

Barbara KOZŁOWSKA-KOŁODZIEJ
Tomasz CHMIELEWSKI

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

METODY ELEKTROCHEMICZNE W BADANIACH ROZPUSZCZANIA SIARCZKÓW

1. Wstęp

Niezwykle złożone zjawiska towarzyszące rozpuszczaniu siarczków czy minerałów siarczkowych będące wynikiem przebiegu wielu reakcji, ograniczyć można do dwóch najważniejszych etapów.

Pierwszy, to wymiana elektronów, która dokonuje się między heterogenicznymi fazami roztwór-ługujący - siarczek, prowadzący do rozluźnienia sieci krystalicznej siarczku. Drugi, to uwolnienie pierwiastków z sieci krystalicznej siarczku i przejście do roztworu zgodnie z odpowiednimi dla układu reakcjami przebiegającymi już w fazie homogenicznej.

Stąd metody polegające na analizie chemicznej roztworów ługujących pozwalają jedynie na określenie etapu końcowego procesu rozpuszczania siarczków. Określenie szybkości i mechanizmów rozpuszczania minerałów siarczkowych, zdefiniowanie warunków ich selektywnego rozpuszczania wymaga precyzyjnej analizy czynników, które odpowiedzialne są za pierwszy etap rozpuszczania. Dlatego też, metody elektrochemiczne stosowane z powodzeniem w badaniach korozji metali stają się coraz częściej używane do określenia kinetyki i mechanizmów rozpuszczania siarczków i minerałów siarczkowych. W prezentowanej pracy przedstawiony zostanie przegląd wybranych metod elektrochemicznych do interpretacji zjawisk obserwowanych podczas rozpuszczania minerałów siarczkowych.

2. Elektrochemiczne aspekty katalitycznego działania pirytu w procesach rozpuszczania minerałów

Badania ługowania minerałów siarczkowych miedzi zawierających zwykle domieszki siarczków innych metali wykazały, że w określonych warunkach domieszki te mają zdecydowany wpływ na selektywność i szybkość rozpusz-

czania siarczków. Przykładem może być znaczne przyspieszenie ługowania chalkopirytu w napowietrzołym kwasie solnym w temperaturze 80°C w obecności pirytu [1,2]. Wpływ obecności pirytu na przebieg ługowania galeny, kowelinu i sfalerytu przedstawiono w tabeli 1 [3]

Tabela 1.

Wpływ pirytu na ciśnieniowe, utleniające ługowanie siarczków, 1M HClO₄ P_{O₂} (początkowe) = 32.6atm, rozdrobnienie -270+325 mesh czas 4 godz.

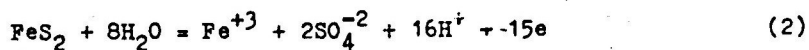
Siarczki g/l	Temp. °C	[Fe] g/l ^c	[Fe ⁺⁺] g/l	[Me ⁺⁺] g/l	S ^o w pozost.
II0 FeS ₂	100	9.1	8.1	-	3.4
I70 PbS	100	-	-	28.6Pb	4.1
II0 FeS ₂ ; I70PbS	100	3.8	3.8	54.3 "	II.0
II0 FeS ₂	80	4.2	2.5	-	2.6
I70 PbS	80	-	-	18.3 "	2.8
II0 FeS ₂ ; I70PbS	80	1.7	1.7	89.5 "	I7.3
II0 FeS ₂ ; I70PbS	60	1.0	1.0	64.0 "	II.9
IO5 CuS	100	0.2	-	21.9Cu	5.1
II0 FeS ₂ ; IO5CuS	100	-	1.7	39.5 "	II.5
95 ZnS	100	0.4	0.4	3.6Zn	1.9
95 ZnS; 110FeS ₂	100	6.5	5.9	14.7 "	12.4

Piryt jest protektorowany galwanicznie w ługowaniu powyższych siarczków, a reakcji rozpuszczania towarzyszy obfite wydzielanie siarki. Wyjaśnienie tych zjawisk daje elektrochemiczna i termodynamiczna charakterystyka pirytu [3,4,5,6].

