

Władysław MULAŁ *

TERMODYNAMICZNE, KINETYCZNE I ELEKTROCHEMICZNE ASPEKTY ŁUGOWANIA SIARCZKÓW NIKLU

Na podstawie badań literaturowych i badań własnych przedyskutowano wyniki kwaśnego ługowania siarczków niklu w roztworach nieutleniających (HCl) oraz utleniających (HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3).

Wykazano zależności szybkości rozpuszczania od potencjału siarczku oraz stosunku zawartości niklu do siarki. Siarczki posiadające stosunek $\text{Ni:S} < 1$ rozpuszczają się szybciej z obniżeniem wartości potencjału.

W roztworach utleniających najwolniejszym etapem rozpuszczania Ni_3S_2 jest utlenianie H_2S na powierzchni siarczku do siarki elementarnej lub siarczków. Siarczek niklu $\beta\text{-NiS}$ w kwaśnych roztworach soli żelazowych ulega pasywacji i szybkości jego rozpuszczania nie zależy od stężenia jonów żelazowych. W roztworach utleniających o wysokim potencjale redox (HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) nie obserwuje się hamowania procesu rozpuszczania i szybkość rozpuszczania wzrasta ze wzrostem stężenia utleniacza.

Wstęp

Nikiel tworzy z siarką szereg siarczków o różnej stabilności [1]. Podstawowe siarczki niklu, stabilne w temperaturze pokojowej, wraz z ich swobodną energią tworzenia przedstawione są w tabeli 1.

Spośród siarczków zestawionych w tabeli 1 największe znaczenie praktyczne mają Ni_3S_2 oraz $\beta\text{-NiS}$. Ni_3S_2 jest głównym składnikiem pośrednich produktów hutnictwa niklu, a częściowo także miedzi, takich jak siarczków koncentraty rud, oraz tzw. kamień surowy i rafinowany. Wchodzi on także w skład pyłów hutniczych oraz popiołów stałych i lotnych

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

Tabela 1

Energia swobodna tworzenia siarczków niklu [2]

Związek	Nazwa mineralogiczna	G kJ·mol ⁻¹
NiS ₂	Vaesyt	- 154,1
Ni ₂ S ₃	-	- 125,8
- NiS	milleryt	- 109,8
Ni ₇ S ₆	-	- 97,6
Ni ₃ S ₂	heazlewoodyt	- 85,3

z kotłowni opalanych węglem kamiennym, mazutem itp. Ni₃S₂ jest również składnikiem produktów korozji niklu, jego stopów i zużytych katalizatorów niklowych.

Siarczek niklu β - NiS występujący w przyrodzie pod nazwą millerytu jest pośrednim produktem roztwarzania Ni₃S₂ w ługowaniu kwaśnym [3]. Milleryt wytrącany jest również z roztworów po amoniakalnym ługowaniu siarczkowych koncentratów niklu [4] oraz kwaśnym ługowaniu rud tlenkowych [5].

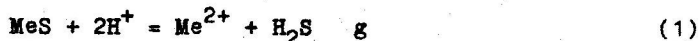
Ogólnie, metody ługowania siarczków niklu można podzielić na dwa typy:

- 1) ługowanie nieutleniające - jon siarczkowy z siarczku usuwany jest w postaci H₂S,
- 2) ługowanie utleniające - jon siarczkowy jest utleniany do siarki elementarnej lub siarczanów.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie w oparciu o dane literaturowe i wyniki badań własnych podstawowych charakterystyk termodynamicznych i kinetycznych procesów ługowania siarczków niklu.

Ługowanie siarczków niklu z wydzieleniem siarkowodoru

Ogólnie, roztwarzanie siarczków metali MeS w roztworach kwasów w nieobecności utleniacza można zapisać równaniem:



Stałą równowagi K tej reakcji podaje wzór:

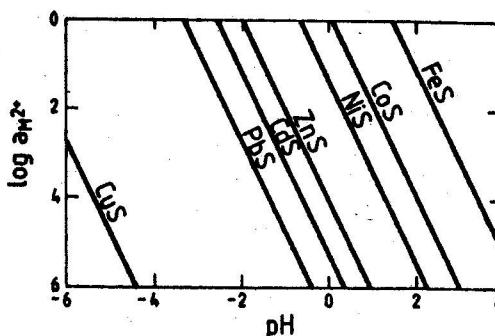
$$K = \frac{a_{\text{Me}^{2+}} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}}{(a_{\text{H}^+})^2} \quad (2)$$

Skąd

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\lg K - \lg a_{\text{Me}^{2+}} - \lg P_{\text{H}_2\text{S}}) \quad (3)$$

Wykorzystując dane termodynamiczne można wyliczyć zależność $\lg a_{\text{Me}^{2+}}$ od pH roztworu ługującego. Wpływ pH na roztworzenie niektórych siarczków metali przedstawiony jest na rys. 1 6. Widać z niego wyraźnie, że stopień trudności nieutleniającego kwaśnego roztwarzania siarczków wzrasta w kolejności: FeS, CoS, NiS, ZnS, CdS, PbS, CuS.

