5 g na 0,2 g NiS. Wzrost dodatku żelaza od 0,3 do 1,0 g zwiększa wylugowanie niklu po 1 godzinny prowadzeniu procesu w temp. 50°C z 30 do 48%, natomiast w 80°C z 52 do 90%. Na podstawie analizy chemicznej roztworu w czasie ługowania na zawartość niklu i żelaza stwierdzono, że po całkowitym przejściu żelaza NiS do roztworu ługowanie praktycznie nie zachodzi.

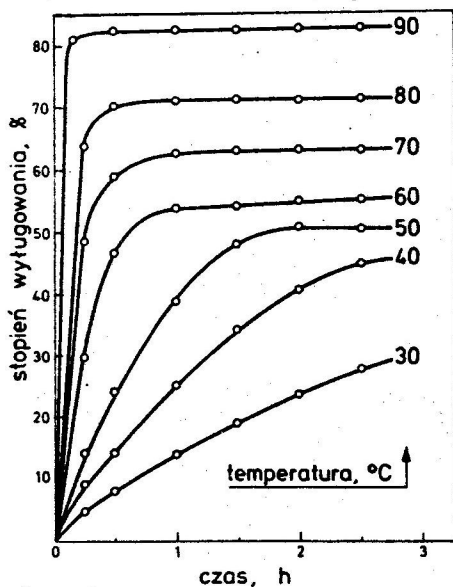
Ad d) Wpływ temperatury.

Wpływ temperatury na proces łągowania millerytu w 2 M HCl w obecności 0,6 g sproszkowanego żelaza badano w zakresie od 30 do 90°C. W 30°C po trzech godzinach rozpuściło się 31%, a w 90°C - 82% siarczku (rys. 3). Stopień wyługowania zwiększał się średnio o 8%, gdy temperatura wzrastała o 10°. Krzywe kinetyczne przedstawione na rys. 3 można opisać równaniem:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (1)$$

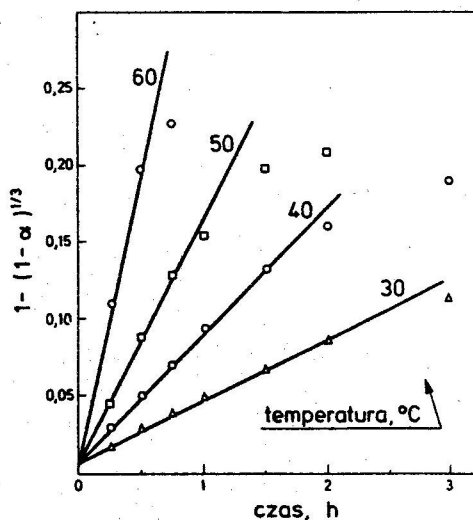
gdzie: α - stopień wyługowania niklu po czasie t ,
 k - stała szybkości reakcji.

Równanie (1) dobrze opisuje rozpuszczanie siarczku do momentu całkowitego rozтворzenia się żelaza w roztworze (rys. 4). Wartości stałych szybkości reakcji dla temperatur od 30 do 60°C obliczono na podstawie rys. 4. W temperaturach powyżej 60°C nie można określić zależności $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ od czasu w obecności żelaza, z uwagi na zbyt krótki okres zachodzenia procesu łągowania (< 15 min.).



Rys. 3.
 Wpływ temperatury na stopień wyługowania niklu w 2 M HCl w obecności 0,6 g Fe

Fig. 3.
 Effect temperature on nickel extraction in 2 M HCl in the presence of 0.6 g Fe



Rys. 4.
 Zmiana wartości $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ w czasie w temperaturze 30, 40, 50 i 60°C

Fig. 4.
 Plot of $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ against time at temperature 30, 40, 50 and 60°C

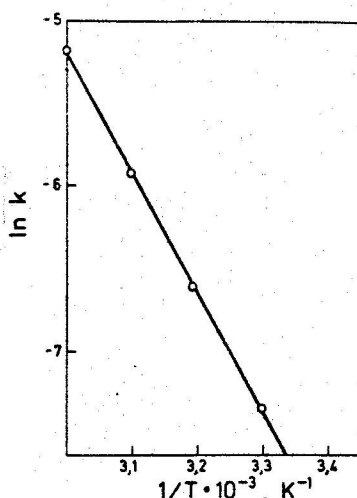
Zależność $\ln k$ od odwrotności temperatury dla procesu ługowania millerytu przy dodatku 0,6 g Fe w temperaturach: 30, 40, 50 i 60°C przedstawiono na rys. 5. Wyliczona energia aktywacji wynosi $80,71 \pm 0,90$ kJ/mol. Wartość energii aktywacji potwierdza wniosek, że proces jest kontrolowany przez reakcję chemiczną na powierzchni siarczku.

