

Władysław MULAŁ *

UTLENIAJĄCE ŁUGOWANIE MILLERYTU W OBECNOŚCI JONÓW KATALIZUJĄCYCH

Przetestowano wpływ jonów srebra(I), miedzi(II) i żelaza(III) na szybkość ługowania syntetycznego millerytu w roztworach soli żelazowych oraz rozcieńczonym kwasie azotowym. Stwierdzono, że szybkość ługowania w roztworze siarczanu żelazowego nie zależy od stężenia jonów Fe^{3+} i jest hamowana przez tworzenie się stałego produktu pośredniego reakcji (NiS_2). Dodatek jonów Ag^+ do roztworu $Fe_2(SO_4)_3$ zmienia charakter krzywych kinetycznych i zwiększa szybkość procesu. Ługowanie w chlorku żelazowym przebiega zgodnie z zależnością liniową względem czasu i jest katalizowane przez jony Cu^{2+} i Cl^- . Ługowanie millerytu w rozcieńczonym HNO_3 jest katalizowane przez jony Ag^+ , Cu^{2+} i Fe^{3+} . Przedyskutowano mechanizm katalitycznego oddziaływania przebadanych jonów z uogólnieniem go na procesy ługowania sfalerytu i chalkopiryty.

Wprowadzenie

Anomalie w roztworzeniu millerytu znane są od szeregu lat i tłumaczenie ich współistnieniem trzech odmian polimorficznych α , β i γ budziło wątpliwości już w latach trzydziestych [1]. Na podstawie nowych danych termodynamicznych [2], wyników badań elektrochemicznych [3] oraz badań kinetycznych roztworzenia millerytu w roztworach mocnych utleniaczy [4, 5, 6] oraz kwasu solnego [7] wynika, że w środowisku kwaśnym NiS_2 jest związkiem bardziej stabilnym niżeli NiS . Przeniana $NiS \rightarrow NiS_2$ jest spowodowana reakcjami NiS z wydzielającym się w czasie roztworzenia gazowym H_2S bądź anionami HS^- lub S^{2-} . Tworząca się warstewka NiS_2 na powierzchni β - NiS powoduje hamowanie procesu roztworzenia. Zgodnie z wynikami wspomnianych już pomiarów elektrochemicznych [3] pasywna warstewka powstaje na powierzchni millerytu w zakresie potencjału od 0,0 do +0,8 V i ulega roztworzeniu przy potencjale $> +0,8$ V.

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich,
Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław

Celem prezentowanej pracy było przetestowanie ługowania millerytu w kwaśnych roztworach żelaza(III) oraz 2M HNO_3 i zbadanie możliwości intensyfikacji procesu przez dodatek jonów Ag^+ , Cu^{2+} oraz Fe^{3+} , a także wyjaśnienie mechanizmu tego procesu.

Część eksperymentalna

1. Otrzymywanie syntetycznego millerytu

Syntetyczny milleryt otrzymano przez bezpośrednią syntezę stechiometrycznych ilości niklu i siarki elementarnej. Nikiel elektrolityczny o czystości 99,99% w postaci wiórek 0,1–0,2 cm zmieszany ze stechiometryczną ilością siarki umieszczono w rurze kwarcowej, którą odpompowano do próżni rzędu 10^{-5} mm Hg. Po załopieniu ampułkę ogrzewano w piecu do temperatury 900°C podnosząc temperaturę z szybkością około $10^\circ/\text{godz}$. Do pomiaru temperatury użyto termopary Pt–PtRh. Otrzymany syntetyczny siarczek niklu poddawano dodatkowej homogenizacji pod próżnią w temperaturze 900°C w czasie 72 godz. Lity syntetyczny NiS po homogenizacji kruszono i mieliło w młynku agatowym, następnie przesiano przez komplet sit o średnicach oczek od 40 do 100 μm dzieląc na frakcje.

