

Włodysław MULAŁ

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

KATALITYCZNY WPŁYW JONÓW METALI CIĘŻKICH NA ŁUGOWANIE MINERAŁÓW SIARCZKOWYCH W KWAŚNYCH ROZTWORACH UTLENIACZY

Na podstawie danych literaturowych i badań własnych przedstawiono katalityczny wpływ jonów Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} na rozpuszczanie sfalerytu, chalkopiryty w solach żelazowych i ługowaniu ciśnieniowym, oraz heazelwodytu w kwasie azotowym. Zaproponowano mechanizm rozpuszczania Ni_3S_2 w roztworach HNO_3 w obecności jonów katalizujących.

Wstęp

Aktywujący wpływ jonów miedzi(II), srebra(I) oraz ołowiu(II) na proces flotacji minerałów siarczkowych był przedmiotem badań wielu autorów [1]. Interesujące wyniki na temat kinetyki i mechanizmu aktywacji sfalerytu (ZnS) jonami Cu^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} w środowisku kwaśnym, obojętnym i słabo alkalicznym opublikowane zostały przez Ralstona i współpracowników w latach 1980 i 1981 [2, 3, 4]. Proponowany mechanizm oparty został na teorii półprzewodników. Mechanizm ten potwierdzono eksperymentalnie przez zastosowanie bardzo czułych metod analitycznych takich jak; ESCA, dyfrakcja elektronowa oraz spektrometria masowa.

W pracy niniejszej na podstawie danych literaturowych i badań własnych przedstawiono katalityczny wpływ jonów Ag^+ , Cu^{2+} i Fe^{3+} na rozpuszczenie sfalerytu i chalkopiryty w ciśnieniowym ługowaniu kwaśnym i w solach żelazowych oraz heazelwodytu w roztworach kwasu azotowego.

Ługowanie sfalerytu (ZnS)

Proces rozpuszczania ZnS w kwaśnym ługowaniu ciśnieniowym zachodzi bardzo powoli. Scott i Dyson [5] badali katalityczny wpływ dodatków

niektórych metali na ługowanie ciśnieniowe ZnS roztworami H_2SO_4 . Przebadane metale uszeregowano według zwiększającego się wpływu katalitycznego oddziaływania, kolejność jest następująca; Cu, Bi, Ru, Mo, oraz Fe.

Autorzy stwierdzili, że dodatek 0,6 mg Cu na 1 g ZnS pozwala na wyługowanie 92 % cynku w czasie 1 godz. w temp. $113^{\circ}C$ pod parcjalnym ciśnieniem tlenu $pO_2 = 100$ kPa. Natomiast dodatek 14 mg Fe na 1 g ZnS w tych samych warunkach ługowania powoduje przejście do roztworu 51 % cynku (bez dodatku metali wylugowanie cynku wynosiło tylko 6 %). Stwierdzono również, że na stopień wylugowania cynku nie wpływa ilość dodanej miedzi, natomiast ilość dodanego żelaza ma wpływ znaczny.

Autorzy proponują elektrochemiczny model rozpuszczania ZnS analogiczny do modelu korozji metali. Anodowe i katodowe reakcje zachodzą na powierzchni siarczku oddzielnie jedna od drugiej. Anodową reakcję opisuje równanie:



katodowa reakcja zachodzi z chemisorbowanym tlenem i elektronami powstałymi w reakcji anodowej;



Należy zaznaczyć, że podstawowymi warunkami spełnienia przez metal funkcji katalizatora w procesie rozpuszczania zgodnie z mechanizmem elektrochemicznym są:

- a) podstawienie jonów cynku w powierzchniowej warstwie sieci ZnS jonami metalu,
- b) utworzenie ogniw lokalnych biorących udział w reakcji pomiędzy ZnS i tlenem.

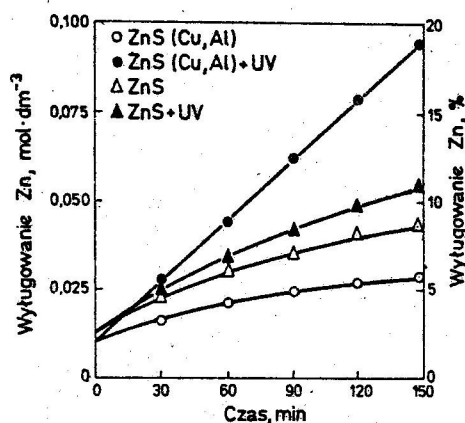
Okazało się jednak, że wiele jonów mających promień jonowy odpowiedni do wymiarów jonów cynku w sieci ZnS (np, Hg, Pb, Sn) nie wywiera wpływu na szybkość rozpuszczania siarczku cynku.

