

APLIKÁCIA RTG PRÁŠKOVEJ DIFRAKČNEJ FÁZOVEJ ANALÝZY V HYDROMETALURGII

T. Havlík, M. Škrobán

Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika

Abstrakt

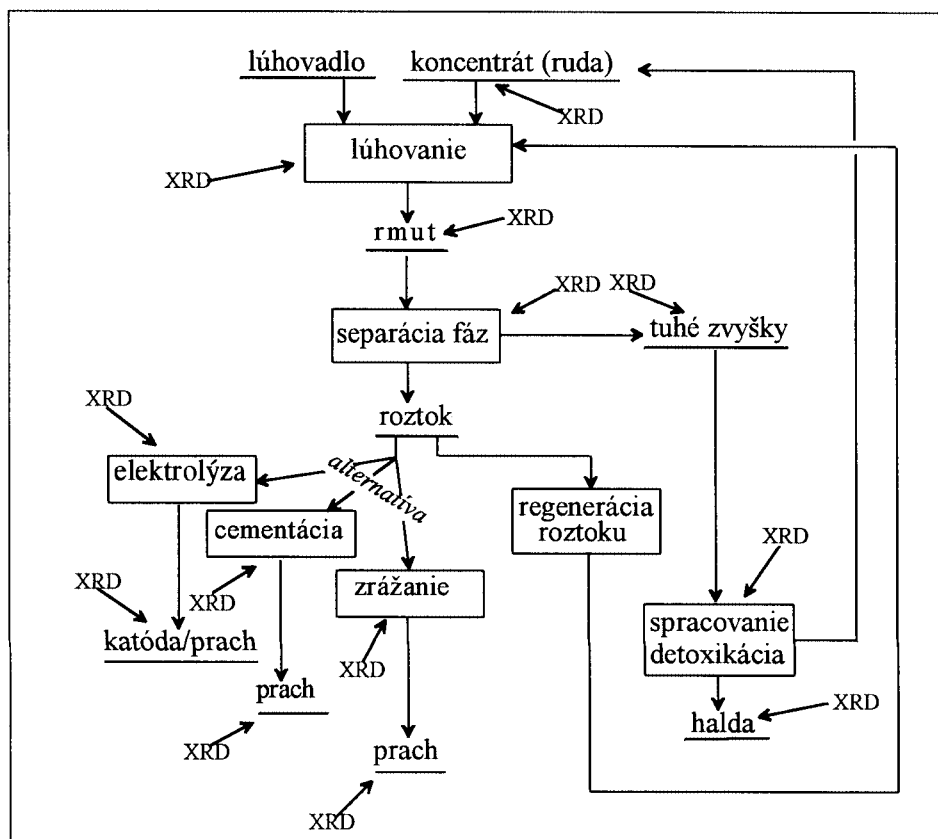
V práci sú popísané niektoré možné praktické aplikácie použitia rentgenovej difrakčnej fázovej analýzy v hydrometalurgii neželezných kovov, najmä štúdium kinetiky a mechanizmu lúhovania sulfidov medi, elektrolytického vylučovania kovov a štúdia napäžových stavov.

1. Čo je to hydrometalurgia ?

Hydrometalurgia je špecializovaný vedný odbor extraktívnej metalurgie, zaoberajúci sa získavaním kovov z rúd, koncentrátov a iných hutníckych medziproduktov mokrou cestou, čo znamená, že záujmové zložky surovín sa prevedú do vodných roztokov, z ktorých sa nasledovne vhodným spôsobom získavajú. Ďalšie hutnícke odvetvia sú pyrometalurgia (využitie vysokoteplotných spôsobov) a elektrometalurgia (výroba pomocou elektrického prúdu).

Obebnú schému hydrometalurgického pochodu možno znázorniť obrázkom 1.