Analiza chemiczna otrzymanego siarczku na zawartość niklu i siarki wykonana metodą wagową (nikiel oznaczano w postaci dwumetylogliksymu, siarkę w postaci BaSO_4) wykazała zawartość 64,57% Ni i 35,41 S co dobrze odpowiada składowi teoretycznemu (64,67% Ni i 35,43% S). Analiza rentgenograficzna otrzymanego siarczku potwierdziła strukturę β -NiS, taką jaką ma występujący w przyrodzie minerał milleryt.

1. Aparatura i technika pomiarowa

Ługowanie prowadzono w okrągłodennej kolbie trójszyjnej o pojemności 500 cm^3 zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło o kontrolowanej szybkości obrotu. Kolbę umieszczono w termostacie ($\pm 0,1^\circ\text{C}$). Do badań używano odczynników o czystości analitycznej oraz podwójnie destylowanej wody. W każdym doświadczeniu kolba reakcyjna zawierała 400 cm^3 odczynnika ługującego. W momencie, kiedy osiągnano żadaną temperaturę wsypywano do roztworu odważkę 0,5 g siarczku niklu i uruchamiano mieszadło. Jony srebra dodawane były w postaci azotanu srebra, natomiast jony miedzi lub żelaza, w zależności od roztworu ługującego, w postaci azotanów względnie chlorków. Ługowanie prowadzono przy stałej szybkości obrotów mieszadła wynoszącej 600 obr/min w czasie 120 i 300 minut. W tym czasie pobierano odpowiednio 6 do 8 próbek po 1 cm^3 roztworu w celu oznaczenia stężenia niklu, srebra i miedzi metodą absorpcji atomowej. Stężenie jonów żelaza(II) i żelaza(III) oznaczano manganometrycznie. Ponadto w roztworze po ługowaniu oznaczano zawartość jonów siarczanowych metodą wagową. W stałych po-

zostałościach po ługowaniu oznaczano zawartość niklu i siarki metodami wagowymi.

Wyniki i dyskusja

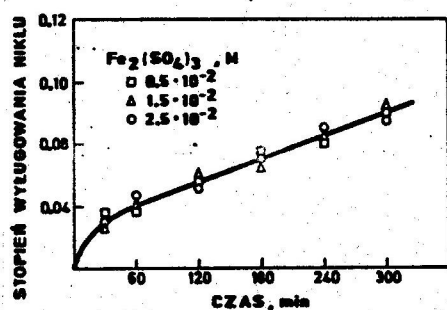
1. Ługowanie w roztworach siarczanu żelazowego

Wpływ stężenia siarczanu żelaza(+3) na stopień wylugowania niklu określano w 5,0 M w roztworze H_2SO_4 zmieniając stężenie $Fe_2(SO_4)_3$ od 0,005 do 0,025 M. Ługowanie prowadzono w temperaturze $80^\circ C$ dla frakcji ziaren $< 40 \mu m$. Wyniki ługowania przedstawiono na rysunku 1. Jak widać, po 30 min. ługowania obserwuje się wyraźne zahamowanie szybkości procesu i jej niezależność od stężenia $Fe_2(SO_4)_3$. Zwiększając czas ługowania od 1 do 5 godzin stopień wylugowania niklu wzrasta z 4,0 do 9,0%. Hamowanie procesu ługowania spowodowane jest tworzeniem się pasywnej warstewki NiS_2 na powierzchni ługowanego millerytu. Potwierdza to charakter krzywej kinetycznej (rys. 1), który opisuje model SCM (shrinking core model) zgodnie z równaniem (1), wskazujący na proces dyfuzji przez tworzącą się warstewkę produktu stałego jako stadium rozstrzygające o szybkości [8].

$$kt = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \quad (1)$$

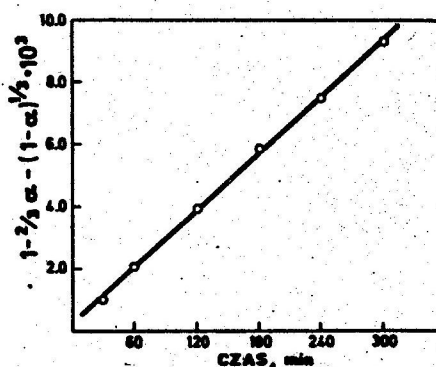
gdzie: k- pozorna stała szybkości reakcji, t - czas ługowania, α - stopień wylugowania niklu.

