

## КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ СУЛЬФИДА НИКЕЛЯ (II) В РАСТВОРАХ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

А.И. Пичугина, В.И. Луцик

Тверской государственный технический университет  
*кафедра химии*

Поведение сульфидов металлов в процессах растворения вызывает теоретический интерес с точки зрения познания механизма взаимодействия и определения важнейших кинетических параметров. Получаемые сведения служат основой усовершенствования существующих технологий извлечения металлов из руд и создания новых. В условиях равнодоступной поверхности вращающегося диска с применением метода полного факторного эксперимента исследована кинетика взаимодействия синтетического  $\alpha$ -NiS (миллерита) с растворами пероксида водорода. Изучены зависимости удельной скорости растворения сульфида никеля ( $W$ , моль/см<sup>2</sup>с) от концентрации пероксида водорода ( $C_n$ , моль/дм<sup>3</sup>), pH среды, температуры ( $T$ , К), частоты вращения диска ( $\omega$ , с<sup>-1</sup>) и продолжительности взаимодействия ( $t$ , с). Получены кинетические модели, позволяющие рассчитать удельную скорость растворения названного сульфида при одновременном изменении перечисленных параметров. Установлены режимы взаимодействия, выявлены вероятные лимитирующие стадии взаимодействия, высказаны обоснованные предположения о механизме изученного процесса, обсуждено влияние различных факторов на кинетику растворения  $\alpha$ -NiS. Рассчитаны значения эффективной энергии активации и константы скорости растворения миллерита.

**Ключевые слова:** сульфид никеля, миллерит, скорость растворения, порядок реакции, энергия активации, константа скорости, кинетическая модель.

Существующие технологии получения никеля основаны на пирометаллургических процессах, использование которых сопряжено со значительными экологическими проблемами, обусловленными выбросами соединений серы в атмосферу. Переход на гидрометаллургические технологии извлечения никеля возможен только на основе всестороннего изучения кинетики процессов растворения его минералов.

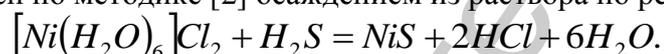
Наиболее корректные кинетические данные о растворении твердых веществ получают методом вращающегося диска, т. к. общий вид зависимости скорости от каждого из влияющих параметров известен [1], использована методика выполнения полного факторного эксперимента и получения полиномиальных зависимостей, которые

затем преобразовываются в кинетические модели, позволяющие проводить их физико-химическую интерпритацию. Полученные модели справедливы для широких интервалов изменения величин влияющих параметров.

Большой интерес представляет поведение соединений никеля, имеющих в природных минералах, в процессах растворения в присутствии окислителей.

Объектом исследования в данной работе служит сульфид никеля (II), поскольку на настоящее время кинетика модификации ( $\alpha$ ) практически не изучена. По практическим и теоретическим соображениям в качестве окислителя использованы водные растворы пероксида водорода, который является важным промышленно используемым окислителем. Кроме того, он представляет собой обязательный промежуточный продукт окислительных процессов, протекающих с участием растворенного кислорода.

Используемый в работе поликристаллический  $\alpha$ -NiS (миллерит) получен по методике [2] осаждением из раствора по реакции



Использованы препараты квалификации «х.ч.». Сероводород получен путем взаимодействия FeS с HCl. Синтез проведен в атмосфере азота во избежание окисления получаемого сульфида до (NiOH)<sub>2</sub>S.

Полученное соединение по результатам химического анализа содержало 64,7% Ni и 35,3% S, что соответствует составу NiS, и не имело посторонних примесей.

Метод вращающегося диска [3] предъявляет определенные требования к исследуемым образцам: наличие низкой пористости, механической прочности, достаточной площади плоской поверхности контакта с раствором. Компактные цилиндрические образцы, отвечающие этим требованиям, приготовлены путем прессования порошка с добавлением полимерного вяжущего материала в количестве, достаточном для заполнения пустот между частицами сульфида. Клей БФ-2, содержащий фенолоформальдегидную смолу, разбавляли этанолом в отношении 1:2, добавляли этот раствор из расчета 0,5 г см<sup>3</sup> на 2 г порошка, тщательно перемешивали и сушили феном. Затем прессовали из полученной композиции таблетки при удельном давлении 300 МПа. После прессования образцы выдерживали 1 ч. в сушильном шкафу при 390 К для завершения процесса полимеризации вяжущего вещества. Полученные диски клеивали эпоксидной смолой в пластмассовые оправки, шлифовали и полировали рабочую поверхность, а затем использовали в опытах по растворению. При этом полимер, склеивающий зерна кристаллов, вел себя как инертное вещество. Продолжительность растворения была незначительной, и

полимерная добавка не искажала ход кинетической зависимости. На шлифованной рабочей поверхности диска прослойки полимерного вяжущего занимали пренебрежимо малую площадь.