Aby proces prebiehal efektívne z hľadiska optimálnych výťažností, čistoty produktov, ako aj minimálnych energetických nákladov, je nutné proces v jeho kľúčových miestach neustále sledovať. Všetky miesta existencie tuhých poloproduktov a produktov procesu dávajú šancu úspešnému využitiu rtg difrakčnej fázovej analýzy vzhľadom na jej vysoký informačný obsah. Okrem základných informácií o kvalitatívnom a/alebo kvantitatívnom zastúpení jednotlivých fáz v kontrolovanej zmesi možno pomocou difrakčnej fázovej analýzy získať informácie o reálnej štruktúre sledovaných materiálov, možnej existencii metastabilných zložiek, kinetike a mechanizme prebiehajúcich procesov, textúre vznikajúcich produktov, resp. zrnitosti alebo anizotropii zrážaných kovov a podobne. Takéto informácie dávajú reálny podklad na jednoznačné vysvetlenie priebehov daných procesov a často aj na jeho priame riadenie a optimalizáciu, najmä používaním špičkových difraktometrov s automatickou kontrolou a vyhodnocova-



Obr. 1: Blokovaná schéma obebného hydrometalurgického procesu



ním a používaním rýchleho získavania informácií napríklad pomocou pozične citlivého detektoru.

2. Problémy a úzke miesta v hydrometalurgii

V hydrometalurgickom procese obecné vzniká celý rad poloproduktov s najrozličnejšími štruktúrnymi vlastnosťami. Je to dané tým, že energetický profil kinetickej trajektórie je u hydrometalurgických procesov omnoho plytší, než u pyrometalurgických, takže aj relatívne malé rozdiely medzi potenciálmi jednotlivých fáz sa môžu uplatniť [1].

K najzávažnejším problémom štúdia jemnej štruktúry pri hydrometalurgických procesoch je vznik celej plejády zlúčenín, ktoré vykazujú často vysoký stupeň nestechiometrie. Vznikajúce poloprodukty a produkty sú často v hydrátovanej forme s nedefinovaným obsahom kryštalickej vody. Ďalším problémom je častý vznik metastabilných a nerovnovážnych fáz, ktoré môžu v reálnom čase podliehať transformácii v tuhom stave za vzniku ďalších a ďalších látok podobných vlastností. Veľmi často v hydrometalurgických procesoch pozorujeme vznik amorfných, alebo semiamorfných fáz (precipitátov) s nedefinovaným podielom amorfnej zložky, ktoré však niekedy môžu v reálnom čase rekryštalizovať. Jedným z vážnych problémov je, že sa stáva, že takéto zložky tvoria mnohokomponentnú zmes a tak zdanlivo "prostá" kvalitatívna, či kvantitatívna difrakčná fázová analýza nadobúda kvalitatívne nový rozmer [2-5].

Samotné lúhovanie, ako už bolo povedané, neprebíha skokom, ale v istom reálnom čase. Takto je proces lúhovania potom definovaný kinetikou a mechanizmom lúhovania. Kinetika definuje množstvo prearegovanej látky za jednotku času, zatiaľ čo mechanizmus cestu, ako sa to deje. Veľmi častým javom pri lúhovaní býva tvorba tuhého reakčného produktu na medzifázovom rozhraní a/alebo permanentné ochudobňovanie povrchových vrstiev lúhovaného materiálu o niektorú so základných zložiek. Vzhľadom na to, že reakčný poloprodukt, alebo produkt často tvorí "masívnu" vrstvu, rentgenové žiarenie nemôže cez ňu penetrovať a tak sa získaná informácia obmedzí iba na povrchový stav. Na druhej strane, tvorený reakčný produkt málokedy pokrýva lúhovaný povrch absolútne kompaktnou vrstvou, takže je možné získať účelovú informáciu z viacerých miest. Nie bez zaujímavosti je aj morfológia a zrnitosť takto tvorených intermediárnych vrstiev [6-10].