Również na podstawie równowag elektrochemicznych (Eh) nie udało się wytłumaczyć dlaczego niektóre metale katalizują proces rozpuszczania sfalerytu a inne nie.

Exner i współpracownicy [6] tłumaczą katalityczny wpływ dodanych metali w ciśnieniowym ługowaniu sfalerytu modelem elektrochemicznym z uwzględnieniem własności półprzewodnikowych ZnS. Autorzy uważają, że aby elektrony powstałe w reakcji anodowej rozpuszczenia mogły być przeniesione z powierzchni reagującej, substancja rozpuszczana powinna mieć odpowiednie przewodnictwo elektryczne. W przypadku ZnS jego opór właściwy jest większy od innych siarczków, w temp. $90^{\circ}C$ wynosi on 6×10^{-9} om $\cdot$ cm.

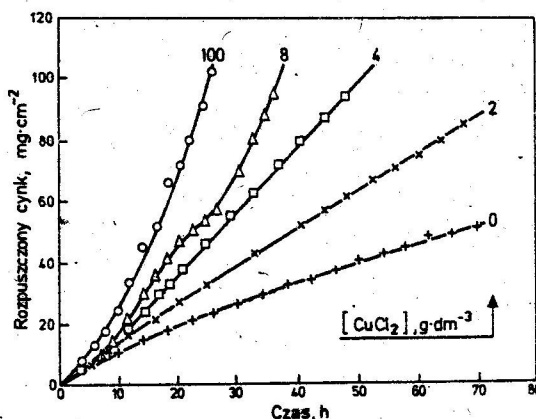
Ilość nośników ładunków w sfalerycie jako półprzewodniku może być zwiększona przez obecność obcych atomów w sieci, przez dodatek odpowiednich substancji do roztworu w celu utworzenia układu redox lub przez przeniesienie elektronów z pasma walecyjnego do pasma przewodnictwa za pomocą promieniowania.

Ten półprzewodnikowy model był sprawdzony doświadczalnie. Na rys. 1 pokazano krzywe kinetyczne rozpuszczania ZnS w kwaśnym ługowaniu ciśnieniowym w temp. 70°C pod ciśnieniem tlenu równym 100 kPa dotowanego miedzią i glinem oraz naświetlanego promieniami ultrafioletowymi. Jak widać na rys. 1 naświetlanie promieniami UV oraz dotowanie ZnS miedzią



Rys. 1. Krzywe kinetyczne ługowania ZnS w kwaśnym ługowaniu ciśnieniowym w temp. 70°C , $p_{\text{O}_2} = 100$

kPa dotowanego miedzią i glinem oraz naświetlanego promieniami UV [6].



Rys. 2. Krzywe kinetyczne ługowania ZnS w 0,3 M FeCl_3 , w mieszaninie z 0,3 M HCl , w temp. 85°C w zależności od stężenia CuCl_2 w roztworze [7]

i glinem nie wpływa na wyługowanie cynku, krzywe kinetyczne leżą poniżej krzywych rozpuszczania niedotowanego ZnS. Jedynie naświetlanie dodawanego ZnS promieniami UV spowodowało zwiększenie jego szybkości rozpuszczenia.

Dutrizac i Macdonald [7] stwierdzili katalityczny wpływ dodatku jonów Cu^{2+} na proces rozpuszczania dysku ZnS w chlorku żelazowym. Ługowanie prowadzono w temp. 85°C w $0,1 \text{ FeCl}_3$ w mieszaninie z $0,3 \text{ HCl}$ dodając różne ilości CuCl_2 w granicach od 0 do $100 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Uzyskane wyniki obrazuje rys. 2, największy wpływ jonów Cu^{2+} na wyługowanie cynku obserwuje się w zakresie dodatku CuCl_2 od 0 do $8 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Autorzy uważają, że podanie mechanizmu katalizowania jonami Cu^{2+} procesu rozpuszczania ZnS wymaga dalszych badań. Prawdopodobny jest mechanizm elektrochemiczny poprzez powstawanie ogniw lokalnych z utworzonego siarczku miedzi jak również bezpośredni udział jonów Cu^{2+} w procesie utlenienia siarki siarczkowej do siarki elementarnej.