При исследовании кинетики растворения выбранным методом применяют специально разработанные установки, позволяющие задавать и поддерживать условия опыта. Нами использована установка вращающегося диска, состоящая из четырех одинаковых секций, что позволяло одновременно исследовать кинетику растворения четырех образцов в идентичных или различных условиях запланированных опытов (рис. 1). На каждой секции имелась возможность варьировать частоту вращения в пределах  $1,6 - 25 \text{ с}^{-1}$  и поддерживать температуру в реакционном сосуде с точностью  $0,5 \text{ К}$ .

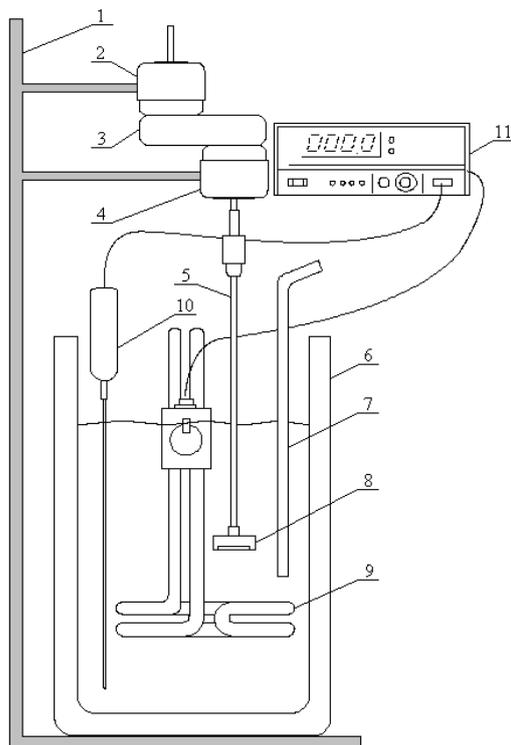


Рис. 1. Схема секции лабораторной установки для исследования кинетики процессов растворения методом вращающегося диска: 1 – штатив; 2 – синхронный двигатель; 3 – шестеренчатый редуктор; 4 – обойма с подшипниками; 5 – вращающийся вал; 6 – реактор; 7 – пробоотборник; 8 – держатель с диском из исследуемого вещества; 9 – нагреватель; 10 – контактный термометр; 11 – термореле

Удельную скорость растворения  $W$  оценивали по количеству катионов  $\text{Ni}^{2+}$ , переходящих в раствор за единицу времени с единицы площади поверхности диска. Концентрацию катионов никеля

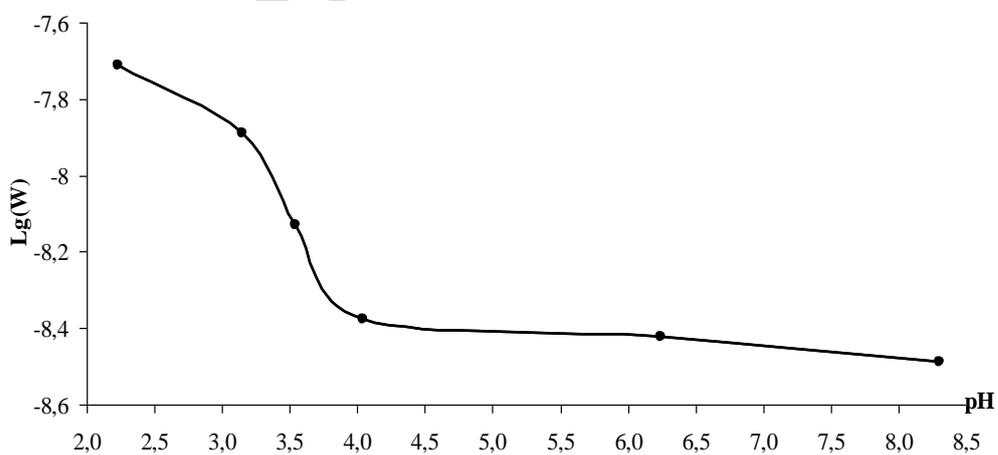
определяли методами переменного-токовой полярографии на полярографе «ППТ-1» и атомно-абсорбционного анализа на спектрометре «Спираль-17» [4; 5]. Отдельными опытами определена равноценность двух методов анализа: удельные скорости растворения при одинаковых условиях отличались не более чем на 3%. Подготовка отобранных проб к анализу заключалась в удалении из них остатков окислителя упариванием пробы на песчаной бане с одновременным превращением в форму, удобную для проведения анализа.