Asi je nutné povedať, že lúhovanie minerálov, najmä komplexnejších v podstate prebieha v systéme black-box a my sa v skutočnosti iba domnievame, akým mechanizmom lúhovanie prebieha. Informáciu získavame na vstupe a na výstupe, ale v obecnosti sa táto nezískava v samotnom procese, v ktorom dochádza napríklad k už spomenutej tvorbe reakčných produktov a pokrývaniu medzifázového rozhrania a tým aj k difúzii a/alebo lokálnemu ochudobňovaniu koncentrácií lúhovadla, čo máva za následok iný lokálny mechanizmus reakcie. V procese môže dochádzať k vnútornej difúzii niektorých zložiek lúhovaných minerálov smerom k lúhovanému povrchu, čím vzrastá pnutie a dochádza k následnému vzniku trhlín a pórov, cez ktoré difundujú produkty reakcie, ale zároveň vplyvom kapi-

lárnych síl dochádza ku nasiaknutiu lúhovadla do pórov, ich lokálnemu vyčerpaniu a následnému zbrzdzeniu priebehu reakcie. Navyše, predošlou prípravou vsádzky (mletím) sú v štruktúre viac, alebo menej nakumulované poruchy vplyvom mechanických, alebo mechanochemických efektov. Často sa uvádza vplyv vzniku mikrogalvanických článkov v procese lúhovania a ich rola pri prenose elektrónov [11,12].

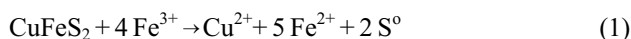
Všetky uvedené ťažkosti sú odrazom reálnej štruktúry zúčastnených zložiek procesu. Prvková analýza nám dáva pomerne malý informačný obsah a v zásade sa obmedzuje na kvantitatívne stanovenie výťažností kovov prevedených do roztoku. A tak napriek uvedeným ťažkostiam jedine štúdium jemnej štruktúry, ionizačným žiarením môže poskytnúť informácie o mechanizme hydrometalurgického procesu. Najrozšírenejším je v súčasnosti použitie rtg žiarenia, menej neutrónové a elektrónové žiarenie. Vzhľadom na komplikovanú situáciu sa však využívajú aj komplementárne metódy, ako SEM, TG, DTA, IR a podobne.

V ďalšom bude uvedené niekoľko príkladov často aj netradičného využitia rtg difrakčnej fázovej analýzy na štúdium priameho lúhovania, ako jedného z dominantných krokov celého hydrometalurgického procesu získavania kovov. V žiadnom prípade to nie je vyčerpávajúci prehľad a mal by slúžiť skôr inšpiratívne, ako metodicky.

3. Príklady použitia rentgenovej difraktometrie v hydrometalurgii

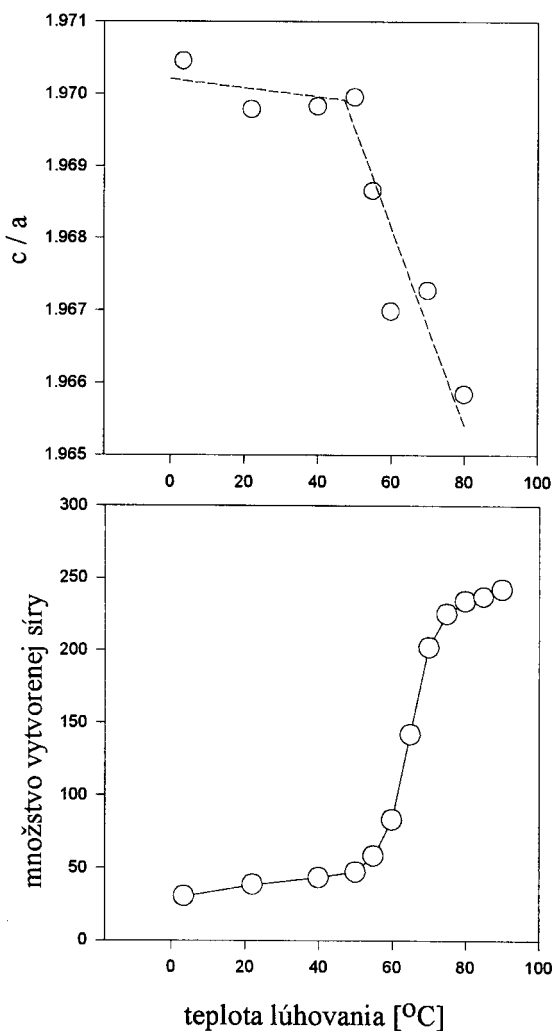
3.1 Neproporcionálne lúhovanie medi a železa z chalkopyritu