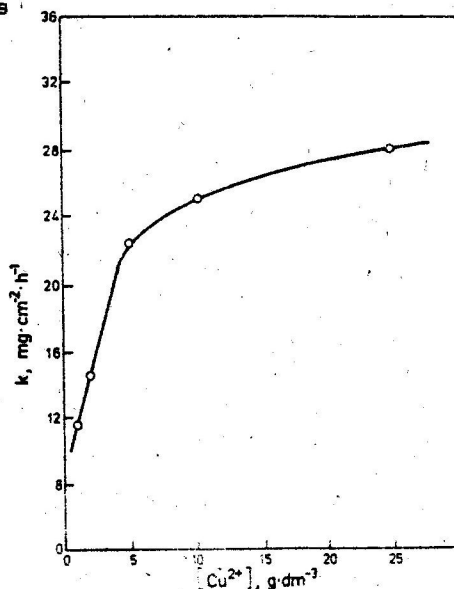
Ługowanie chalkopirytu (CuFeS_2)

Stosunkowo dużo doniesień literaturowych dotyczy katalitycznego wpływu jonów metali ciężkich na rozpuszczanie chalkopirytu [8-12].

Dutrizac [8] badał wpływ jonów Cu^{2+} na rozpuszczanie chalkopirytu w chlorku żelazowym. Na rys. 3 podano zależność stałej szybkości rozpuszczania chalkopirytu od stężenia jonów miedzi II dodanych do $0,1 \text{ M FeCl}_3$ w mieszaninie z $0,3 \text{ M HCl}$ w temp. 85°C . Autor nie podaje mechanizmu oddziaływania jonów Cu^{2+} na proces rozpuszczania chalkopirytu.

McEdroy i Duncan [9] badali wpływ jonów srebra na bakteryjne ługowanie chalkopirytu. Stwierdzono, że napowietrzenie zawiesiny wodnej chalkopirytu z bakteriami ferrooxidans przy pH 2 od 50 do 60 godz. powoduje wyługowanie miedzi w granicach od 20 do 60 %. Dodatek $0,05 \%$ jonów srebra w stosunku do wagi chalkopirytu w tych samych warunkach zwiększa wyługowanie miedzi od 60 do 100 %.

Pawlek [10] stwierdził również katalityczny wpływ jonów srebra badając kwaśne ługowanie ciśnieniowe chalkopirytu. Rys. 4 przedstawia wpływ jonów Ag^+ na ługowanie chalkopirytu w temp. 110°C , czas ługowania



Rys. 3. Zależność stałej szybkości rozpuszczania syntetycznego CuFeS_2 ługowanego $0,3 \text{ M FeCl}_3$ w mieszaninie z $0,3 \text{ M HCl}$ w temp. 85° od stężenia jonów miedzi w roztworze [8]

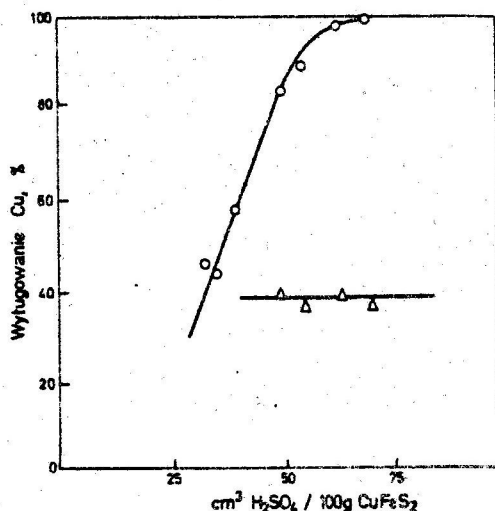
30 min. ciśnienie parcjale tlenu 100 kPa. W obecności jonów srebra dodanych w ilości 0,75 % w stosunku do wagi koncentratu procent wyługowania miedzi wzrasta do frakcji ziarn 3 μm z 51 do 95 %. Katalityczny wpływ jonów Ag^+ autor tłumaczy tworzeniem ogniw lokalnych na powierzchni chalkopirytu (szczególnie na narożach i krawędziach kryształów) przez podstawienie jonów Cu^+ znajdujących się w sieci chalkopirytu jonami Ag^+ .

Snell i Sze [11] wykazali również katalityczny wpływ jonów srebra na rozpuszczanie siarczkowych koncentratów miedzi w siarczanie żelazowym. W optymalnych warunkach ługowania gęstość pulpy 10-40 %, temp. 90-120°, roztwór ługujący zawierał 10-40 % $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ i 5 % H_2SO_4 oraz dodatku od 0,004 - 0,04 % jonów Ag^+ w stosunku do wagi koncentratu po trzech godzinach ługowania do roztworu przechodziło 93 % miedzi. Bez dodatku srebra wyługowanie miedzi wynosiło tylko 41 %.