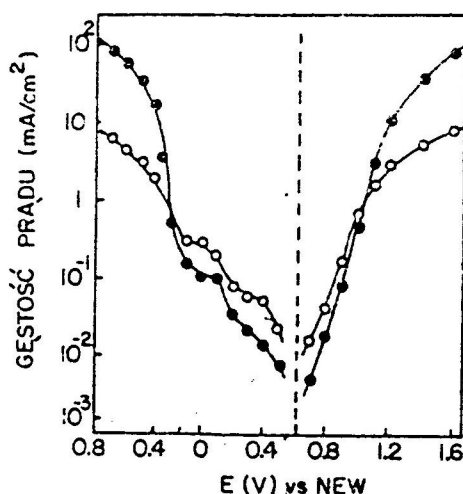
Potencjał standardowy reakcji anodowego rozpuszczania pirytu:



wyliczony z danych termodynamicznych [7] wynosi 0.340V (względem normalnej elektrody wodorowej), zaś jak wskazują krzawe polaryzacji dla pirytu przedstawione na rys. 1 minerał ten przyjmuje w roztworach kwasu potencjał spoczynkowy około 0.62 V i nie rozkłada się z zadawalającą szybkością. Kulometryczne badania elektrody pirytowej przy wartościach prądu anodowego wynoszącego 1 mA/cm² i przy potencjale około 1.05 V wskazują na przebieg następującej reakcji elektrodowej:



Znamiennym jest fakt, że w wyniku rozpuszczania pirytu, w przeciwieństwie do innych siarczków takich jak Ni_3S_2 , CuS , PbS , Fe_{1-x}S , nie tworzy się siarka elementarna. Potwierdziły to także prace Mathewska i Robinsa [8], którzy badali rozpuszczanie pirytu w roztworach siarczanu żelazowego.

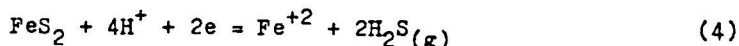


Rys. 1. Krzywe polaryzacyjne dla dwóch próbek pirytu w 1M HClO_4 .

Badania katodowej polaryzacji elektrody pirytowej w 1M HClO_4 w zakresie od 0 do 0.62 V wskazują, że na pirycie możliwa jest jedynie reakcja redukcji tlenu lub innych znajdujących się w elektrolicie utleniaczy:



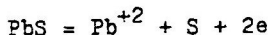
Przy bardziej ujemnym potencjale piryt rozkłada się katodowo wg reakcji:



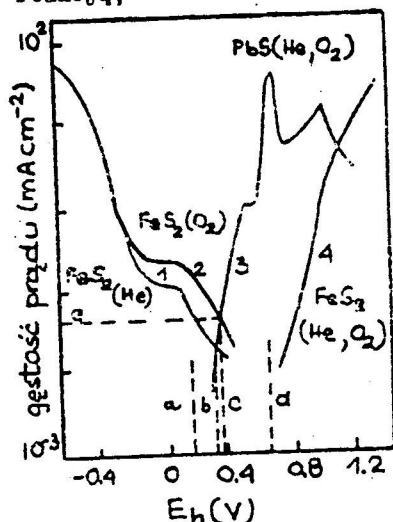
przy czym, reakcji tej towarzyszy równoczesne rozładowanie się jonów wodorowych. Nad napięcie wydzielania wodoru na pirycie przy prądzie 1mA/cm^2 wynosi 0.26 V i jest znacznie niższe niż na Ag, Ni i Bi. Stąd piryt uważany jest za minerał o niskim nad napięciu wodoru.

Istnienie wysokiego potencjału spoczynkowego, praktyczny brak rozkładu minerału między 0.25 a 0.65 V, a także znaczna szybkość katodowej redukcji tlenu w tym zakresie potencjałów dowodzą, że piryt w kontakcie z innymi minerałami lub metalami może przyspieszać rozpuszczanie. Potwierdził to Peters [9] stwierdzając przyspieszenie rozpuszczania gale-

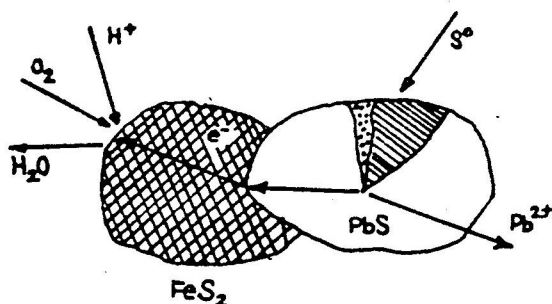
ny PbS w obecności pirytu. Rysunek 2 przedstawia odpowiednie krzywe polaryzacji dla pirytu i galeny. Galena rozkłada się anodowo zgodnie z reakcją;



(5)



Rys. 2. Potencjostatyczne krzywe polaryzacji dla pirytu i galeny, 1.0M HClO₄, 25°C; (a) potencjał spoczynkowy galeny, (b) potencjał mieszczący piryt-galenę w helu, (c) potencjał mieszczący piryt-galenę w tlenie, (d) potencjał spoczynkowy pirytu i (e) gęstość prądu w tlenie



Rys. 3. Schematyczny przebieg reakcji galwanicznej galena-piryt

W obecności tlenu krzywa polaryzacji anodowej dla PbS (krzywa 3) przecina krzywą polaryzacji katodowej dla FeS₂ (krzywa 2). W układzie ustala się potencjał mieszczący c, któremu odpowiada prąd e. Reakcję katodową na powierzchni pirytu jest reakcja redukcji tlenu, zaś na galenie jako na anodzie zachodzi reakcja (5). Schematyczny przebieg reakcji galwanicznej między galeną a pirytem przedstawia rys. 3.