Wyniki przedstawione na rys. 1, przeliczone według równania (1), pokazano na rys. 2.



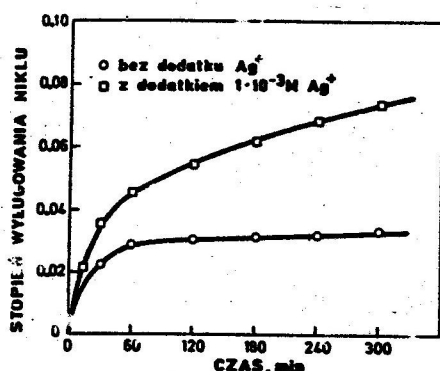
Rys. 1. Wpływ stężenia siarczanu żelazowego na stopień wylugowania niklu w temperaturze $80^\circ C$ dla frakcji ziaren $< 40 \mu m$

Fig. 1. Effect of ferric sulphate concentration on nickel extraction at $80^\circ C$, fraction $< 40 \mu m$



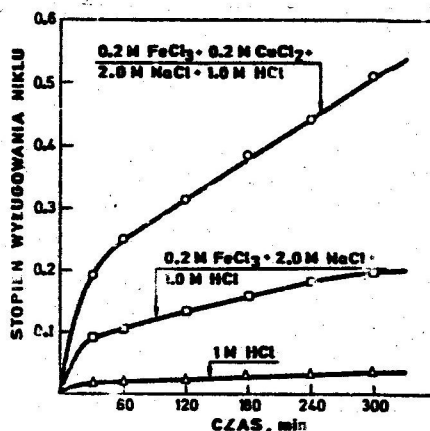
Rys. 2. Zmiana wartości $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$ w czasie ługowania dla danych z rys. 1

Fig. 2. The variation of $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$ with time for the data in Fig. 1



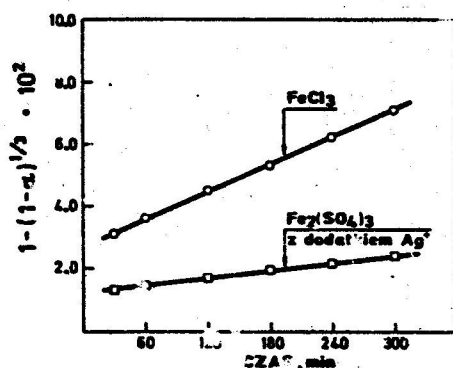
Rys. 3. Wpływ jonów srebra na stopień wylugowania niklu w roztworach siarczynu żelazowego w temperaturze 95 °C dla frakcji ziaren < 63 μm

Fig. 3. Influence of silver ions on nickel extraction in ferric sulphate solution at 95 °C, fraction < 63 μm



Rys. 4. Stopień wylugowania niklu z millerytu w roztworach chlorku żelazowego w temperaturze 95 °C dla frakcji ziaren < 63 μm

Fig. 4. Extraction of nickel from millerite by ferric chloride solution at 95 °C, fraction < 63 μm



Rys. 5. Zmiana wartości $1 - (1 - \alpha)^{2/3}$ w czasie ługowania w roztworach siarczynu żelazowego z dodatkiem jonów Ag^+ i w roztworach chlorku żelazowego dla danych z rys. 3 i 4

Fig. 5. The variation of $1 - (1 - \alpha)^{2/3}$ with time in ferric sulphate leaching with Ag^+ ions addition and ferric chloride leaching for the data in Figs 3 and 4