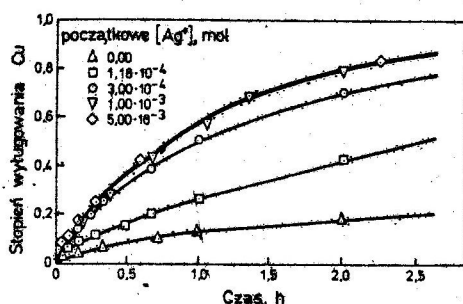
Pomimo, że katalityczny wpływ jonów Ag^+ był wielokrotnie potwierdzony w przypadku ługowania chalkopirytu [8,9,10] żaden z autorów nie badał kinetyki i mechanizmu rozpuszczania chalkopirytu w obecności jonów Ag^+ .

Pierwsze szczegółowe badania kinetyki i mechanizmu rozpuszczania chalkopirytu w obecności jonów Ag^+ jako katalizatora zostały opublikowane przez Millera i Portillo w roku 1979 [12]. Badania prowadzono w kwaśnych roztworach siarczanu żelazowego o stężeniu 1 M jonów Fe^{3+} z dodatkiem 0,25 M H_2SO_4 w temp. 90°C zmieniając stężenie jonów Ag^+ od $1,18 \cdot 10^{-4}$ do $5,00 \cdot 10^{-3}$ mola $\cdot \text{dm}^{-3}$. Uzyskane wyniki wpływu stężenia jonów Ag^+ na wyługowanie miedzi obrazuje rys. 5. Jak widać na rys. 5. wyługowanie miedzi wzrasta ze wzrostem stężenia jonów Ag^+ do stężeń $1 \cdot 10^{-3}$ mola $\cdot \text{dm}^{-3}$, dalszy wzrost stężenia jonów Ag^+ nie zwiększa stopnia wyługowania miedzi.

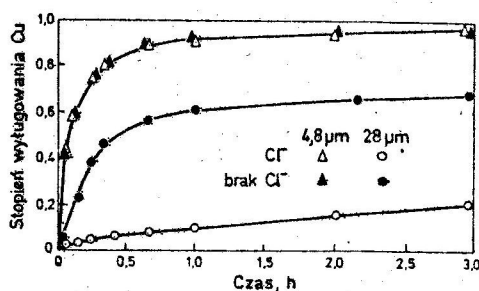
Bardzo istotny wpływ na proces katalizowania jonami Ag^+ rozpuszczania chalkopirytu wywierała obecność jonów Cl^- jako zanieczyszczeń roztworu ługującego (0,005 % Cl^- w $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Wpływ zanieczyszczeń jonami Cl^- na wyługowanie miedzi z chalkopirytu przedstawia rys. 6. Obec-



Rys. 4. Wpływ jonów Ag^+ na stopień wyługowania miedzi z chalkopirytu w kwaśnym ługowaniu ciśnieniowym (temp. 110°C, $\text{P}_{\text{O}_2} = 100 \text{ kPa}$, czas ługowania 30 min. [10])



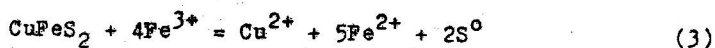
Rys. 5. Krzywe kinetyczne ługowania chalkopirytu w 1 M roztworze $Fe_2(SO_4)_3$ w mieszaninie 0,25 M H_2SO_4 w temp. $90^\circ C$ w zależności od stężenia jonów Ag^+ w roztworze [12]



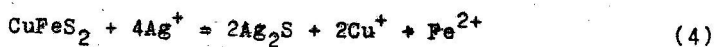
Rys. 6. Wpływ obecności jonów Cl^- na szybkość rozpuszczania chalkopirytu w 1 M roztworze $Fe_2(SO_4)_3$ w mieszaninie z 0,25 M H_2SO_4 z dodatkiem 10^{-3} M jonów Ag^+ w temp. $90^\circ C$ [12]

ność jonów Cl^- w roztworze ługującym ma istotny wpływ na wylugowanie miedzi dla większych ziarn (28 μm), które posiadają mniejszą powierzchnię właściwą. W obecności jonów Ag^+ jony Cl^- tworzą osad $AgCl$, który blokuje powierzchnię rozpuszczanego chalkopirytu.