Исследования проведены в условиях явного избытка пероксида водорода. Концентрация  $H_2O_2$  в течение опыта оставалась неизменной.

При взаимодействии сульфида никеля с растворами окислителей существенным фактором является концентрация ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Изучена зависимость  $Lg(W)$  от рН раствора пероксида водорода (рис. 2), величину которого задавали при помощи серной кислоты и аммиачно-хлоридного буфера.

Из рис. 2 видно, что величина рН в интервале значений от 2 до 3 не влияет существенно на скорость растворения сульфида никеля. При дальнейшем увеличении  $pH > 3$  наблюдается заметное снижение скорости взаимодействия. Вероятно, недостаток ионов  $H^+$  замедляет протекание процесса окисления сульфида.

Для исследования влияния концентрации пероксида водорода на скорость гидрохимического окисления сульфида никеля выбрана область значений водородного показателя, которые наблюдаются при разбавлении пероксида водорода без дополнительной коррекции кислотности ( $2 \leq pH \leq 3$ ). Получена зависимость скорости растворения сульфида никеля в растворах пероксида водорода, представленная на рис. 3.



Р и с . 2 . Влияние рН раствора  $H_2O_2$  на логарифм скорости ( $W$ , моль·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) окисления сульфида никеля ( $C_n = 1,0$  моль·дм<sup>-3</sup>;  $T = 296$  К;  $\omega = 10,0$  с<sup>-1</sup>)

На этой кривой можно выделить три характерных участка: область слабого увеличения скорости с ростом концентрации пероксида водорода при  $C_n$  от 0,001 до 0,02; область резкого роста  $W$  при увеличении концентрации пероксида ( $0,02 < C_n < 0,25$ ) и область нулевого порядка при значениях  $[H_2O_2] > 0,25$ .

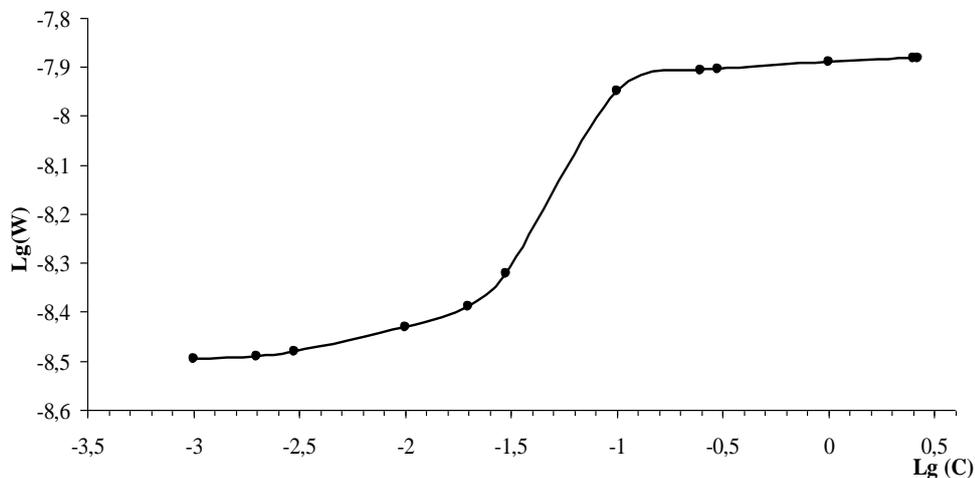


Рис. 3. Зависимость скорости растворения ( $W$ , моль·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) от концентрации  $H_2O_2$  ( $C_n$ , моль·дм<sup>-3</sup>) при  $T = 296$  К и  $\omega = 10,0$  с<sup>-1</sup>

В результате анализа зависимости, представленной на рис. 3, выбраны области построения математических моделей исследуемого процесса. Для них получены адекватные полиномиальные модели, преобразованные в кинетические уравнения. Ввиду линейности кинетических зависимостей  $Q=f(\tau)$  в качестве функции отклика приняли  $y = \lg(W)$ .