Najznámejším a najviac rozšíreným a teda i najčastejšie spracovávaným sulfidom medi je chalkopyrit, CuFeS_2 . V procese jeho lúhovania klasickými lúhovadlami, napr. železitými iónmi sú principiálnymi produktmi rozpustné ióny medi a železa a elementárna síra podľa



Štúdium jemnej štruktúry chalkopyritu v procese jeho lúhovania poskytuje na prvý pohľad pomerne malý informačný obsah. Chalkopyrit je značne odolný voči spracovaniu vplyvom svojej tetragonálnej tesne usporiadanej mriežky a nepodstupuje žiadnu zjavnú fázovú transformáciu v procese lúhovania a tak sa väčšina publikovaných výsledkov obmedzila na konštatovanie prítomnosti alebo neprítomnosti elementárnej síry na lúhovanom povrchu [7]. Podrobné štúdium vylúhovaných množstiev medi a železa v procese lúhovania ukázalo isté disproporcie a to viedlo k úvahe o možných zmenách v rámci štruktúry chalkopyritu počas lúhovania. Precíznou rtg difrakčnou analýzou čiastočne lúhovaného chalkopyritu sa zistilo, že proces lúhovania je sprevádzaný zmenami mriežkových parametrov v závislosti od teploty lúhovania tak, ako to ukazuje obr. 2.

Zmeny mriežkových parametrov čiastočne lúhovaného chalkopyritu sú v priamej závislosti od zjavných prejavov výsledkov lúhovania [13,14]. Obr. 2 zobrazuje v dolnej časti výskyt relatívneho množstva síry v závislosti

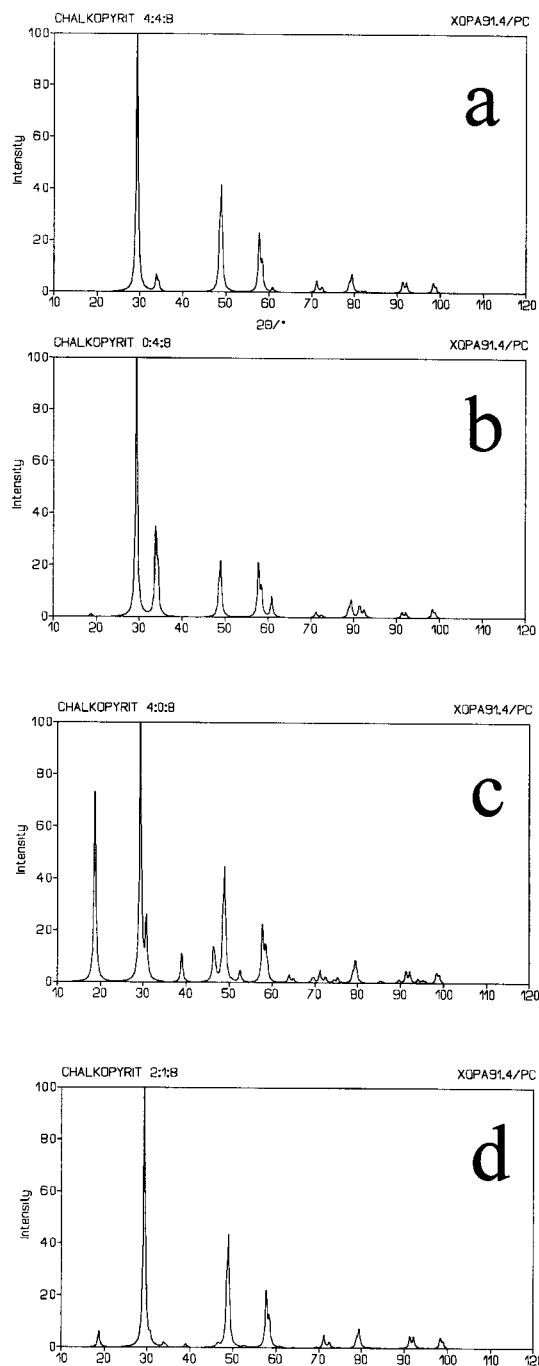


Obr. 2: Zmena pomeru mriežkových parametrov c/a chalkopyritu v závislosti od teploty lúhovania