3. Pomiary elektrochemiczne w zastosowaniu do badania kinetyki anodowego rozpuszczania siarczków miedzi

Badania kinetyki anodowego rozpuszczania chalcogeny (Cu₂S) i digenitu (Cu_{1,8}S) prowadzone były przez wielu autorów [10-14]. Celem ich było między innymi wyjaśnienie obserwowanego stromego wzrostu potencja-

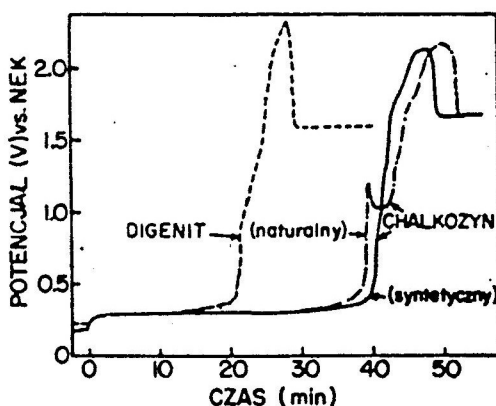
ku podczas procesu elektrolizy z zastosowaniem anod chalkozynowych lub digenitowych.

Jedni wskazują, że skok potencjału na krzywej galwanostaticznej potencjał - czas spowodowany jest procesem dyfuzji miedzi w ciele stałym [10, 13]. Inni sugerują, że za wzrost potencjału odpowiedzialny jest proces dyfuzji jonów miedzi w elektrolicie znajdującym się w porach kowelinu będącego produktem rozkładu digenitu [12, 15].

Dla potwierdzenia powyższej hipotezy Biegler i Swift [15] a wcześniej Peters [9] zaadoptowali metodę elektrochemiczną pozwalającą na wyznaczenie czasu przejścia dla badanych elektrod a następnie w oparciu o równanie Sanda [16] określenie mechanizmu transportu miedzi od elektrody do roztworu elektrolitu.

3.1 Czas przejścia dla elektrod siarczkowych i jego charakterystyka

Krzywe potencjał - czas dla syntetycznego chalkozynu i digenitu otrzymane przez Bieglera i Swifta [15] i przedstawione na rys. 4 są podobne do otrzymanych poprzednio przez innych autorów [10-14, 17].



Rys. 4. Krzywe potencjał - czas dla anodowego rozpuszczania syntetycznego chalkozynu, naturalnego chalkozynu, syntetycznego digenitu w roztworze 1M H_2SO_4 , 0.1M $CuSO_4$; gęstość prądu 25 mAcm^{-2} , 298 K

Kształt krzywych zależy od gęstości prądu, temperatury i składu elektrolitu. Na podstawie krzywych potencjał - czas wyznaczono czas przejścia

oraz iloczyn $I^2\tau$. Wartości iloczynu $I^2\tau$ otrzymane dla chalkozynu i digenitu przy różnych gęstościach prądu i w elektrolitach o zmiennych składach przedstawiono w tabelach 2, 3, 4. Iloczyn $I^2\tau$ jedynie w pewnych warunkach gęstości prądowej i składu elektrolitu zachowuje wartość stałą. Wartości $I^2\tau$ w badanych elektrolitach są tym wyższe im

wyższa jest rozpuszczalność w nich odpowiednich soli miedzi i odwrotnie, gdy stężenie miedzi w elektrolizie zbliży się do stanu nasycenia wartości I^2_{τ} gwałtownie maleją.

Tabela 2.

Wartości I^2_{τ} ($A^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}$) w 298 K dla chalkozynu i digenitu przy zmiennych gęstościach prądowych i zmiennych składach roztworów

Gęstość prądu (mAcm^{-2})	Skład roztworów				
	1M H_2SO_4 0.1M CuSO_4	1M HCl 0.1M CuCl_2	1M HNO_3 0.1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.5M CH_3COOH 0.5M CH_3COONa 0.1M $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$	
10	1.39 0.85*	- -	-	0.50	
25	1.54 0.95*	- 3.2*	8.6*	0.63	
50	1.65 1.03*	9.4 8.3*	6.5*	0.62	
100	1.61 1.05*	8.9 5.9*	6.7*	0.92	
200	1.56 1.40*	7.6 6.1*	5.5*	1.15	

* - wartość dla digenitu

Tabela 3.