Porównując wartości energii swobodnej reakcji opisanej równaniem (1) w temperaturach 25 i 100°C obserwuje się zaledwie niewielką jej zmianę, co wskazywałoby na nieznaczny wpływ temperatury na proces roztwarzania siarczków metali w kwasach. Nie jest to zgodne z danymi eksperymentalnymi. Należy zaznaczyć, że w obliczeniach zmian energii swobodnej nie uwzględniono wpływu anionu kwasu, co nie jest bez znaczenia, bowiem często anion spełnia rolę czynnika kompleksującego (jon Cl^- w przypadku roztwarzania PbS, NiS), jak również może tworzyć nierozpuszczalne sole (jon SO_4^{2-} w roztwarzaniu PbS).



Rys. 1. Wpływ pH na roztwarzanie niektórych siarczków metali 6

Przykładem kwaśnego ługowania Ni_3S_2 z wydzieleniem siarkowodoru w skali przemysłowej jest proces Falconbridge 7. Proces ten polega na ługowaniu kamienia niklowo-miedziowego w przeciwniebie 7,5 M HCl, w temperaturze 70°C. Nikiel jest wyługowany selektywnie - 98 % w czasie 12 godzin, natomiast siarczki miedzi wraz z platynowcami wchodzi w skład stałej pozostałości po ługowaniu.

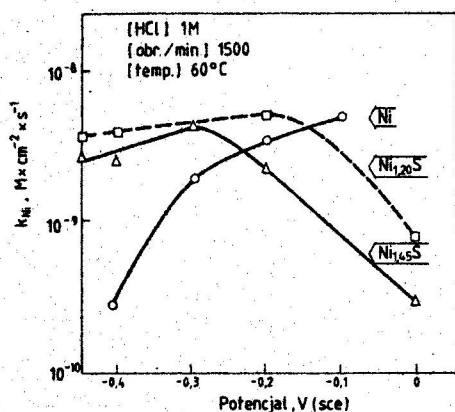
Pierwsze badania podstawowe dotyczące kinetyki nieutleniającego ługowania kwaśnego siarczków niklu zostały opublikowane przez Filmera i Nicola w roku 1980 8. Do badań stosowano syntetyczne siarczki niklu w formie elektrody dyskowej. W tabeli 2 podano skład stechiometryczny oraz nazwy mineralogiczne badanych siarczków niklu.

Na rys. 2 pokazano zależność stałej szybkości (k_{Ni}) reakcji ługowania niklu z poszczególnych siarczków w zależności od potencjału siarczku. Szybkość roztwarzania siarczków posiadających atomowy stosunek niklu do siarki większy od 1 wykazuje maksimum przy potencjale -0,2 do -0,3 V. Natomiast siarczki o stosunku niklu do siarki poniżej 1 roztwa-

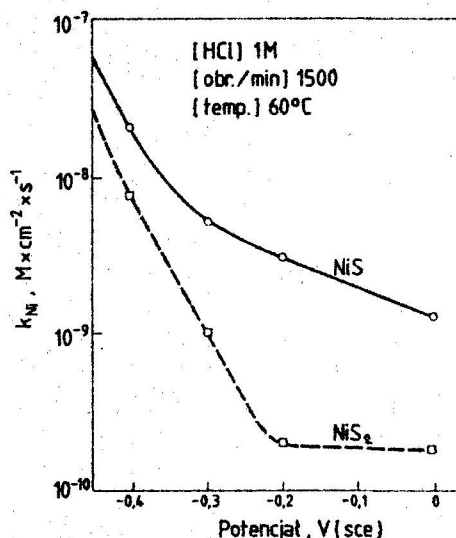
Tabela 2

Skład chemiczny i odpowiadająca mu nazwa mineralogiczna syntetycznych siarczków niklu stosowanych w formie elektrod dyskowych [8]

Skład chemiczny	Nazwa mineralogiczna
Ni	nikiel metaliczny
Ni _{1,45} S	heazelwoodyt + -Ni ₇ S ₆
Ni _{1,20} S	-Ni ₇ S ₆ + heazelwoodyt
Ni _{0,94} S	-Ni _{1-x} S
Ni _{0,45} S	NiS ₂ (vaesyt) + -Ni _{1-x} S



Rys. 2. Zależność szybkości roztworzenia Ni, Ni_{1,20}S i Ni_{1,45}S od potencjału; temp. 60°C, 1M HCl, szybkość rotacji dysku n = 1500 obr/min [8]



Rys. 3. Zależność szybkości roztworzenia -NiS i NiS₂ od potencjału; temp. 60°C, 1M HCl, szybkość rotacji dysku n = 1500 obr/min [8]

rzają się szybciej przy potencjałach bardziej ujemnych (rys. 3).

Szybkość roztworzenia siarczków niklu jak i niklu metalicznego zależała również od rodzaju stosowanego kwasu. Przebadano 3 kwasy; 1M HCl, 1M HClO₄ i 0,5M H₂SO₄. Okazało się, że największe szybkości roztworzenia uzyskano dla HCl, następnie dla HClO₄ i H₂SO₄. Przyczyną różnic w szybkości roztworzenia siarczków niklu w poszczególnych kwasach były różne stężenia jonów wodorowych. Wartość pH 1M HCl w 60°C wynosiła 0,10, dla 1M HClO₄ 0,12, natomiast w 0,5M H₂SO₄ 0,67.