od doby lúhovania, ktorý korešponduje i so zmenami mriežky. Takto možno na základe difrakčnej analýzy stanoviť hraničné hodnoty, kedy konkrétny proces lúhovania začína byť efektívnym.

Zmeny na difraktogramoch čiastočne lúhovaného chalkopyritu sú potlačené najmä vplyvom reálnej štruktúry, ale tiež podobnosťou iónov medi a železa, obsiahnutých v štruktúre. Preto sa vypočítali a namodelovali teoretické difraktogramy chalkopyritu zobrazené na obr. 3 [15], v ktorých sa zadávali obsadzovacie faktory pre meď a železo v mriežke chalkopyritu tak, že difraktogram a zobrazuje úplné obsadenie medou aj železom ($\text{Cu:Fe:S} = 4:4:8$), v difraktograme b neboli obsadené pozície medi ($\text{Cu:Fe:S} = 0:4:8$) a v difraktograme c neboli obsadené pozície železa ($\text{Cu:Fe:S} = 4:0:8$). Difraktogram d na obr. 3 predstavuje situáciu, v ktorej opustilo mriežku chalkopyritu polovica medi a tri štvrtiny železa ($\text{Cu:Fe:S} = 2:1:8$), tak ako to naznačujú výsledky prvkovej analýzy lúhovacieho roztoku.

Porovnanie namodelovaného a reálneho difraktogramu čiastočne lúhovaného chalkopyritu ukazuje na prítomnosť prejavov, predpovedaných modelovaním teoretických difraktogramov, reprezentovaných prítomnosťou dif-

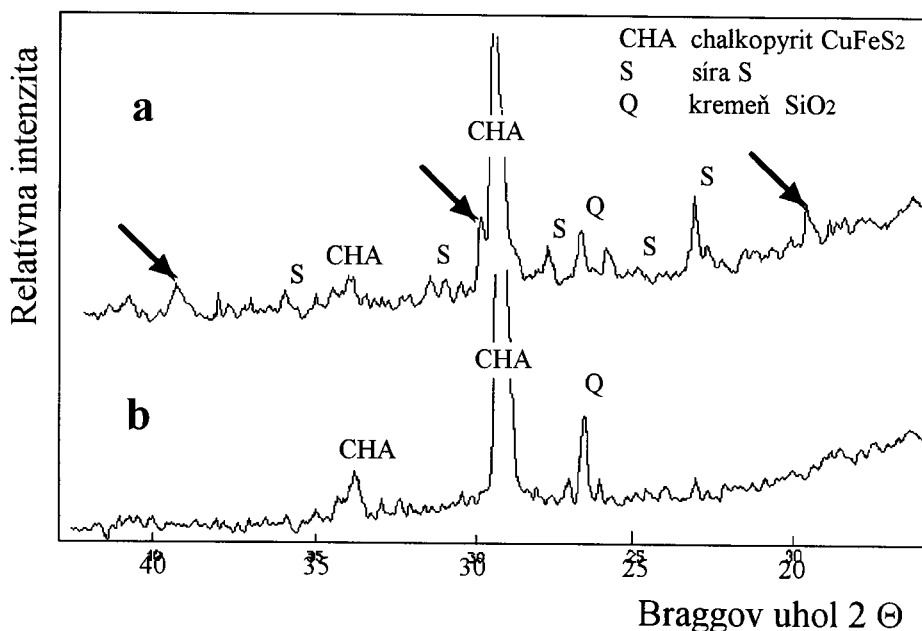


Obr. 3: Namodelované difraktogramy čiastočne lúhovaného chalkopyritu

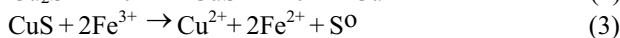
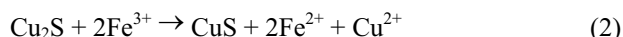
rakcií, ktoré nebolo možné pred tým ináč vysvetliť. Tieto sa neprejavujú na vzorke vstupného chalkopyritu, obr. 4.