Wartości I^2_{τ} ($A^2 \text{ cm}^{-4} \text{ sek}$) w zależności od stężenia miedzi i elektrolitu, gęstość prądu 100 mAcm^{-2} , temperatura 298 K

Elektrolit podstawowy	I^2_{τ}		Rozpuszczalność miedzi w elektrolizie podstawowym (M)
	Chalkozyn	Digenit	
1M H_2SO_4 , 0.1M CuSO_4	1.61	1.05	1.05
1M HCl , 0.1M CuCl_2	8.9	7.0	4.3
1M HNO_3 , 0.1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	11.5	6.7	5.3
1M HClO_4 , 0.1M $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	8.4	6.6	3.7
0.5M CH_3COOH , 0.1M CH_3COONa 0.1M $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$	0.92	-	0.18

Biegler i Swift [15] połączyli prowadzone badania elektrochemiczne z obserwacjami mikroskopowymi stanu elektrody podczas jej polaryzacji. Dla elektrody chalkozynowej znajdującej się w roztworze 1M H_2SO_4 , 0.1M CuSO_4 przez którą przepływa prąd 7 mAcm^{-2} czas przejścia wynosi 472 min. Po czasie 0.25τ na tworzącej się warstewce produktu pojawiają się rysy, kolor jej jest ciemniejszy niż chalkozynu. Po 0.5τ kolor produktu pozostaje niebieski, tekstura powierzchni nie zmienia się lecz granica

Tabela 3.

Wpływ zmiany anionu w elektrolicie podstawowym na wartości $I^2\tau$,
gęstość prądu 100 mAcm^{-2} , temperatura 298 K

Elektrolit	Stężenie odpowiedniej soli miedzi (M)						
	0	0.01	0.05	0.1	0.15	1	3
*1M H_2SO_4	1.66	1.64	-	1.61	-	1.02	-
*1M HNO_3	11.9	11.7	-	11.5	-	9.0	3.1
*0.5M CH_3COOH	1.03	-	1.01	0.92	0.73	-	-
0.5M CH_3COONa							
**1M HCl	6.1	6.2	-	5.9	-	4.6	2.0

*chalkozyn, **digenit

wewnętrzna między elektrodą a produktem staje się bardziej rozmyta. Między 0,75 τ a następują gwałtowne zmiany w teksturze warstewki produktu, wykazuje ona znaczną ziarnistość i przyjmuje odcień niebiesko - czerwony. Przy 0,95 τ granica między elektrodą a warstwą produktu staje się całkowicie czerwona, zaś po 1,03 τ pojawia się wyraźny żółty pasek oddzielający elektrodę od warstwy produktu.

Taka sama elektroda chalkozynowa zanurzona w elektrolicie o składzie 1M HNO_3 , 0,1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ przez którą przepływa prąd 40 mAcm^{-2} wykazuje czas przejścia równy 121 min. Po 0,3 τ elektroda staje się jedynie bardziej krucha. Po 0,5 τ obserwuje się powstawanie trzech warstw: zewnętrznej czerwono-purpurowej, następnie niebieskiej i ostatniej warstwy charakteryzującej się kruchością. Po czasie 1,1 τ między warstwami pojawia się kolor żółty i rozpoczyna się wydzielanie gazu.

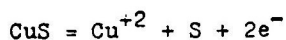
Elektroda digenitowa zanurzona do roztworu 1M HNO_3 , 1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ przez którą przepływa taki sam prąd jak w przypadku elektrody chalkozynowej (40 mA cm^{-2}) charakteryzuje się znacznie krótszym czasem przejścia wynoszącym 87 min. Do osiągnięcia czasu przejścia obserwuje się jedynie tworzącą się warstwę produktu koloru niebieskiego. Wkrótce po czasie przejścia (1,15 τ) pojawiają się dwie warstwy, bardziej zewnętrzna czerwonożółta i wewnętrzna niebieska, na zewnętrznej warstwie obserwuje się wydzielanie gazu. W każdym przypadku zmiany w teksturze jak i w kolorze elektrody rozpoczynają się z chwilą włączenia prądu.

3.2 Reakcje przebiegające na elektrodach

Reakcje anodowe przebiegające na badanych elektrodach przed czasem przejścia polegają na rozpuszczeniu miedzi i przechodzeniu jej w nowe siarczki o składach zmieniających się od CuS do Cu_2S . We wcześniejszych

pracach Folwella i Kinga [13,18] opisane są produkty chalkozynu i digenito-podobne takie jak $\text{Cu}_{1.68}\text{S}$ i $\text{Cu}_{1.39}\text{S}$ a także niebieski siarczek o nadmiarze miedzi tworzący się z kowelinu ($\text{Cu}_{1.69}\text{S}$).