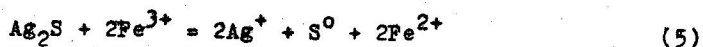
Autorzy uważają, że w niekatalizowanej reakcji rozpuszczanie $CuFeS_2$ w siarczanie żelazowym najwolniejszym etapem procesu jest transport elektronów przez siarkę elementarną będącą produktem reakcji (3);



W obecności jonów Ag^+ zachodzi następująca reakcja;



Powstały Ag_2S reaguje z jonami Fe^{3+} ;



Siarka elementarna powstała na powierzchni chalkopirytu w procesie rozpuszczania Ag_2S jest bardzo porowata i ułatwia transport elektronów.

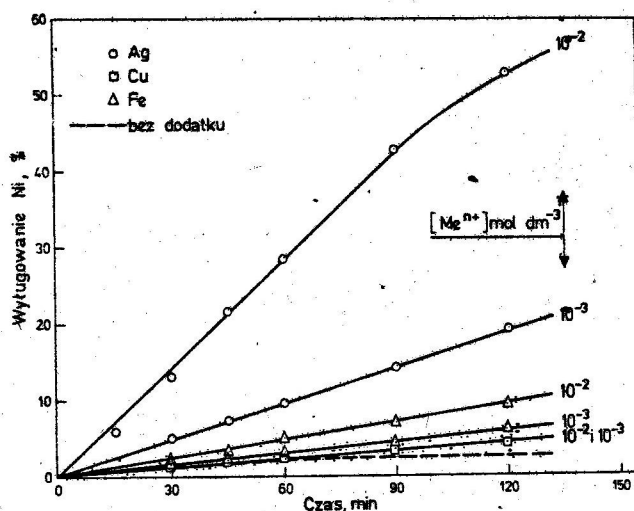
Ługowanie heazelwoodytu (Ni_3S_2)

Katalityczny wpływ jonów miedzi na szybkość rozpuszczania Ni_3S_2 został poraz pierwszy stwierdzony podczas rozpuszczania w rozcieńczonych

roztworach HNO_3 [13]. Okazało się, że proces rozpuszczania Ni_3S_2 w roztworach zawierających poniżej 2 M HNO_3 jest hamowany całkowicie po ok. 30 min. rozpuszczania nawet w temp. 80°C . Powodem tego jest pokrywanie się powierzchni reagującego siarczku siarkowodorem którego szybkość wydzielania w czasie rozpuszczania Ni_3S_2 jest znacznie wyższa od szybkości jego utleniania do S^0 względnie jonów HSO_4^- .

Hamowanie procesu można usunąć przez zmniejszenie stężenia H_2S w roztworze następującymi sposobami; zwiększając potencjał redox układu (zwiększając stężenie HNO_3), usuwając H_2S z roztworu barbotażem powietrza lub azotu względnie dodając jonów niektórych metali.

Szczególne badania wpływu rodzaju dodawanych jonów metali oraz ich stężenia na wyługowanie niklu z Ni_3S_2 dla frakcji ziarn $+63 - 71 \mu\text{m}$ wykonano w temp. 50 i 80°C . Na rys. 7 przedstawiono krzywe kinetyczne rozpuszczania Ni_3S_2 w 2 M HNO_3 w temp. 50°C dla jonów Ag^+ , Cu^{2+} oraz Fe^{3+} o stężeniach 10^{-2} oraz 10^{-3} mola/ dm^3 . Jak wynika z rys. 7 wyługowanie niklu zależy w dużym stopniu od stężenia jonów Ag^+ i w znacznie mniejszym stopniu od stężenia jonów Fe^{3+} oraz nie zależy od stężenia