3.2 Fázové transformácie počas lúhovania

Lúhovanie iných sulfidov medi, ako bornitu, Cu_5FeS_4 [11,12], alebo chalkozínu, Cu_2S [16], je na rozdiel od chalkopyritu sprevádzané zjavnou transformáciou v tuhom stave. Lúhovanie prebieha v dvoch krokoch napríklad podľa



Obr. 4: Časť reálneho difraktogramu čiastočne lúhovaného chalkopyritu (4a) a vstupnej vzorky (4b)

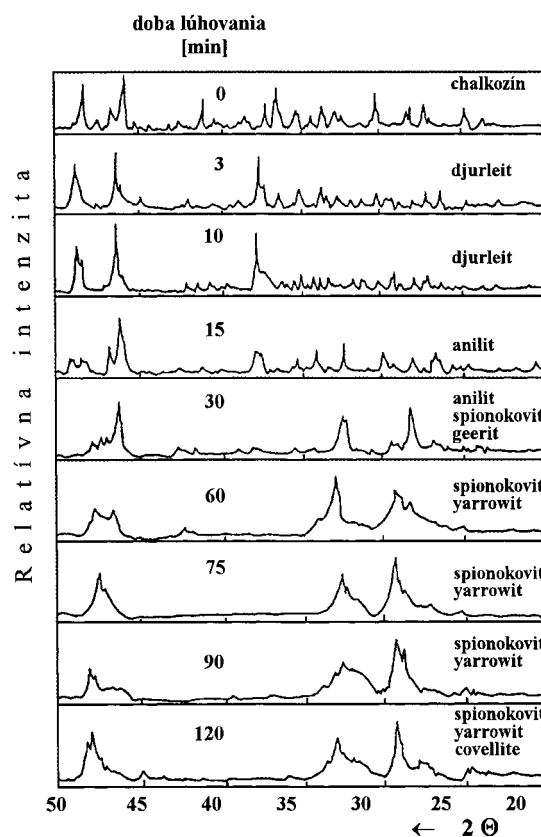


Vznik kovelínu, CuS, sa však nedeje skokom, ale kontinuálnou zmenou cez rad nestechiometrických sulfidov typu Cu_xS , reprezentovaných zlúčeninami, známymi ako minerály nasledovne: chalcocite (Cu_2S), djurleite ($\text{Cu}_{1,97}\text{S}$), digenite (Cu_9S_5), anilite (Cu_7S_4), geerite ($\text{Cu}_{1,6}\text{S}$), spionokopite ($\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$), yarrowite (Cu_9S_8), blue covellite ($\text{Cu}_{1,05}\text{S}$), covellite (CuS) [4,5].

Počas hydrometalurgického spracovania pri rozpúšťaní dochádza ku kontinuálnej zmene mriežky lúhovanej matrice chalkozínu. Poznanie zákonitostí týchto zmien pri použití rôznych typov reagentov je dôležitým krokom pre objasnenie celého procesu lúhovania chalkozínu. Preto je potrebné nielen zistiť a definovať, ktoré nestechiometrické zlúčeniny sulfidu meď vznikajú v procese lúhovania, ale aj určiť kinetické parametre tohoto procesu.

Obr. 5 zobrazuje tvorbu sulfidov, ochudobnených o meď na lúhovanom povrchu chalkozínu. Ako lúhovacie činidlo sa použil peroxid vodíka, ktorého vysoký oxidačný potenciál zabezpečil oxidáciu vznikajúcej elementárnej síry do sulfátovej - rozpustnej formy, čím bolo zabezpečené, že lúhovaný povrch nebol pokrytý sírou [17].