Stwierdzono, że dodatek jonów Ag^+ do roztworu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zapobiega powstawaniu warstewki pasywnej na powierzchni $\beta\text{-NiS}$ poprzez wiązanie jonów S^{2-} w postaci Ag_2S , który rozтворя się znacznie szybciej aniżeli NiS . Wpływ dodatku jonów Ag^+ do roztworu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ w $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ w temperaturze 95 °C dla frakcji ziaren < 63 μm przedstawiono na rysunku 3. Dodatek jonów srebra zmienia mechanizm procesu. Wskazuje na to krzywa kinetyczna ługowania $\beta\text{-NiS}$ w obecności Ag^+ , którą w tym przypadku opisuje równanie (2) odpowiadające reakcji chemicznej na powierzchni ziaren ciała stałego bez powstawania warstewki pasywnej [8].

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (2)$$

Uzyskane wyniki ługowania w obecności jonów Ag^+ przeliczone według równania (2) przedstawiono na rysunku 5.

2. Ługowanie w roztworach chlorku żelazowego

Ługowanie prowadzono w 0,2 M roztworze FeCl_3 z dodatkiem 2,0 M NaCl i 1,0 M HCl dla frakcji ziaren $< 63 \mu\text{m}$. Dodatek NaCl zwiększa szybkość ługowania na skutek tworzenia się kompleksów chlorkowych z jonami niklu. Podobne zwiększenie szybkości ługowania przez dodatek jonów Cl^- obserwuje się również przy ługowaniu chalkopirytu w roztworach FeCl_3 [9]. Na rys. 4 przedstawiono zależność stopnia wyługowania niklu od czasu w warunkach podanych wyżej. Krzywą kinetyczną na rys. 4 opisuje równanie (2), podobnie jak w przypadku ługowania chalkopirytu w roztworach FeCl_3 [10] (rys. 5).

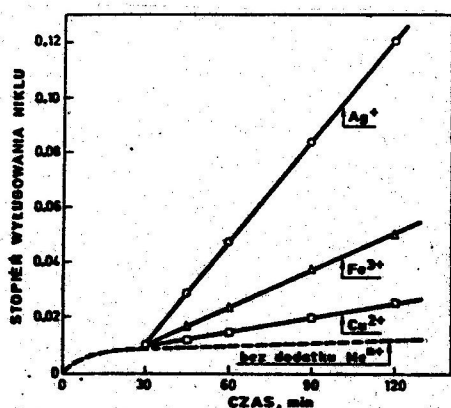
Pozorne stałe szybkości k obliczone z nachylenia prostych na rys. 2 i 5 wynoszą odpowiednio $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ dla roztworów $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ i $9,0 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ dla roztworów FeCl_3 . Wartości te wskazują, że ługowanie millerytu w roztworach chlorkowych przebiega z około 4,5 razy większą szybkością aniżeli w roztworach siarczanowych. Zgodnie z danymi literaturowymi [10] ługowanie syntetycznego chalkopirytu w temperaturze 85°C przebiega również około 4 razy szybciej w roztworach FeCl_3 w porównaniu z roztworami $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Dodatek 0,2 M CuCl_2 do roztworu FeCl_3 zwiększa stopień wyługowania niklu z 20,0% do 51,1% (rys. 4).

3. Ługowanie w roztworach kwasu azotowego w obecności jonów Ag^+ , Cu^{2+} i Fe^{3+}

Wcześniejsze badania [4] wykazały, że proces roztrawiania millerytu nawet w 3,0 M roztworach HNO_3 w temperaturze poniżej 50°C jest bardzo powolny na skutek wydzielania się gazowego H_2S i tworzenia pasywnej warstewki NiS_2 . Stwierdzono, że dodatek jonów Ag^+ , Cu^{2+} i Fe^{3+} znacznie zwiększa szybkość ługowania niklu w rozcieńczonych roztworach HNO_3 . Rys. 6 przedstawia wpływ powyższych jonów o stężeniu $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ na ługowanie millerytu w 2,0 M roztworze HNO_3 w temperaturze 50°C dla frakcji ziaren $< 63 \mu\text{m}$. Najbardziej wydatny efekt katalityczny obserwuje się dla jonów Ag^+ . Jony Cu^{2+} tworzą w powyższych warunkach produkty pośrednie (CuS , Cu^0) znacznie słabiej roztrawialne aniżeli Ag_2S .