Wykonano również pomiary potencjałów oraz stałych szybkości ługowania niklu i wydzielania H₂S z poszczególnych siarczków w stanie spoczyn-

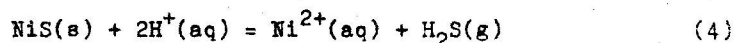
Tabela 3

Potencjały oraz stałe szybkości rozpuszczania siarczków niklu przy obwodzie otwartym; parametry; 1 M HCl, temp. 60°C, $n=1500$ obr/min

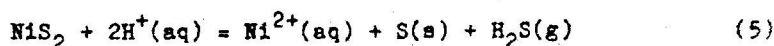
Próbka	E_{oc} V (sce)	$k_{Ni} \cdot 10^{10}$ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$	$k_{H_2S} \cdot 10^{10}$ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$
Ni	- 0,35	11	-
Ni ₃ S ₂	- 0,28	20	15
Ni ₇ S ₆	- 0,25	30	20
NiS	- 0,12	7	7,2
NiS ₂	+ 0,20	0,7	5

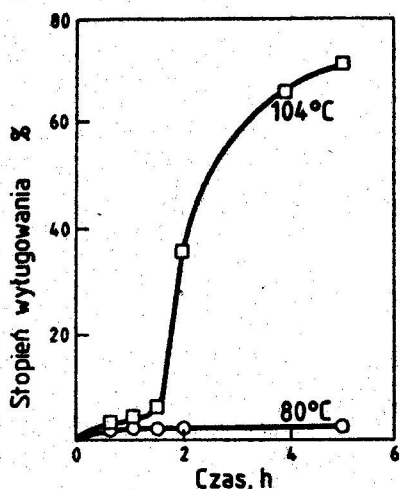
ku (przy obwodzie otwartym). Uzyskane wyniki ilustruje tabela 3. Jak widać z tabeli 3 najwyższą szybkością żugowania niklu i wydzielania H₂S odznacza się siarczek o najwyższym stosunku Ni do S a najniższą szybkością siarczek o najniższym stosunku. Podobnie rzecz ma się z wydzielaniem siarkowodoru.

Anomalie w rozpuszczaniu siarczku niklu wytrąconego siarkowodorem z roztworów wodnych soli niklu znane są od dawna. Reakcję rozpuszczania opisuje równanie;



Obliczona zmiana energii swobodnej tej reakcji w 100°C wynosi +12,6 kJ, co odpowiada stałej równowagi równej $2 \cdot 10^{-2}$. Z zależności opisanej równaniem (3) wynika, że NiS powinien być całkowicie rozpuszczany w roztworach HCl. Badania nad żugowaniem roztworami HCl siarczku niklu wytrąconego z roztworów wodnych wykazują, że stopień wyżugowania niklu w temp. 80°C w 6M HCl nie przekracza 10 % [9]. Szybkość rozpuszczania radykalnie zwiększa się w temp. wrzenia tego kwasu (104°C). Rys. 4 przedstawia krzywe kinetyczne żugowania NiS w temp. 80 i 104°C w 6M HCl. Jednakże nawet w temp. 104°C procent wyżugowania niklu wynosił tylko 75 %. Na podstawie badań mikroskopii elektronowej okazało się, że siarczek niku wytrącony z roztworów wodnych zawiera 90 % β -NiS i 10 % NiS₂. Wytrącanie się NiS₂ jest spowodowane obecnością tlenu w roztworze. Zgodnie z diagramami E-pH dla układu Ni-H₂O-H₂S [10] NiS₂ jest w warunkach utleniających fazą bardziej stabilną niż NiS. Szczegółowa dyskusja diagramu będzie podana przy omawianiu utleniającego żugowania β -NiS. Stała równowagi reakcji rozpuszczania NiS₂ w kwasach opisanej równaniem;

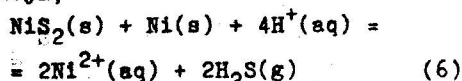




Rys. 4. Krzywe kinetyczne ługowania β -NiS w 6M HCl w zależności od temperatury [9]

dla którego zmiana energii swobodnej wynosi $+48,6$ kJ równa się w 100°C $2 \cdot 10^{-7}$. Tak niska wartość K nawet dla bardzo stężonych kwasów, np. przy $a_{\text{H}^+} = 10$ i bardzo niskiej prężności H_2S ($p_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-2}$) w konsekwencji nie pozwala na wyższe niż $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ stężenie równowagowe jonów Ni^{2+} w roztworze, co jest równoważne zawartości 100 mg Ni/l.

Szybkość rozpuszczania NiS_2 można zwiększyć przez dodatek niklu metalicznego, zachodzi wówczas reakcja;



Zmiana energii swobodnej tej reakcji wynosi $-28,1$ kJ, co oznacza, że łatwiej będzie zachodził proces rozpuszczania NiS_2 według reakcji (6).