В области высоких концентраций пероксида водорода (при  $C_n = 0,25 - 2,5$  моль/дм<sup>3</sup>, в диапазоне температур 323 – 293 К, при частоте вращения диска от 1,6 до 10 с<sup>-1</sup>) справедлива модель:

$$y = -7,78 + 0,06 \cdot x_1 - 0,17 \cdot x_2,$$

где

$$x_1 = Lg(C) + 0,1; x_2 = (T^{-1} - 3,25 \cdot 10^{-3}) / 3,17 \cdot 10^{-4}.$$

Переход от десятичного логарифма к натуральному основанию степенной зависимости скорости от температуры приводит к кинетической модели процесса растворения сульфида никеля в пероксиде водорода:

$$W = 9,12 \cdot 10^{-7} \cdot c^{0,1} \cdot e^{-1226/T} \cdot \omega^0 \cdot \tau^0.$$

В изученных условиях скорость растворения не зависит от интенсивности перемешивания и продолжительности взаимодействия.

Наблюдается кинетический режим протекания процесса растворения. Порядок по пероксиду водорода близок к нулевому. Следовательно, наиболее вероятной лимитирующей стадией является гидратация поверхности сульфида, предшествующая его взаимодействию с пероксидом.

Эффективная энергия активации процесса  $E_a$  равна  $10,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Константа скорости  $K$  равна  $1,49 \cdot 10^{-8}$  при  $298 \text{ К}$ .

В области низких концентраций (при  $C_n = 0,002 - 0,02$ , в диапазоне температур  $323 - 293 \text{ К}$ , при частоте вращения диска  $1,6$  и  $10 \text{ с}^{-1}$ ) справедлива модель

$$y = -8,55 + 0,08 \cdot x_1 - 0,19 \cdot x_2,$$

где

$$x_1 = Lg(C) + 2,2; x_2 = (T^{-1} - 3,25 \cdot 10^{-3}) / 3,17 \cdot 10^{-4}.$$

$$W = 8,31 \cdot 10^{-7} \cdot c^{0,1} \cdot e^{-1405/T} \omega^0 \cdot \tau^0.$$

Интенсивность перемешивания и продолжительность процесса также не влияют на скорость перехода никеля в раствор.

Значение эффективной энергии активации  $E_a$  изучаемого процесса составляет  $11,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Константа скорости  $K$  равна  $7,46 \cdot 10^{-9}$  при  $298 \text{ К}$ .

#### Список литературы

1. Каковский И.А., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975. 224 с.
2. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т: пер. с нем. / под ред. Г.Брауэра М.: Мир, 1985. Т. 5, 360 с.
3. Луцик В.И., Соболев А.Е. Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов. / Тверь.: ТГТУ, 2009. 140 с.
4. Каплан Б.Я., Пац Р.Г., Салихджанова Р.М.-Ф. Вольтамперометрия переменного тока. М.: Химия, 1985. 264 с.
5. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983. 144 с.

## KINETICS DISSOLUTION OF NICKEL (II) SULFIDES IN THE HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION

A.I. Pichugina, V.I. Lutsik

Tver State Technical University  
Department of Chemistry

Research of behavior of metals sulfides in the hydrochemical and oxidizing dissolution processes causes theoretical interest and serves as the basis for improvement of technologies of the metals extraction from ores and the development of new.

The research results of synthetic  $\alpha$ -NiS (millerite) dissolution with hydrogen peroxide are presented. The investigation was performed using the rotating disk method and the factor experimental design.

Dependences of specific speed of dissolution of sulfide of nickel ( $W$ , mol/sm<sup>2</sup>s) from concentration of hydrogen peroxide ( $C_n$ , mol/dm<sup>3</sup>), pH, temperatures ( $T$ , K), frequencies of rotation disk ( $\omega$ , c<sup>-1</sup>) and durations of interaction ( $\tau$ , c) are studied. The kinetic models, allowing to calculate specific speed of dissolution of the called sulfide are received at simultaneous change of the transferred parameters. Interaction modes are established, probable limiting stages of interaction are revealed, reasonable assumptions of the mechanism of the studied process are come out, influence of various factors on dissolution kinetics  $\alpha$ -NiS is discussed. The values of apparent activation energy and millerite dissolution rate constant are calculated.

**Keyword:** nickel sulfides, millerite, dissolution rate, reaction orders, activation energy, specific reaction rate, kinetic model.

Об авторах:

ПИЧУГИНА Анна Игоревна – аспирант и ассистент кафедры химии Тверского государственного технического университета, e-mail: pichugina\_anna\_igorevna@bk.ru.

ЛУЦИК Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии Тверского государственного технического университета, e-mail: [vlutsik@list.ru](mailto:vlutsik@list.ru).