Badania mikroskopią elektronową fazy stałej po ługowaniu millerytu wykazały znaczne różnice pomiędzy strukturą siarki elementarnej osadzającej się na powierzchni w reakcji niekatalizowanej i katalizowanej jonami Ag^+ . Siarka, w przypadku reakcji katalizowanej, osadza się na narożach ziaren w formie dużych kryształów, natomiast w reakcji niekatalizowanej tworzy na całej powierzchni ziarna osad drobnokryształiczny.



Rys. 6. Wpływ jonów srebra(+1), miedzi(+2) i żelaza(+3) na szybkość rozpuszczania millerytu w 2,0 M roztworze HNO_3 w 50 °C

Fig. 6. Effect of silver, cupric and ferric ions on dissolution rate of millerite in 2.0 M HNO_3 at 50 °C

Mechanizm katalicznego wpływu jonów Ag^+ , Cu^{2+} i Fe^{3+} w utleniającym ługowaniu millerytu i dotyczący także ługowania sfalerytu i chalkopirytu w kwaśnych roztworach utleniaczy

Katalityczny wpływ jonów niektórych metali na szybkość ługowania sfalerytu i chalkopirytu w wodnych roztworach utleniaczy był obserwowany przez wielu badaczy i został podsumowany w pracy [11]. Jednakże do chwili obecnej nie zostały podane szczegóły mechanizmu takiego efektu katalitycznego. W związku z tym podjęto badania nad kinetyką i mechanizmem procesu ługowania Ni_3S_2 w rozcieńczonych roztworach kwasu azotowego o stężeniach $\leq 2,0 \text{ M HNO}_3$ w obecności jonów srebra, miedzi i żelaza [12, 13].

Biorąc pod uwagę wyniki badań kinetycznych oraz wyniki analizy chemicznej, rentgenograficznej i mikroskopii elektronowej można stwierdzić, że zarówno jony Ag^+ , Cu^{2+} jak i jony Fe^{3+} biorą bezpośredni udział w procesie utleniania jonów siarczkowych tworząc produkty pośrednie ulegające szybciej utlenianiu w kwasie azotowym aniżeli jony S^{2-} w reakcji niekatalizowanej.

Proponowany mechanizm katalitycznego wpływu jonów Ag^+ , Cu^{2+} i Fe^{3+} w procesie rozpuszczania Ni_3S_2 roztworami HNO_3 może być uogólniony na inne siarczki metali i inne utleniacze. Postulowany mechanizm istotnie różni się od mechanizmu galwanicznego proponowanego uprzednio dla wyjaśnienia katalicznego wpływu jonów niektórych metali w ługowaniu sfalerytu roztworami kwasu siarkowego w obecności O_2 [14, 15]. Zgodnie z naszym mechanizmem katalityczny wpływ jonów Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} i Co^{2+} w rozpuszczaniu ZnS nie polega na tworzeniu ogniw galwanicznych ale na bezpośrednim udziale tych jonów w procesie utleniania wydzielanego H_2S z utworzeniem produktów pośrednich ulegających szybko rozтворzeniu i odtworzeniu w roztworze jonu katalizującego. Wymienione powyżej jony są szybszymi akceptorami elektronów od H_2S aniżeli gazowy tlen.

Warunkiem zatem koniecznym, aby dany jon mógł spełniać rolę katalizatora w procesie ługowania siarczków metali w wodnych roztworach utleniaczy jest tworzenie takich produktów pośrednich z jonami S^{2-} , z których roztwór ługujący szybko odtwarza jon katalizujący.