Ługowanie utleniające

Pierwsze podstawowe prace nad utleniającym kwaśnym ługowaniem syntetycznych siarczków niklu Ni_3S_2 i NiS zostały opublikowane w roku 1970 [11]. Badania te dotyczyły kwaśnego ługowania ciśnieniowego. Stwierdzono, że milleryt (β -NiS) jest pośrednim produktem rozpuszczania Ni_3S_2 . Szybkość rozpuszczania Ni_3S_2 jest około trzykrotnie mniejsza od szybkości rozpuszczania NiS i dlatego proces rozpuszczania obu siarczków biegnie równocześnie. Proces ługowania kamienia niklowo-miedziowego, w którym nikiel występuje głównie w postaci Ni_3S_2 w roztworach chlorku żelazowego [12] również przebiega poprzez milleryt jako produkt pośredni.

Badania własne dotyczyły;

- ługowania utleniającego syntetycznych, polidispersyjnych siarczków niklu Ni_3S_2 i NiS w rozcieńczonych roztworach kwasu azotowego [13, 14, 15], kwaśnych roztworach dwuchromianów [16, 17] oraz soli żelazowych [18],
- naturalnych siarczków niklu w roztworach chlorku żelazowego [19, 20] oraz kwaśnych roztworach dwuchromianu potasu [21].

W pracy niniejszej przedyskutowane będą wyniki uzyskane dla siarczków syntetycznych.

Na rys. 5 przedstawiono krzywe kinetyczne ługowania Ni_3S_2 w zależ-

ności od rodzaju utleniacza, w temperaturze 80°C . Jak widać, największą szybkość rozpuszczania uzyskuje się w roztworach dwuchromianu, następnie chloru żelazowego w 1M HCl . W 1M HNO_3 po ok. 30 min. obserwuje się zahamowanie procesu żugowania. Hamowanie szybkości ma miejsce również w 3M HNO_3 w temp. 50°C , wraz z intensywnym wydzielaniem H_2S . W czasie hamowania procesu szybkość wydzielania się H_2S z rozpuszczającego się Ni_3S_2 jest większa od szybkości jego utleniania.

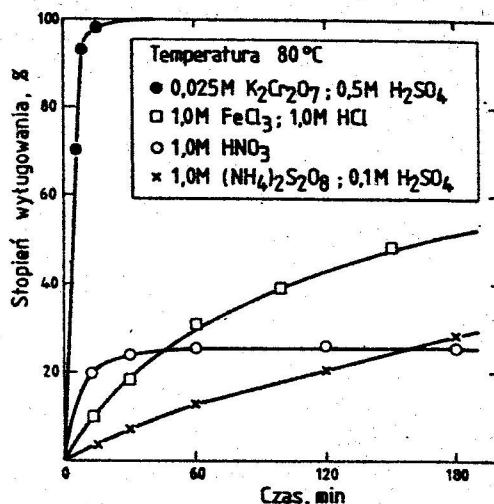
Szczegółowe badania wpływu stężenia utleniaczy, pH roztworu, temperatury oraz warunków hydrodynamicznych wykazały, że najwolniejszym etapem kwaśnego utleniającego żugowania Ni_3S_2 jest utlenianie wydzielanego na powierzchni siarczku H_2S do siarki elementarnej lub jonów siarczanowych [15]. Przyczyną hamowania reakcji rozpuszczania Ni_3S_2 w podanych warunkach jest przewaga szybkości wydzielania H_2S nad szybkością jego utleniania.

Procesowi hamowania szybkości rozpuszczania w roztworach $\ll 2\text{M HNO}_3$ można zapobiec następującymi sposobami;

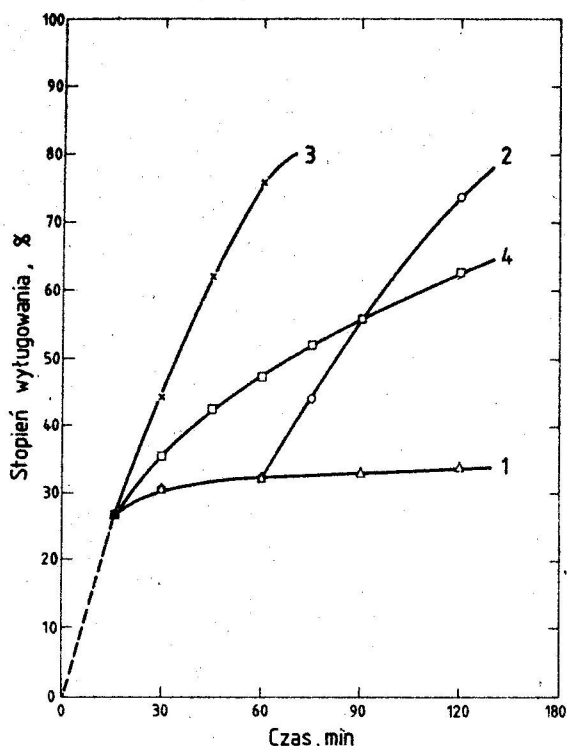
- zwiększając potencjał redox układu (wzrost stężenia utleniacza i temperatury),
- zmniejszając stężenie równowagowe H_2S w roztworze za pomocą barbotażu powietrza lub azotu,
- dodając do roztworu żugującego jonów niektórych metali.