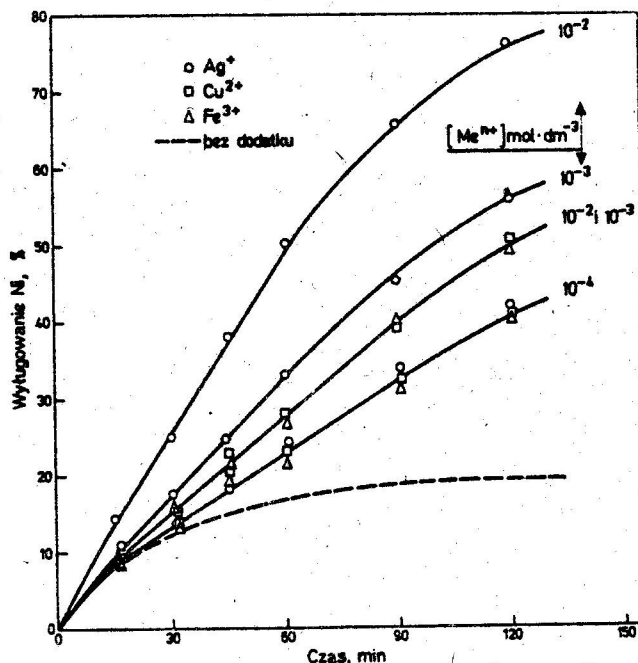


Rys. 7. Wpływ stężenia jonów Ag^+ , Cu^{2+} i Fe^{3+} na wyługowanie niklu z Ni_3S_2 w 2 M roztworze HNO_3 w temp. 50°C .

jonów Cu^{2+} . Powodem takiej zależności jest potencjał redox dodawanych jonów. Jony Ag^+ redukując się do Ag^0 posiadają znacznie wyższy potencjał utleniający od jonów Fe^{3+} lub jonów Cu^{2+} . Wytrącony siarczek srebra jest ponownie rozpuszczany do jonów Ag^+ natomiast wytrącony siarczek żelaza i miedzi pokrywa powierzchnię Ni_3S_2 i nie ulega dalszemu

rozpuszczaniu z powodu zbyt niskiego potencjału redox układu w tej temperaturze.

Znacznie bardziej wyraźny wpływ katalizowania procesu rozpuszczania Ni_3S_2 w 2 M HNO_3 przez jony Ag^+ , Cu^{2+} oraz Fe^{3+} uzyskano zwiększając temp. rozpuszczania do 80°C . Uzyskane wyniki obrazuje rys. 8. Szybkość



Rys. 8. Wpływ stężenia jonów Ag^+ , Cu^{2+} i Fe^{3+} na wyługowanie niklu z Ni_3S_2 w 2 M roztworze HNO_3 w temp. 80°C .

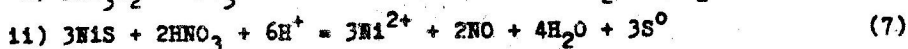
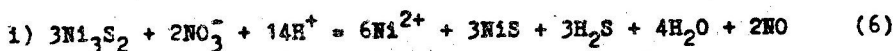
rozpuszczania Ni_3S_2 w 2 M HNO_3 w temp. 80°C w znacznym stopniu zależy od stężenia jonów Ag^+ w roztworze. Wzrost stężenia jonów Ag^+ od 10^{-4} do 10^{-2} powoduje zwiększenie stopnia wyługowania niklu od 40 do 76 %. W znacznie mniejszym stopniu obserwuje się wpływ stężenia jonów Cu^{2+} oraz Fe^{3+} na proces rozpuszczania Ni_3S_2 . Zwiększenie stężenia jonów Cu^{2+} lub Fe^{3+} powyżej 10^{-3} M nie powoduje zwiększenia stopnia wyługowania niklu.

Należy dodać, że dodatek wyżej wymienionych jonów do 1 M roztworu HNO_3 nie powodował zwiększenia szybkości rozpuszczania Ni_3S_2 . Stała pozostałość po ługowaniu zmieniała swoją barwę w zależności od dodawanych jonów. Optycznie obserwacje wyraźnie potwierdzały pokrywanie się powierzchni Ni_3S_2 warstwą siarczku dodanego jonu. Jednakże z uwagi na bardzo nieznaczna ilość wytrąconego siarczku (monomolekularna warstwa siarczku [1, 3]) na drodze analizy ilościowej roztworu w czasie ługowa-

nia metodą absorpcji atomowej nie udało się stwierdzić ubytku dodanego jonu z roztworu ługującego.

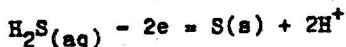
Mechanizm rozpuszczania Ni_3S_2 w roztworach kwasu azotowego w obecności jonów katalizujących

Wcześniejsze badania kinetyki rozpuszczenia Ni_3S_2 w roztworach HNO_3 [13] wykazały, że proces rozpuszczenia przebiega dwustopniowo;

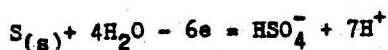


Wydzielone stałe produkty pośrednie reakcji (NiS i S^0) zostały potwierdzone analizą rentgenograficzną i mikroskopii elektronowej.