Proponowany mechanizm, w przeciwieństwie do mechanizmu galwanicznego, wyjaśnia również dlaczego jon danego metalu może być, w zależności od warunków ługowania, katalizatorem bądź inhibitorem reakcji. Przykładowo, w procesie ługowania chalkopirytu w roztworach siarczanu żelazowego dodatek jonów Ag^+ katalizuje proces w zakresie stężenia jonów $Ag^+ < 1 \cdot 10^{-3} M$. Dla wyższych stężeń Ag^+ obserwuje się spadek szybkości reakcji ługowania [16]. Fakt ten jest spowodowany osadzaniem się Ag_2SO_4 na powierzchni chalkopirytu na skutek przekroczenia iloczynu rozpuszczalności Ag_2SO_4 w roztworze ługującym. Potwierdziły to również ostatnio wyniki badań elektrochemicznych na elektrodzie $CuFeS_2$ roztwarzanej w roztworach H_2SO_4 zawierających jony Ag^+ [17].

W świetle naszych wyników, inaczej niż z punktu widzenia mechanizmu galwanicznego, interpretujemy wyniki ługowania roztworami H_2SO_4 z udziałem tlenu jako utleniacza mieszaniny PbS z FeS_2 [18] i Cu_2S z $CuFeS_2$ [19]. Naszym zdaniem w mieszaninie PbS z FeS_2 rolę katalizatora spełniają jony Fe^{3+} powstające podczas roztwarzania pirytu w warunkach ługowania, które reagują z wydzielanym H_2S lub jonami HS^- powstającymi w reakcji PbS z jonami wodorowymi. Wymiana elektronów pomiędzy H_2S lub HS^- a jonami Fe^{3+} jest szybsza aniżeli z gazowym O_2 . Podobnie, w mieszaninie chalkozynu z chalkopirytem rolę katalizatora spełniają jony Cu^{2+} pochodzące z szybko roztwarzającego się chalkozynu. Reagują one następnie z wydzielającym się H_2S lub anionami HS^- powstającymi z chalkopirytu. Jony Cu^{2+} tworzą produkty pośrednie z jonami S^{2-} , które są znacznie szybciej utleniane gazowym O_2 w warunkach ługowania niż gazowy H_2S bądź aniony HS^- . W ten sposób jony Cu^{2+} są odtwarzane i pełnią rolę katalizatora.

Wnioski

1. Szybkość ługowania millerytu w roztworach siarczanu żelazowego hamowana jest przez tworzenie się pasywnej warstewki NiS_2 na powierzchni millerytu i nie zależy od stężenia jonów Fe^{3+} w roztworze.
2. Proces ługowania millerytu w roztworach soli żelazowych może być zintensyfikowany przez dodatek jonów Ag^+ w przypadku roztworów siarczanowych bądź jonów Cu^{2+} i Cl^- do roztworów chlorkowych.
3. Jony Ag^+ , Cu^{2+} oraz Fe^{3+} katalizują proces ługowania millerytu w rozcieńczonych roztworach kwasu azotowego.
4. Warunkiem koniecznym, aby dany jon mógł pełnić rolę katalizatora w procesie ługowania siarczków metali w wodnych roztworach utleniaczy jest tworzenie przez niego takich produktów pośrednich z jonami S^{2-} , z których roztwór ługujący szybko go odtwarza.

5. Propnowany mechanizm wyjaśnia zarówno katalizujące jak i inhibituja-
ce własności pewnych jonów metali w zależności od warunków ługowania.