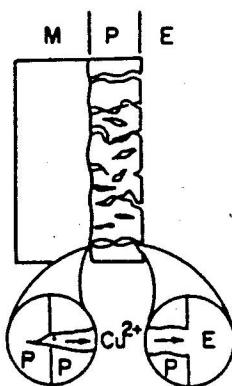
Obserwowany w czasie przejścia wysoki potencjał, który odpowiada utlenianiu kowelinu przy porównywalnych gęstościach prądu [12,17] a także pojawiający się na granicy faz żółty kolor siarki świadczą o przebiegu reakcji:



To wysokie nad napięcie utleniania kowelinu do wolnej siarki wynika z powolności procesu, który potwierdzony został w badaniach ługowania kowelinu solami żelazowymi [19,20] i w doświadczeniach nad elektrolizą z zastosowaniem anod kowelinowych.

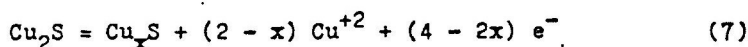
3.3 Czynniki określające szybkość anodowego rozpuszczania chalkozynu

Obserwacje mikroskopowe prowadzone przez Bieglera i Swifta [15] w czasie anodowego utleniania chalkozynu jak i wcześniejsze prace Peterse [9] świadczą o tym, że na granicy faz między elektrodą siarczkową a produktami jej utleniania miedź rozpuszcza się w elektrolicie znajdującym się wewnątrz porów i szczelin produktów reakcji. Model tworzenia się porowatych produktów reakcji przedstawia rys. 5. W miarę postępu reakcji utleniania droga dyfuzji jonów miedzi wydłuża się i stężenie miedzi przy podstawie porów wzrasta co prowadzi do stanu nasycenia roztworu w miedź, hamowania reakcji rozpuszczania i charakterystycznego wzrostu potencjału.



Rys. 5. Model tworzenia się porowatego produktu-nowej fazy siarczku podczas anodowego rozpuszczania siarczków miedzi, M - reagujący minerał, P - tworzący się porowaty produkt, E - roztwór elektrolitu

Przebieg reakcji rozpuszczania w czasie τ podaje równanie



Prąd przepływający przez elektrodę jest proporcjonalny do stężenia miedzi rozpuszczonej w porach

$$I = 2 F D_{\text{Cu}^{+2}} \cdot y \left(\frac{c_{\text{sat}} - c_b}{d} \right) \text{ A cm}^{-2} \quad (8)$$

gdzie; F - stała Faradaya

$D_{\text{Cu}^{+2}}$ - współczynnik dyfuzji jonów miedzi,

y - współczynnik porowatości i krętości drogi dyfuzji,

d - grubość warstwy tworzącego się produktu,

c_{sat} - stężenie jonów miedzi na granicy faz elektroda - produkt reakcji,

c_b - stężenie jonów miedzi w zewnętrznej warstwie produktu

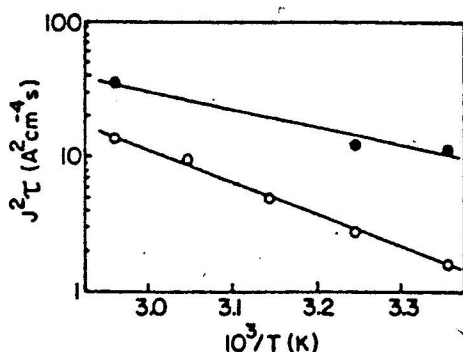
Wówczas, gdy grubość warstwy tworzącego się produktu opisze się zależnością

$$d = \frac{27.5 I \tau}{(4 - 2x)F} \quad (27.5 \text{ jest molową objętością chalkozynu}) \quad (9)$$

równanie (3) można przekształcić do następującej postaci

$$I^2 \tau = 4 F^2 D_{\text{Cu}^{+2}} y (2 - x) (c_{\text{sat}} - c_b) / 27.5 \quad (10)$$

Równanie 10 potwierdza wnioski doświadczalne, $I^2 \tau$ wzrasta wraz z rozpuszczalnością miedzi w elektrolicie (tab. 3) zmniejsza się wraz ze wzrostem c_b a zależność $I^2 \tau$ od c_{sat} dla wielu elektrolitów jest liniowa i przebiega przez początek układu współrzędnych. Zależność temperaturowa $I^2 \tau$ (rys. 6) daje możliwość określenia energii aktywacji dla pro-