Zgodnie z diagramami $E_h - \text{pH}$ 14 w badanym zakresie stężeń HNO_3 ($\text{pH} < 2$) w równowadze mogą być trzy formy siarki; H_2S , S^0 oraz jony HSO_4^- . W zależności od potencjału redox układu z udziałem poszczególnych form siarki zachodzą następujące reakcje;



$$E_{25} = 0,142 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \lg a_{\text{H}_2\text{S}} \quad (8)$$



$$E_{25} = 0,339 - 0,069 \text{ pH} + 0,0099 \lg a_{\text{HSO}_4^-} \quad (9)$$

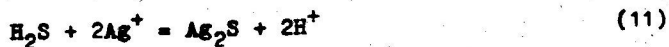


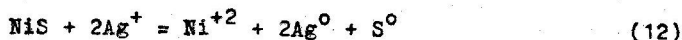
$$E_{25} = 0,286 - 0,067 \text{ pH} + 0,009 \lg \frac{a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (10)$$

Z badań elektrochemicznych rozpuszczenia NiS [15] oraz ZnS [16] wynika, że proces utlenienia H_2S i (lub) $\text{S}(\text{s})$ do jonów HSO_4^- zachodzi dopiero przy potencjale $> 0,85 \text{ V}$.

W obecności jonów Ag^+ , Cu^{2+} oraz Fe^{3+} w czasie rozpuszczania Ni_3S_2 w roztworach HNO_3 następuje reakcja z wydzielającym się H_2S z utworzeniem odpowiedniego siarczku jak również utlenieniem jonów S^{2-} na powierzchni siarczku wg następujących równań chemicznych;

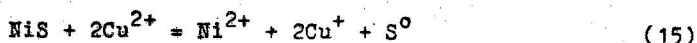
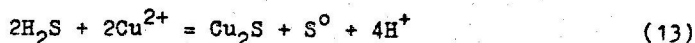
a) jony Ag^+





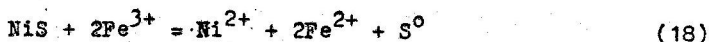
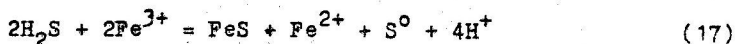
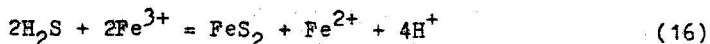
Powstałe produkty pośrednie (Ag_2S oraz Ag^0) bardzo szybko rozpuszczają się z powrotem do jonów Ag^+ .

b) jony Cu^{2+}



Pośrednie produkty reakcji (siarczki miedzi(II) i (I) oraz jony Cu^+ ulegają rozpuszczeniu i utlenieniu w roztworach HNO_3 do jonu Cu^{2+} .

c) jony Fe^{3+}



Powstające siarczki żelaza oraz jony Fe^{2+} bardzo szybko utleniają się w badanym układzie do jonów Fe^{3+} .

Stwierdzono również, że obecność jonów Ag^+ , Cu^{2+} lub Fe^{3+} zwiększa szybkość utleniania jonów siarczkowych do siarczanowych. Po dwóch godzinach ługowania Ni_3S_2 o wymiarach ziarn $< 40 \mu\text{m}$ w 2M HNO_3 , w temp. 80°C 29,1 % siarki siarczkowej S^{2-} utleniało się do jonów HSO_4^- , natomiast w obecności 10^{-3} M jonów Fe^{3+} stopień utleniania jonów S^{2-} do jonów siarczanowych zwiększył się do 93,2 %.

Dla frakcji ziarn o wymiarach $< 60 \mu\text{m}$ w tych samych warunkach ługowania ilość jonów S^{2-} utlenionych do jonów HSO_4^- zwiększała się z 6,5 do 85,2 %. Tak znaczne zwiększenie szybkości utleniania jonów siarczkowych do siarczanowych jest prawdopodobnie spowodowane obniżeniem energii aktywacji utlenienia H_2S i (lub) S^0 do siarczanów na skutek tworzenia produktów pośrednich utlenienia w postaci siarczków dodawanych metali. Potwierdzenie powyższego wniosku wymaga dalszych badań w celu wyznaczenia energii aktywacji rozpuszczania Ni_3S_2 w obecności jonów katalizujących.

Na podstawie analizy mikroskopii elektronowej fazy stałej po ługowaniu Ni_3S_2 roztworami HNO_3 w obecności jonów Ag^+ , Cu^{2+} oraz Fe^{3+} stwierdzono znaczny wzrost porowatości siarki powstającej na powierzchni siarczku w porównaniu do porowatości siarki powstającej po ługowaniu w reakcji niekatalizowanej.