Na rys. 6 przedstawiono krzywe kinetyczne żugowania Ni_3S_2 w 2M HNO_3 w temp. 80°C z dodatkiem 10^{-3}M Cu^{2+} (krzywe 2,3), barbotażem powietrza (krzywa 4). Katalityczne działanie jonów Cu^{2+} polega na bezpośrednim ich udziale w procesie utleniania jonów S^{2-} i zostało omówione we wcześniejszej pracy [22].

Żugowanie millerytu zarówno w roztworach nieutleniających jak i utleniających przebiega w sposób odmienny od żugowania Ni_3S_2 . Pierwsze badania własne nad żugowaniem $\beta\text{-NiS}$ wykonano na wirującym dysku o powierzchni $9,1\text{ cm}^2$ w roztworach różnych utleniaczy. W tabeli 4 podano



Rys. 5. Krzywe kinetyczne żugowania Ni_3S_2 w temp. 80°C w zależności od rodzaju utleniacza



Rys. 6. Krzywe kinetyczne ługowania Ni_3S_2 w 2M HNO_3 w temp. 80°C ;

- 1 - bez dodatku jonów Cu^{2+}
 2 - z dodatkiem 10^{-3}M Cu^{2+} po 1 godz. ługowania
 3 - z dodatkiem 10^{-3}M Cu^{2+} od początku ługowania
 4 - z barbotażem powietrza w czasie ługowania

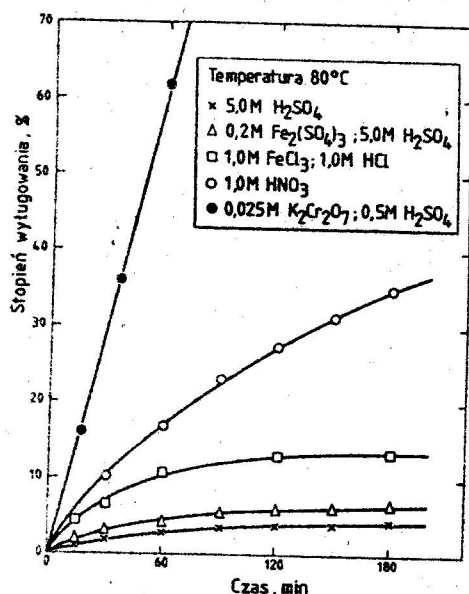
zależność stałej szybkości ługowania niklu z dysku $\beta\text{-NiS}$ w temp. 80°C w zależności od rodzaju utleniacza.

Należy nadmienić, że szybkość roztrawiania w roztworach siarczanu żelazowego jest w przypadku $\beta\text{-NiS}$ stukrotnie mniejsza niż dla Cu_2S 23. Z uwagi na bardzo niskie stężenie jonów niklu w roztworze w czasie rozpuszczania dysku dokładniejsze pomiary kinetyczne wykonano na polidys-

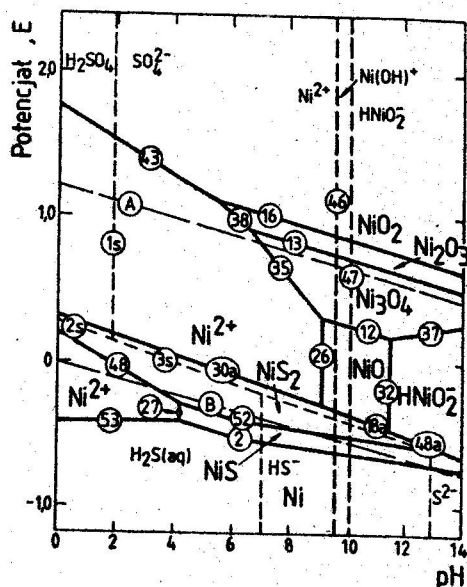
Tabela 4

Wpływ rodzaju utleniacza na stałą szybkości roztrawiania $\beta\text{-NiS}$

Utleniacz	$k \cdot 10^{10}$ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$
1M H_2SO_4	7,5
0,2M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + 1M H_2SO_4	8,6
0,5M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 0,1M H_2SO_4	4,3
0,1M HNO_3	4,8
4,8M HNO_3	210



Rys. 7. Krzywe kinetyczne żugowania β -NiS w temp. 80°C w zależności od rodzaju utleniacza



Rys. 8. Diagram E-pH układu $Ni-H_2O-H_2S$; temp. 25°C, $[Ni^{2+}] = 10^{-6}M$, $[H_2S] = 10^{-4}M$ [10]

persyjnym β -NiS o wymiarach ziaren $< 63 \mu m$ o powierzchni właściwej równej $0,83 m^2/g$.

Na rys. 7 przedstawiono krzywe kinetyczne rozpuszczania β -NiS w temp. 80°C, w roztworach kwasu siarkowego, soli żelazowych, kwasu azotowego oraz kwaśnych roztworów dwuchromianów. Porównując krzywe kinetyczne rozpuszczania Ni_3S_2 i NiS (rys. 5 i rys. 7) widać, że podczas żugowania β -NiS w 1M HNO_3 nie obserwuje się efektu hamowania procesu. Hamowanie to obserwuje się natomiast w czasie żugowania w solach żelazowych oraz w kwasie siarkowym. Wskazuje to na różnice w mechanizmie rozpuszczania β -NiS i Ni_3S_2 .