Rys. 6. Zależność $I^2 \tau$ od temperatury dla chalkozynu w 1M H_2SO_4 (o) oraz w 1M HNO_3 , 0.1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (•)

cesu transportu jonów miedzi. Jest ona nieco wyższa niż odpowiednia dla dyfuzji jonów, co spowodowane jest wpływem temperatury na człon c_{sat} w równaniu 10. Dane eksperymentalne efektu temperaturowego są sumą dyfuzji i oddziaływań rozpuszczalności i wynoszą odpowiednio 46 kJmol^{-1} w $1 \text{M H}_2\text{SO}_4$ i 26 kJmol^{-1} w 1M HNO_3 .

4. Pomiary woltamperometryczne w badaniach kinetyki i mechanizmu nieutleniającego rozpuszczania siarczków

Większość prac hydrometalurgicznych i studiów podstawowych tej dziedziny poświęcona jest badaniom utleniania siarczków do odpowiednich jonów metalu i elementarnej siarki, bądź bezpośrednio do siarczanów. Znacznie mniejszą uwagę zwracano na alternatywny proces reakcji rozkładu siarczków, który ogólnie zapisać można równaniem:

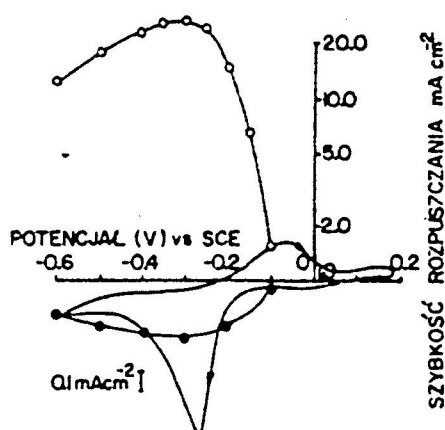


Proces ten określany jest mianem nieutleniającego rozpuszczania, gdzie dominującą rolę odgrywa jon siarczkowy, który przenoszony jest przez wadę podwójną od siarczku do roztworu. Ciekawe rezultaty pozwalające na określenie mechanizmu nieutleniającego rozpuszczania siarczków otrzymano badając rozpuszczalność troilitu FeS i heksagonalnego pirotynu Fe_9S_{10} a także siarczku niklu milerytu NiS [21].

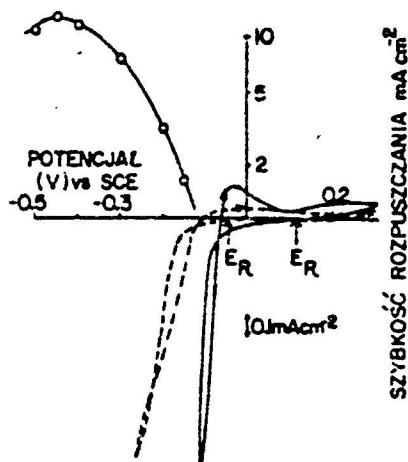
Zależność szybkości rozpuszczania od wartości potencjału katodowego dla wirującej elektrody dyskowej FeS zanurzonej do 0.1M HCl oraz cykliczny woltamperogram wykonany w tych samych warunkach przedstawia rys. 7. Szybkość rozpuszczania wzrasta wraz ze wzrostem potencjału katodowego osiągając maksimum rozpuszczalności blisko wartości potencjału pikowego katodowego jak również w pobliżu maksymalnej wartości prądu mierzonego w stanie równowagi podczas rozpuszczania FeS . Potencjał spoczynkowy FeS w 0.1M HCl wynosi około 0.1 V i rozpuszczanie siarczku w tych warunkach nie zachodzi. Pod wpływem krótkich katodowych impulsów, które pozwalają na osiągnięcie przez FeS potencjału niższego od 0.1 V rozpoczyna się jego rozpuszczanie i jest ono kontynuowane przy otwartym obwodzie elektrycznym przy czym potencjał utrzymuje się w zakresie $-0.05 \text{ V} - 0.15 \text{ V}$. Podobnie FeS zachowuje się w bardziej stężonych roztworach HCl (lub HClO_4), przy czym rozpuszczanie jego w roztworze 3M HCl jest spontaniczne i zbędne są impulsy katodowe do zainicjowania reakcji.