Okrem uvedených aplikácií na lúhovanie je možné rtg difrakčnú fázovú analýzu aplikovať aj na ďalšie kroky hydrometalurgických postupov získavania kovov a zliatin. Existujú publikované výsledky, týkajúce sa určovania veľkosti kryštálov elektrodepozitov, charakterizácie napäťových stavov v elektrodepozitoch, monitorovania rekryštalizačných procesov, identifikácie nemetalických podielov elektrodepozitov, vzniku metastabilných a nerovnovážnych fáz pri elektrolytickom vylučovaní kovov, ktorých vznik by bol za normálnych podmienok termodynamicky nepravdepodobný. Zaujímavé sú výsledky charakterizácie morfológie vznikajúceho elektrodepozitu v závislosti od vplyvu nečistôt prítomných v elektrolyte na



Obr. 5: Difraktogramy lúhovacích zvyškov chalkozínu v rôznom stupni procesu

proces vylučovania kovu a jeho prednostnej orientácie [18-33].

4. Závěr

Získavanie neželezných kovov z primárnych a sekundárnych surovín hydrometalurgickou cestou je často sprevádzané tvorbou nestechiometrických, či metastabilných poloproduktov a produktov. Ich identifikácia a poznanie významne ovplyvňuje objasnenie kinetiky a mechanizmu lúhovania a elektrolýzy. Obecné sa tieto procesy považujú za prebiehajúce v black-box režime a málo sa vie o ich skutočnom priebehu. Uvedené príklady použitia rentgenových difrakčných metód naznačujú, že vhodným usporiadaním experimentu v spojení so sofistikovaných metód spracovania výsledkov meraní existuje reálna šanca na monitorovanie a štúdium týchto procesov.

Táto práca je výsledkom riešenia úloh v rámci grantu VEGA 1/6006/99.