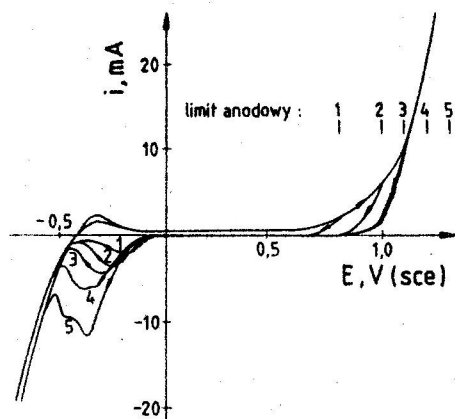
Przyczyną hamowania procesu rozpuszczania β -NiS jest pasywacja powierzchni na skutek powstawania produktów pośrednich. Bardzo pomocne w interpretacji tego zjawiska są diagramy równowag elektrochemicznych E-pH. Na rys. 8 przedstawiono taki diagram dla układu $Ni-H_2O-H_2S$ w temp. 25°C dla niskich stężeń H_2S ($10^{-4}M$). Na diagramie tym umieszczono również linie równowagowe układu siarka - woda, które oznaczono linią przerywaną i symbolami 1S, 2S itd. Linie A i B przedstawiają zakres termodynamicznej stabilności wody.

Jak widać na rys. 8 wzrost potencjału układu powoduje utlenianie NiS do NiS_2 prawie w całym zakresie pH. Następuje zmiana stopnia utle-

niania siarki z -2 do -1 przy przejściu NiS w NiS_2 , jest to spowodowane reakcją H_2S lub anionów HS^- bądź S^{2-} z NiS co zaznaczone jest na diagramie linią 52. W obszarach dolnych, dla pH ok. 2, mamy do czynienia z równowagą pomiędzy NiS_2 i rozpuszczonymi w roztworze jonami Ni^{2+} oraz H_2S . W górnych obszarach natomiast równowaga ustala się pomiędzy NiS_2 i jonami Ni^{2+} , HSO_4^- i SO_4^{2-} . Dla wyższych stężeń siarkowodoru (10^{-1}M), podobnie jak na diagramach $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}$, pojawia się obszar stabilności siarki elementarnej [24].

Należy zaznaczyć, że na podstawie diagramów E-pH można ustalić jedynie stabilne, równowagowe produkty stałe reakcji przy określonym potencjale i aktywności jonów w roztworze. Często bywa jednak tak, że stan równowagi nie jest osiągany z uwagi na bardzo małą szybkość reakcji oraz na skutek powstających metastabilnych produktów roztwarzania badanej substancji.

Wyniki badań elektrochemicznych opublikowane w roku 1981 przez Powera [25] wskazują na zakres pasywny roztwarzania $\beta\text{-NiS}$ w przedziale potencjałów od -0,1 do +0,6 V. Pomiary elektrochemiczne dla millerytu prowadzone były na wirującej elektrodzie dyskowej.



Rys. 9. Cykliczne krzywe voltamperometryczne elektrody dyskowej $\beta\text{-NiS}$ w 1M HClO_4 , w temp. 22°C w atmosferze azotu, przy szybkości rotacji dysku $n = 1500 \text{ obr/min}$ i szybkości polaryzacji 200 mV/sec ; 1, 2, 3, 4, 5 - różne limity anodowe [25]

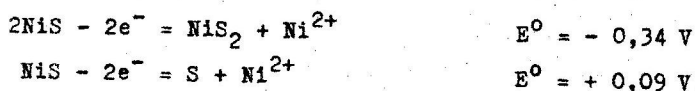
Rys. 9 przedstawia cykliczny voltamperogram elektrody dyskowej $\beta\text{-NiS}$ o powierzchni $2,55 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ w 1M HClO_4 , w 22°C , w atmosferze azotu. Duża szybkość dysku eliminowała efekty dyfuzji w roztworze i usuwała wydzielające się gazy, co pozwalało na obserwację procesów zachodzących na powierzchni. Jak widać na rys. 9 cykliczne voltamperogramy mogą być podzielone na kilka zakresów;

- 1) zakres pasywny od -0,1 do +0,6 V,
- 2) anodowe tworzenie się substancji nierozpuszczalnych w zakresie potencjału +0,8 do +1,0 V,
- 3) rozpuszczanie produktów pasywacji powyżej +1,0 V,
- 4) redukcja substancji tworzących się anodowo, poniżej -0,1 V,

- 5) główny proces katodowy (prawdopodobnie wydzielanie się wodoru) zaczynający się przy ok. $-0,4$ V,
- 6) utlenianie się substancji powstających w procesie (5), przy około $-0,3$ V.