W odróżnieniu od troilitu rozpuszczenie heksagonalnego pirotynu Fe_9S_{10} zachodzi tylko w roztworze kwasu solnego o stężeniu wyższym niż 3M . Impulsy katodowe jakim poddawany jest Fe_9S_{10} w 0.1M HCl nie inicju-

ją jego rozpuszczania, potencjał wolno powraca do wartości 0.1 V. Pomiar rozpuszczalności pirotynu w 0.1M HCl i 1M możliwe są jedynie przy potencjale katodowym mniejszym bądź równym -0.1 V. Szybkość rozpuszczania siarczku Fe_9S_{10} w 1M HCl w zależności od potencjału podano w tab. 5, zaś szybkość rozpuszczania w 0.1M HCl jak i odpowiedni dla tych warunków woltamperogram przedstawiono na rys. 8.



Rys. 7. Cykliczny woltamperogram (50 mV s^{-1}) dla wirującej elektrody FeS ($1000 \text{ obr min}^{-1}$) w 0.1M HCl, szybkość rozpuszczania (o) FeS w zależności od potencjału, prąd faradajowski (•) mierzony podczas rozpuszczania FeS



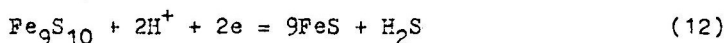
Rys. 8. Cykliczny woltamperogram (10 mV s^{-1}) dla wirującej elektrody dyskowej Fe_9S_{10} (500 obr min^{-1}) w 0.1M HCl (---) i 1M HCl (—), szybkość rozpuszczania Fe_9S_{10} (o) w 0.1M HCl w zależności od potencjału

Tabela 5.

Zależność szybkości rozpuszczania Fe_9S_{10} w 1M HCl od potencjału

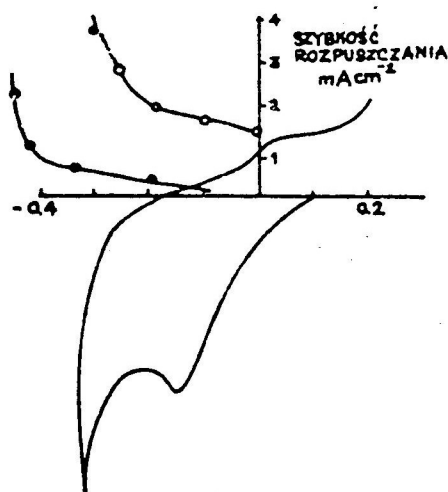
Potencjał V vs NEK	Szybkość rozp. (i_D) mA cm^{-2}	Prąd farad. (i) mA cm^{-2}	i_D/i
-0.05	4.0	0.46	8.7
-0.10	14.2	1.55	9.2
-0.20	40.4	4.10	9.8
-0.30	43.9	4.72	9.3
-0.30 ^x	7.9	0.89	8.9

Interesującą wartością jest podany w ostatniej kolumnie tabeli 5 stosunek szybkości rozpuszczania pirotynu do wartości prądu faradajowskiego niezbędnego do jej podtrzymania. Wynosi on około 9 i jest wynikiem następującej reakcji:



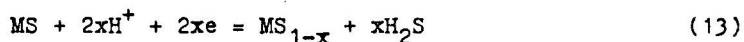
która prowadzi w następstwie do rozpuszczania troilitu.

Kolejny siarczek mileryt NiS (syntetyczny) wykazuje w temperaturze pokojowej, nawet w stężonych kwasach bardzo nieznaczną rozpuszczalność. Stąd krzywa woltamperometryczna dla wirującej elektrody dyskowej NiS oraz wyznaczona szybkość jej rozpuszczania na rysunku 9 odnoszą się do temperatury 70° C. Rozpuszczalność NiS rośnie gwałtownie dopiero po obniżeniu potencjału katodowego do około -0.2 V w 3M HCl i -0.4 w 1M HCl. Początek wzrostu szybkości rozpuszczania pokrywa się z punktem wzrostu prądu katodowego na krzywej woltamperometrycznej. Wyznaczony stosunek równowagowego prądu rozpuszczania do mierzonego prądu faradajowskiego jest zmienny i maleje od wartości 7-9 przy niskich potencjałach katodowych do powyżej 0.1 dla potencjału katodowego w punkcie przejścia.