Duża porowatość siarki znacznie ułatwia doprowadzenie reagenta do powierzchni fazy stałej jak również odprowadzenie produktów reakcji w głąb roztworu.

Wnioski

1. Na podstawie przedstawionych badań katalitycznego wpływu jonów metali ciężkich na szybkość rozpuszczania sfalerytu, chalkopirytu i heazelwodytu w kwaśnych roztworach utleniaczy stwierdzono, że nie w każdym przypadku katalityczny wpływ dodawanych jonów wytłumaczyć można mechanizmem elektrochemicznym. Szereg jonów posiadających odpowiednią wielkość promienia jonowego w porównaniu z jonem metalu zawartego w siarczku nie posiada własności katalizujących.
2. Na podstawie przeprowadzonych badań własnych nad kinetyką rozpuszczania Ni_3S_2 w roztworach HNO_3 w obecności jonów Ag^+ , Cu^{2+} oraz Fe^{3+} wydaje się, że katalityczny wpływ poszczególnych jonów tłumaczyć można obniżeniem energii aktywacji utleniania powstającego H_2S do siarki elementarnej lub siarczanów na skutek bezpośredniego utlenienia jonów siarczkowych dodanym jonem oraz tworzenia produktów pośrednich (siarczków oraz niższych stopni utlenienia dodawanych jonów), które znacznie łatwiej ulegają utlenieniu w porównaniu z H_2S lub siarką elementarną wydzielanymi w reakcji niekatalizowanej. Całkowite potwierdzenie powyższego wniosku wymaga uzupełniających badań w celu wyznaczenia energii aktywacji rozpuszczania Ni_3S_2 w obecności jonów katalizujących.
3. Warunkiem koniecznym aby dany jon metalu spełniał rolę katalizatora (w procesie rozpuszczania minerałów siarczkowych w kwaśnych roztworach utleniaczy) jest rozpuszczanie oraz utlenienie pośrednich produktów zredukowanej postaci tego jonu do jonu wyjściowego.

LITERATURA

- [1] Fuerstenau D.W., Proceedings of Symposium "The Physical Chemistry of Mineral-Reagent Interactions in Sulphide flotation", Bureau of Mines Information IC, (1980), 100-121.
- [2] Ralston J., Healy T.W., Int. J. Miner. Process., 7, (1980), 175-201.
- [3] Ralston J. i Healy T.W., Int. J. Miner. Process., 7, (1980), 203-217.
- [4] Ralston J., Alabaster P., Healy T.W., Int. J. Miner. Process., 7,

(1981), 279-310.

- [5] Scott T.R., i Dyson N.F., Trans. TMS-AIME, 242, (1968), 1815-1821.
- [6] Exner F.J., Gerlach J., Pawlek P., Erzmetall, 22, (1969), 219-227.
- [7] Dutrizac J.E., Macdonald R.J.O., Met. Trans. B., 9B, (1978), 543-551.
- [8] Dutrizac J.E., Met. Trans. B, 9B, (1978), 431-439.
- [9] Mc Elroy R.O., i Duncan D.W., British Columbia Research Council, Vancouver, Canada V6Z 2L2. The Silver Institute Letter, 5, 1975.
- [10] Pawlek F.E., Extractive Metallurgy of Copper Vol. 2. Editors Yannopoulos and Agarwal. AIME, New York 1976, str. 690-705.
- [11] Snell G.J., i Sze M.C., EMJ, 178, (1977), 100-105.
- [12] Miller J.D., i Portillo H.Q., XIII International Mineral Processing Congress, Warszawa 1979, Preprints of papers. IV. Hydrometallurgy str. 691-742.
- [13] Mulak W., Zbornik Radova XXI, Bor 1978, str. 259-270.
- [14] Pourbaix M., Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, Oxford 1966.
- [15] Power G.P., Aust. J. Chem., 34, (1981), 2287-2296.
- [16] Narasagoudar R.A., Johnson J.W., Keefe T.J., Hydrometallurgy, 2, (1982), 37-55.

CATALYTIC EFFECT OF HEAVY METAL IONS ON THE LEACHING OF SULPHIDE MINERALS IN ACIDIC OXYDIZING AGENTS

On the base on literature and experimenal date the catalytic effect of Ag^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} ions on dissolution of sphalerite and chalcopryrite in ferric salts and acid pressure leaching, as well as dissolution of heazelwoodite in nitric acid solution are discussed.

The mechanism of Ni_3S_2 dissolution in HNO_3 solutions in the presence of catalytic ions is proposed.