Skład produktów anodowych tworzących się na powierzchni elektrody jest zmienny i zależy od potencjału, przy którym się tworzy (limit anodowy, rys. 9). Dla bardziej dodatnich wartości limitu anodowego, proces katodowy przesuwa się w kierunku bardziej ujemnym. Rozszczepianie się pików katodowego rozpuszczania na dwa następujące po sobie anodowe prądy wskazuje, że występują przynajmniej dwa różne składy anodowo tworzących się warstw powierzchniowych. Stwierdzono, że w procesie redukcji katodowej warstwy pasywnej wydziela się $H_2S(aq)$, co wskazuje, że warstwa pasywna zawiera siarkę i (lub) siarczek niklu bogatszy w siarkę niż NiS.

Niestety, z powodu wielu możliwości reakcji redox w połączeniu z $Ni^{2+}(aq)$ i $H_2S(aq)$ przypisanie konkretnych procesów chemicznych zjawiskom obserwowanym na cyklicznych voltamperogramach uzyskanych dla β -NiS nie jest możliwe. Standardowe potencjały elektrod wyliczone z energii swobodnej siarczków nie mogą być stosowane do jednoznacznej identyfikacji pików voltamperometrycznych z uwagi na prawdopodobieństwo występowania nad napięć. Nie mniej, potencjały te są użyteczne do wyeliminowania tych procesów, które nie są możliwe w danym zakresie napięć. Zgodnie z tym, mogą być tylko dwie reakcje odpowiedzialne za tworzenie się warstwy pasywnej na NiS w zakresie potencjału od 0 do $0,8$ V. Reakcje te opisują równania;



Dane powyższe potwierdzają wniosek, że warstewką hamującą roztrawianie NiS przy potencjałach niższych od $+0,6$ V jest mieszanina siarczku $Ni_{1-x}S$ z siarką S^0 . Pomimo, że jest to warstwa o przewodnictwie elektrodynamicznym, blokuje ona jednak transport niklu z objętości NiS do roztworu. Podobne warstwy powierzchniowe obserwowano przy anodowym utlenianiu chalkopirytu [26]. W zakresie potencjałów od $+0,8$ do $+1,0$ V warstwę izolacyjną tworzy siarka elementarna a powyżej $+1,0$ V zachodzi szybkie roztrawianie minerału z utworzeniem jonów $Ni^{2+}(aq)$ i tlenowych anionów siarki.

Bliska analogia pomiędzy zachowaniem się siarczków metali o tym samym typie struktury ($CuFeS_2$, NiS_2 i FeS_2) może wskazywać na bardzo istotne powiązania mechanizmów roztrawiania siarczków z ich strukturą elektronową. Gruntowne uzasadnienie tego wniosku wymaga dalszych badań.

Wnioski

Na podstawie przedstawionych wyników badań nad ługowaniem nieutleniającym i utleniającym siarczków niklu można stwierdzić;

- 1) Szybkość roztwarzania siarczków niklu w roztworach kwasu solnego zależy od potencjału siarczku oraz stosunku zawartości niklu do siarki.
- 2) Maksimum szybkości roztwarzania siarczków niklu o stosunku $Ni:S > 1$ występuje w zakresie potencjałów od $-0,2$ do $-0,3$ V, szybkość ta zmniejsza się ze wzrostem potencjału.
- 3) Szybkość roztwarzania siarczków niklu o składzie $Ni:S < 1$ wzrasta ze spadkiem potencjału i znacznie maleje z jego wzrostem.
- 4) Najwolniejszym etapem roztwarzania Ni_3S_2 w kwaśnych roztworach utleniaczy jest proces utleniania wydzielanego H_2S na powierzchni Ni_3S_2 do siarki elementarnej lub siarczanów.
- 5) W czasie ługowania Ni_3S_2 roztworami HNO_3 o stężeniu $\leq 2M$ szybkość wydzielania H_2S jest znacznie większa od szybkości jego utleniania, co wywołuje hamowanie procesu.
- 6) Szybkość roztwarzania Ni_3S_2 w kwaśnych roztworach dwuchromianów nie zależy od stężenia dwuchromianu w zakresie od $0,01$ do $0,2M$, natomiast w bardzo istotnym stopniu zależy od pH roztworu.
- 7) Siarczek niklu $\beta-NiS$ w roztworach utleniaczy zachowuje się odmiennie aniżeli Ni_3S_2 .
- 8) Z danych termodynamicznych wynika, że przy potencjale $E^0 = -0,34$ V następuje transformacja NiS w NiS_2 .
- 9) Diagram E-pH dla układu $Ni-H_2O-H_2S$ potwierdza, że w warunkach utleniających najbardziej stabilną fazą stałą jest siarczek niklu NiS_2 .
- 10) Z danych elektrochemicznych wynika, że zakres pasywacji $\beta-NiS$ występuje w przedziale potencjałów od $-0,1$ do $0,6$ V z utworzeniem pasywnej warstewki powierzchniowej o składzie $Ni_{1-x}S + S$ będącej przewodnikiem elektronowym utrudniającej jednakże transport niklu z objętości kryształu do roztworu.
- 11) W czasie roztwarzania $\beta-NiS$ w roztworach H_2SO_4 oraz soli żelazowych następuje jego pasywacja i proces roztwarzania nie zależy od stężenia jonów żelazowych oraz H_2SO_4 i jest przyspieszany przez dodatek jonów ułatwiających wymianę elektronów (Cu^{2+} , Ag^+).
- 12) W roztworach utleniaczy o wysokim potencjale redox (kwas azotowy, kwaśne roztwory dwuchromianów) zostaje przekroczony potencjał pasywacji i szybkość roztwarzania $\beta-NiS$ jest proporcjonalna do stężenia utleniacza.