Rys. 9. Cykliczny woltamperogram (40 mVs⁻¹) dla elektrody NiS (500 obr min⁻¹) w 3M HCl, temp. 70° C, -o- szybkość rozpuszczania w wyższych warunkach, -●- szybkość rozpuszczania w 1M HCl w 70° C

Porównanie zachowania się pirytynu, triolitu i milerytu wskazuje na istnienie wspólnego zakresu potencjałów poniżej którego ulegają one rozpuszczeniu, jest to potencjał odpowiadający reakcji redukcji S (-0.1 V wzg. NEK). Rozpuszczaniu tych siarczków towarzyszy prąd faradajowski proporcjonalny do równowagowego prądu rozpuszczania. Wskazuje to na związek między procesem faradajowskim redukcji siarczków a szybkością ich nieutleniającego rozpuszczania. W określonych warunkach rozpuszczanie siarczków można opisać następującą reakcją ogólną:



Stąd mechanizm rozpuszczania powinien polegać na tworzeniu się w wyniku

redukcji przejściowych form siarczków niestechiometrycznych. W przypadku troilitu i pirotytu znany jest tylko jeden siarczek bogatszy w żelazomackinawit (FeS_{1-x} gdzie $0.07 > x > 0.04$). W przypadku mlierytu odmianą siarczków bogatszych w nikiel są Ni_3S_2 i Ni_7S_6 .

5. Podsumowanie

Przedstawiony w referacie przegląd prac wskazuje, że zaadoptowanie metod elektrochemicznych do badania zachowania się siarczków i minerałów siarczkowych w wodnych roztworach elektrolitów może dać dobre rezultaty w określeniu szybkości i interpretacji mechanizmów ich rozpuszczania. Należy zdawać sobie sprawę ze złożoności reakcji chemicznych i elektrochemicznych mających miejsce na elektrodach i w elektrodach siarczkowych. Niemniej przedstawione tu przykłady wskazują na możliwość dokonania przy pomocy metod elektrochemicznych pełnej jakościowej analizy zachowania się badanych układów siarczkowych.

LITERATURA

- [1] Ichikuni M., Bull. Chem. Soc. Japan, 33 (9), (1960), 1059
- [2] Dutrizac J.E., MacDonald R.J.C., Can. Met. Quart., 12(4), (1973), 409.
- [3] Peters E., The electrochemistry of sulphide minerals., in; Bocris J.O'M., Rand D.A.J., Welch B.J. (Editors), Trends in electrochemistry., Plenum, New York, 1977.
- [4] Peters E., Majima H., Can. Met. Quart., 7(3), (1968), 111.
- [5] Biegler T., Rand D.A.J., Woods R., J. Electroanal. Chem., 60, (1975), 151.
- [6] Biegler T., Swift D.A., Electrochim. Acta, 24, (1979), 415.
- [7] Biernat R.J., Robins R.G., Electrochim. Acta, 14, (1969), 809.
- [8] Rate Processes of Extractive Metallurgy., Sohn M.Y., Wadsworth M.E. (Editors), New York, 1979.
- [9] Peters E., Warren I.H., Veltman H., Extractive met-hydromet; Theory and practice., Tutorial symposium., Sect. V., Hepworth M.T., (Editor)., University of Denver, 1972.
- [10] Kuxmann U., Biallas H., Erzmetall, 22, (1969), 53.
- [11] Venkatachalam S., Mallikarjunan., Inst. Mining Met. Trans., Sect. C., 79, (1970).
- [12] Etienne A., Ph. D. thesis, University of British Columbia, 1970.
- [13] Polwell A. J. S., Ph. D. thesis, University of Cambridge, 1971.

- [14] Brennet P., Jafferallis S., Vanseveren J.M., Vereecken J., Winand R., *Met. Trans.*, 5 (1974), 127.
- [15] Biegler T., Swift D.A., *Hydrometall.*, 2, (1976-1977), 335.
- [16] Galus Z., *Teoretyczne podstawy elektrochemii technicznej*, PWN, Warszawa, 1976.
- [17] Wright J.K., Ph. D.-thesis, University of New South Wales, 1970.
- [18] King J.A., Burkin A.R., Ferreira R.C.H., Leaching of chalcocite by acidic ferric chloride solutions, in; *Leaching and Reduction in Hydrometallurgy*, Jones M.J. (Editor), ILM, London, 1975.
- [19] Sullivan J.D., *Trans. AIME*, 106, (1933), 515.
- [20] Dutrizac J.E., MacDonald R.J.C., *Can. Met. Quart.*, 13, (1974), 423.
- [21] Scott P.D., Nicol M.H., The kinetics and mechanism of the non-oxidative dissolution of metal sulphides, in; Bocris J.O'M., Rand D.A.J., Welch B.J. (Editors), *Trends in Electrochemistry*, Plenum, New York, 1977.

ELECTROCHEMICAL METHODS FOR THE INVESTIGATION
OF DISSOLUTION OF METAL SULPHIDES

A review of the application of electrochemical methods for the interpretation of phenomena observed during dissolution of mineral sulphides is presented. The role of pyrite during leaching of minerals is discussed. Electrochemical measurements as examples of investigations of the mechanism of non-oxidative dissolution of metal sulphides are also presented.