Literatúra

1. Fiala J., Havlík T., Škrobian M.: Rtg. monitorovanie fázového zloženia pri hydrometalurgickej výrobe medi zo sulfidických surovín, *Chemický priemysl*, **9**, 40/65, 1990, 488-494.
2. Leiva H., Moreno C.: Hydrometallurgical transformation of chalcopyrite concentrates using precursors belonging to the Cu-SO₂-H₂O system, *Proc. Copper 91-Cobre 91*, vol **II**, 1991, 35-44.
3. Ugarte F.J., Burkin A.R.: Mechanism of formation of idaite from bornite by leaching with ferric sulphate solution, *Leaching and Reduction in Hydrometallurgy*, IMM London 1975, 46-54.
4. Walsh C.A., Rimstidt J.D.: Rates of reaction of covellite and blaubleibender covellite with ferric iron at pH 2.0, *Canadian Mineralogist*, **24**, 1986, 35-44.
5. Whiteside L.S., Goble R.J.: Structural and Compositional Changes in Copper Sulfides During Leaching and dissolution, *Canadian Mineralogist*, **24**, 1986, 247-258.
6. Ferreira R.C.H., Burkin A.R.: Acid Leaching of Chalcopyrite, *Leaching and Reduction in Hydrometallurgy*, IMM London, 1975, 54-66.
7. Havlík T., Kammel R.: Behavior of sulfur during leaching of sulfidic mineral, *Proc. EPD Congress 1996*, Warren G.W. ed., TMS 1995, 843-849.
8. Mur L.E., Hiskey J.B.: Kinetic Effects of Particle-Size and Crystal Dislocation Density on the Dichromate Leaching of Chalcopyrite, *Met. Trans. B*, **12B**, June 1981, 255-267.
9. Newcomb W.D., Rimstidt J.D.: Measurement and analysis of rate data: The rate of reaction of ferric iron with pyrite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 1993, 1919-1934.
10. Wiersma C.L., Rimstidt J.D.: Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric iron at pH 2, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 1984, 85-92.
11. Pesic B., Olson F.A.: Dissolution of Bornite in sulfuric acid using oxygen as oxidant, *Hydrometallurgy*, **12**, 1984, 195-215.
12. Pesic B., Olson F.A.: Leaching of Bornite in Acidified Ferric Chloride Solutions, *Met. Trans. B*, **14B**, December 1983, 577-588.
13. Havlík T., Kammel R.: Leaching of Chalcopyrite with Acidified Ferric Chloride and Carbon Tetrachloride Addition, *Minerals Engineering*, **8**, 10, 1995, 1125-1134.
14. Havlík T., Škrobian M.: Acid Leaching of Chalcopyrite in the Presence of Ozone, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **29**, 2, 1990, 133-139.
15. Smrček L., Weiss Z.: DIFK91-A Program for the Modelling of Powder Diffraction Patterns on a PC, *Journal of Applied Crystallography*, **26**, 1993, 140-141.
16. King J.A. et al: Leaching of chalcocite by acidic ferric chloride solutions, *Leaching and Reduction in Hydrometallurgy*, IMM London, 1975, 36-46.
17. Havlík T., Škrobian M.: Zmeny mineralogického zloženia sulfidov medi v procese ich kyslého oxidačného rozpúšťania, *Hutnícke listy*, **12**, 1988, 856-860.
18. Ault A.R., Frazer E.J.: Effects of certain impurities on zinc electrowinning in high-purity synthetic solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **18**, 1988, 583-589.
19. Ault A.R. et al: Effect of sodium and potassium sulphates on zinc electrowinning, *Journal of Applied Electrochemistry*, **18**, 1988, 32-37.
20. Baker R.G., Holden C.A.: Zinc-nickel alloy electrodeposits: rack plating, *Plating and Surface Finishing* **72**, 3, 1985, 54-57.
21. Barlow N. et al: Instrumentation and data acquisition for in situ electrochemistry at the Daresbury SRS, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 7, 1989, 2386-2389.
22. Felloni L. et al: Electrodeposition of zinc-nickel alloys from chloride solution, *Journal of Applied Electrochemistry* **17**, 1987, 574-582.
23. Gangulee A.: Structure of electroplated and vapor-deposited copper films. III. Recrystallization and grain growth, *J. Appl. Phys.*, **45**, 9, 1974, 3749-3756.
24. Hall D.E.: Electrodeposited zinc-nickel alloy coatings-a review, *Plating and Surface Finishing* **70**, 11, 1983, 59-65.
25. Herron M. E. et al: In-situ X-ray diffraction studies of lead dioxide in sulphuric acid during potential cycling, *Phase Transitions*, **39**, 1992, 135-144.
26. Hsu G.F.: Zinc-nickel alloy plating: an alternative to cadmium, *Plating and Surface Finishing* **71**, 4, 1984, 52-55.
27. Kanome O. et al.: Sulfuric Acid Oxygen-Pressure Leaching of Ni₃S₂ Prep. by a Wet Process, *Hydrometallurgy*, **19**, 1987, 1-9.
28. Lagiewka E., Budniok A.: In-situ X-ray study of the structure of electrolytic coatings, *Surface and Coatings Technology*, **27**, 1986, 57-66.
29. Lagiewka E., Pajak L.: Structure of electrodeposited Cu-Cd alloys after annealing, *Materials Science Forum*, **79-82**, 1991, 581-588.
30. Lagiewka E., Pajak L.: Structure of electrolytic Cu-Cd alloys ..., in: *Diffraction Methods in Material Science*, Hašek J. ed., Nova Science Publishers, Inc., New York, 1992, 201-209.
31. MacKinnon D.J. et al: Character of impurity effects in zinc electrowinning from industrial acid sulphate electrolyte, *Journal of Applied Electrochemistry* **17**, 1987, 1129-1143.
32. Swathirajan S.: Electrodeposition of zinc + nickel alloy phases and electrochemical stripping studies of the anomalous codeposition of zinc, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **221**, 1987, 211-228.
33. Surnev S., Tomov I., *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 1992, 464-470.