Literatura

- [1] Kellrud G., and Yund R.A., J.Petrol. 3, 126-175 (1962)
- [2] Mills K.C., "Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides", Butterworths; London, 1974.
- [3] Sinev L.A., Soboleva T.R., Shamro E.A., Izv. Wysz. Uczeb. Zawied. Cwiet Metall. 3, 138-139 (1975).
- [4] Shertritt Gordon - Licensing technology. Eng.Min. J. 170, 175, 184 (1969).
- [5] Jha M.C., Meyer G.A. and Wicker G.R., J. Metals 33, 48-53 (1981).
- [6] Majima H., Awakura Y., XIII Intern. Mineral Processing Congress, Warszawa 1979, Preprints of papers, IV Hydrometallurgy, str. 665-689.
- [7] Thornhill P.G., Wigstol E. and Van Weert G., J. Metals 23, 13-18 (1971).
- [8] Filmer A.O and Nicol M.J., J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 80, 415-424, (1980).
- [9] Jha M.C., Carlberg J.R. and Meyer G.A., Hydrometallurgy 9, 349-369 (1982).
- [10] Macdonald D.D. and Syrett B.C., Corrosion-Nance 35, 471-475 (1979).
- [11] Gerlach J., Pawlek F. and Rictescl H., Erzmetall 23, 486-492 (1970).
- [12] Ghali F.L. and Girard B., Hydrometallurgy, 3, 355-371 (1978).
- [13] Björling G. and Mulak W., Trans. Inst. Min. Metall. 85, C98 (1976).
- [14] Mulak W., Zbornik Rudava XXI, 259 (1978).
- [15] Mulak W., Hydrometallurgy (w druku).
- [16] Mulak W., Hydrometallurgy 11, 79-89 (1983).
- [17] Mulak W., Sbornik prednasek, sec. Chem. Metody Ziskovani Kovu, 3, 373-397 (1978).
- [18] Mulak W., wyniki nieopublikowane.
- [19] Björling G. and Mulak W., KTH Processmetallurgii 6, 1 (1974).
- [20] Mulak W., XXIII Symposium Hornicka Pribram ve Vede a Technice, Sec. N, 413-429 (1984).
- [21] Mulak W., Laskowski J., Rudy Metale 25, 24-32 (1980).
- [22] Mulak W., Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 16, 103-115, (1984).
- [23] Mulak W., Niemiec J., Roczniki Chemii 43, 1387-91, (1969).
- [24] Garrels R.M. and Christ C., Solutions, Minerals and Equilibria", Harper and Row, New York 1965, str. 206 (tłum. ros.).
- [25] Power G.P., Aust. J. Chem. 34, 2287-96(1981).
- [26] Warren G.W., Wadsworth M.E. and Raghy S.M.El., Metall. Trans. B., 13B, 571-579 (1982).

Abstract

Mulak W., 1985. Thermodynamic, kinetic and electrochemical aspects of leaching of nickel sulphides. Physicochem. Probl. Miner. Process., 17; 105-118, (polish text).

The results of acidic leaching of nickel sulphides in non-oxidative solutions (HCl) and oxidizing agents (HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3) have been discussed basing on both the literature data and experimental results.

The rate of dissolution of nickel sulphides in non-oxidative solution was found to depend on the potential of the sulphide and the nickel-to-sulphur stoichiometric ratio. For nickel-deficient sulphides the non-oxidative dissolution rate increased with a cathodic shift potential.

The rate-controlling step of the Ni_3S_2 dissolution in acidic oxidizing agents is the oxidation of hydrogen sulphide to elemental sulphur or sulphate ions on the Ni_3S_2 surface. β -NiS sulphide in acidic ferric solutions becomes passive and its dissolution rate is independent on the ferric ion concentration. In the oxidizing solutions of high redox potential (HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) no passivation was observed and the dissolution rate increased with concentration of oxidizing agent.

СОДЕРЖАНИЕ

Муляк В., 1985. Термодинамические, кинетические и электрохимические аспекты выщелачивания сульфида никеля. Физико-химические вопросы обогащения, 17; 105-118.

На основании собственных и литературных исследований обсуждены результаты кислого выщелачивания сульфидов никеля в неокисляющих растворах (HCl), а также окисляющих (HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3).

Определена зависимость скорости растворения от потенциала сульфида, а также отношение содержания никеля к сере. Сульфиды, имеющие отношение $\text{Ni} : \text{S} < 1$ растворяются быстрее с уменьшением значения потенциала. В окисляющих растворах наиболее медленным этапом растворения Ni_3S_2 является окисление H_2S на поверхности сульфида до элементарной серы или сульфатов. Сульфид никеля β -NiS в кислых растворах солей железа подвергается пассивации, и скорость его растворения не зависит от концентрации ионов железа. В окисляющих растворах с высоким окислительно-восстановительным потенциалом (HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) не наблюдается торможения процесса растворения и скорость растворения увеличивается с увеличением концентрации окислителя.