3. Podsumowanie wyników i wnioski

Przedstawiono wyniki ługowania syntetycznego millerytu w roztworach kwasu solnego z dodatkiem siarczynu sodu, chlorku cyny(2+), kwasu szczawiowego, węgla aktywnego, piritu oraz sproszkowanych metali (żelaza, magnezu, glinu, cynku, antymonu, ołowiu, chromu, tytanu, kobaltu i miedzi). Stwierdzono, że dodatek piritu, siarczynu sodu, chlorku cyny(2+) i kwasu szczawiowego nie wpływa na efektywność ługowania millerytu zarówno w temp. 50°C jak i 80°C. Największy wzrost szybkości ługowania niklu w 2 M roztworze HCl uzyskano stosując dodatek sproszkowanego żelaza. Efektywność dodatku poszczególnych metali maleje w następującej kolejności: żelazo, kobalt, tytan, chrom, glin, ołów. Natomiast dodatek cynku, antymonu, miedzi i magnezu praktycznie nie wpływa na ługowanie β -NiS.

Stwierdzono, że proces roztwarzania millerytu w kwasie solnym zachodzi tylko do czasu całkowitego roztworzenia dodanego metalu. Spośród kwasów nieutleniających takich jak: HCl, HClO_4 i H_2SO_4 najbardziej reaktywnym w obecności żelaza okazał się kwas solny. Wzrost stężenia HCl powyżej 3 M nie wpływa na wyługowanie niklu. Zwiększenie się szybkości roztwarzania millerytu w roztworach HCl z dodatkiem żelaza obserwuje się wraz ze wzrostem ilości dodanego żelaza oraz temperatury.

Na podstawie zależności stałej szybkości reakcji od temperatury obliczono energię aktywacji procesu roztwarzania millerytu w 2 M roztworze HCl z dodatkiem 0,6 g żelaza na 0,2 g siarczku. W zakresie temperatur od 30°C do 60°C wynosi ona $80,71 \pm 0,90$ kJ/mol. Wartość ta wskazuje, że najwolniejszym etapem procesu roztwarzania β -NiS w roztworach HCl w obecności żelaza jest reakcja chemiczna na powierzchni siarczku.



Rys. 5. Równanie Arrheniusa dla roztwarzania β -NiS w 2 M HCl w obecności 0,6 g Fe
Fig. 5. Arrhenius plot for dissolution of β -NiS in 2 M HCl in the presence of 0,6 g Fe

Literatura

1. Kungo S.B., Jena P.K., 1988. *Hydrometallurgy*, 21, 41-58.
2. Kungo S.B., Das R.P., 1988. *Hydrometallurgy*, 20, 135-146.
3. Abbruzzese C., 1990. *Hydrometallurgy*, 25, 85-97.
4. Lu Zheng-Ya, Muir D.M., 1988. *Hydrometallurgy*, 21, 9-21.
5. Szabo L.J., U.S. Patent No. 3.983.017, 1976.
6. Anand S., Das S.C., Das R.P., Jena P.K., 1988. *Metall. Trans. B*, 19B: 331-334.
7. Acharys S., Das R.P., 1987. *Hydrometallurgy*, 19, 189-186.
8. Anand S., Das S.C., Das R.P., 1986. *Hydrometallurgy*, 16, 335-344.
9. Ghali E., Meric C., Deroc D., 1981. *J. Appl. Electrochem.* 11, 153-163.
10. Power G.P., 1981, *Austr. J. Chem.*, 34, 2287-2293.
11. Filmer A.O., Nicol M.J., 1980. *J. S. Afr. Inst. Metall.*, 80, 115-124.

ABSTRACT

Mulak W., Orybkiewicz B., 1991. Leaching of millerite in reductive conditions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 23; 225-232 (polish text)

Leaching of millerite by hydrochloric acid in the presence of Na_2SO_4 , SnCl_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, activated carbon and metal powders was investigated. The best results were obtained during the leaching in the presence of iron powder. Fraction of nickel extracted at temperature 80°C after 15 min. risen from 2 to 82%. The activation energy was calculated to be $60,71 \pm 0,90$ kJ/mol and shows that the slowest step of the dissolution of millerite in hydrochloric acid with addition of iron powder is chemical reaction at the sulphide surface.