Literatura

1. Cone W.H., Renfrew M.M., and Edelblute H.W., J. Amer. Chem. Soc., 57 (1935) 1434-1436.
2. Macdonald D.D. and Syrett B.C., Corrosion (Houston), 35 (1979) 471-475.
3. Power G.P., Austr. J. Chem., 34 (1981) 2287-2296.
4. Björling G. and Mulak W., Trans. Inst. Mining Metall. C., 85 (1976) C98-C101.
5. Mulak W., Hydrometallurgy, 11 (1983) 79-89.
6. Mulak W., Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 17 (1985) 105-118.
7. Iha M.C., Carlberg J.R. and Meyer G.A., Hydrometallurgy, 9 (1982) 349-369.
8. Wadsworth M.E., Hydrometallurgical processes in: Sohn, H.Y. and Wadsworth M.E., (eds), Rate processes of extractive metallurgy, Plenum Press, New York, 1979, 133-186.
9. Habashi F., Chalcopyrite, its chemistry and metallurgy, McGraw Hill, New York, 1978, 97.
10. Jones D.L. and Peters E., in: Yannopoulos and Agarwal J.C. (eds), Extractive metallurgy of copper, AIME, New York, 1976, vol. 2, 633-653.
11. Mulak W., Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 16 (1984) 105-114.
12. Mulak W., Hydrometallurgy, 17 (1987) 201-214.
13. Mulak W., Hydrometallurgy, 18 (1987) 195-205.
14. Scott, T.R. and Dyson, N.F., Trans. Metall. Soc. AIME, 242 (1969) 1815-1821.
15. Niederkorn J.S., J. Metals, 37 (1985) 53-55.
16. Miller J.D. and Portillo H.Q., Silver catalysis in ferric sulphate leaching of chalcopyrite in: Laskowski J., (ed), XIII Intern. Min. Proc. Congress, Warsaw 1979. Preprints of papers, vol. 1 (1979) 691-742.
17. Price D.W. and Warren G.W., Hydrometallurgy, 15 (1986) 303-324.
18. Peters E., The physical chemistry of hydrometallurgy, Symposium on Hydrometallurgy, AIME, Chicago 1973, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc, New York, 1973, 205-228.
19. Chmielewski T., and Lekki J., Hydrometallurgy, 15 (1985) 203-208.

ABSTRACT

Mulak W., 1988. Oxidation leaching of millerite in the presence of catalytic ions. Physicochem. Probl. Miner. Process., 20; 207-215 (polish text).

The influence of silver (I), copper (II) and ferric (III) ions on the leaching rate of synthetic millerite in ferric salts and diluted nitric acid was tested. The rate of leaching of millerite in ferric sulphate solutions does not depend on the ferric ion concentration and is inhibited by an intermediate solid product (NiS_2). Addition of silver ions into $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution changes distinctly the dissolution curve and increases the dissolution rate. The leaching in ferric chloride follows the linear kinetics and is catalyzed by both cupric and chloride ions. Leaching process of $\beta\text{-NiS}$ in 2M HNO_3 solution is catalyzed by Ag^+ , Cu^{2+} and Fe^{3+} ions. The mechanism of catalytic effect of the leaching of sphalerite and chalcopyrite is discussed.

СОДЕРЖАНИЕ

В.Муляк, 1988. Окисляющее выщелачивание миллерита в присутствии катализирующих ионов. Физикохимические вопросы обогащения, 20; 207-215.

Исследовано влияние ионов Ag(I) , Cu(II) и Fe(III) на скорость выщелачивания синтетического миллерита с помощью растворов солей Fe(III) и в разбавленной азотной кислоте. Установлено, что скорость выщелачивания в растворе сульфата железа не зависит от концентрации ионов железа (III) и тормозится твердым переходным продуктом реакции (NiS). Добавка ионов Ag(I) к раствору $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ изменяет ход кинетических кривых и увеличивает скорость процесса.

Выщелачивание в растворе FeCl_2 происходит в соответствии с линейной зависимостью по времени - и катализируется ионами Cu(II) и Cl^- .

Ионы Ag(I) , Cu(II) и Fe(III) катализируют выщелачивание миллерита в разбавленной азотной кислоте.

Рассмотрен механизм каталитического действия исследованных ионов.

Представленным механизмом можно также объяснить выщелачивание сфалерита и халькопирита.