

УДК 544.351: 546.742

МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ NiS В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

А.И. Пичугина, М.А. Чаткина, В.И. Луцик

Тверской государственный технический университет

Кафедра химии

Методом вращающегося диска изучена кинетика растворения синтетического сульфида (II) в растворах серной кислоты. Определены зависимости удельной скорости перехода никеля в раствор от важнейших влияющих факторов – концентрации серной кислоты, температуры и частоты вращения диска. Для различных диапазонов их значений построены математические модели процессов растворения. Дана физико-химическая интерпретация полученных моделей.

Ключевые слова: *миллерит, сульфид никеля (II), серная кислота, удельная скорость растворения, полиномиальная модель, эффективная энергия активации.*

В промышленности извлечение никеля из сульфидных и окисленных руд осуществляют с использованием пирометаллургических технологий, что причиняет большой ущерб экосистеме. Для разработки экологически менее опасных гидрометаллургических методов извлечения никеля необходимо исследование процессов гидролитического и окислительного растворения его минералов, в частности сульфида никеля (II) (миллерита). В связи с этим актуальным является исследование кинетики процесса растворения миллерита в кислых средах, а также деталей механизма его взаимодействия с кислотами.

По обсуждаемой проблеме в литературе отсутствуют сведения об удельных скоростях растворения, полученные в условиях равнодоступной поверхности.

В качестве реагента для извлечения никеля выбрана широко применяемая в гидрометаллургии серная кислота.

Полученные нами математические модели исследуемых процессов позволяют рассчитывать величины удельной скорости перехода никеля в раствор в широких интервалах значений влияющих факторов при различных сочетаниях их значений.

1. Материалы и методы исследования

1.1. Синтез сульфида никеля (II)

Синтетический сульфид никеля (II) в основном α - модификации получен в виде черного мелкодисперсного порошка по методике, описанной ранее [1; 2]. NiS осаждали сероводородом (H_2S) из раствора

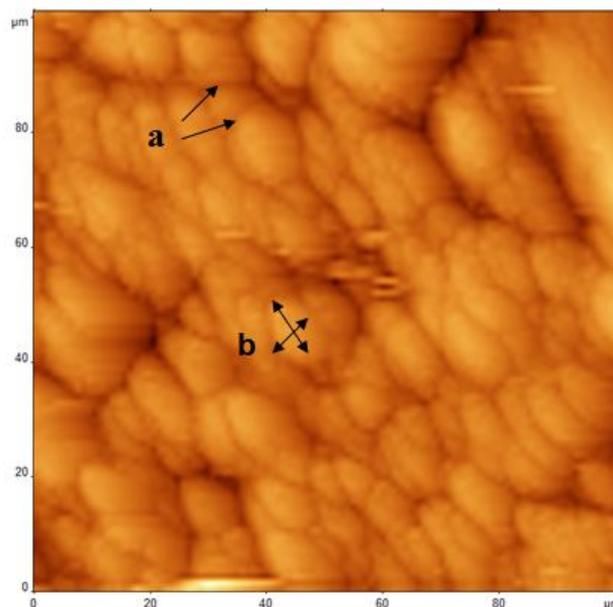
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ в отсутствие кислорода. По результатам рентгенофазового анализа в состав полученного осадка входит миллерит – 86%, полидимит – 8% и аморфный NiS – 6% [3; 4].

1.2. Приготовление компактных образцов сульфида никеля

Используемый в работе метод исследования кинетики растворения требует приготовления исходных образцов в виде компактных дисков.

Сухой порошок сульфида никеля пропитывали феноло-формальдегидной смолой в этаноле в отношении 1: 2 из расчета 0.5 см^3 раствора на 2 г порошка и сушили для удаления этанола. Материал прессовали при давлении 300 МПа в течение 5 минут. Получали диски диаметром 11 мм и высотой 6–8 мм. Для завершения процесса полимеризации связующего вещества диски выдерживали при температуре 110°C в течение одного часа в сушильном шкафу [5].

Приготовленные диски клеивали эпоксидным клеем в цилиндрическую оправку, шлифовали и полировали рабочую поверхность шлифовальной бумагой с размерами абразивных зерен $< 5 \text{ мкм}$. Полимер, склеивающий зерна кристаллов, вел себя как инертное вещество. На подготовленной к опыту по растворению рабочей поверхности диска прослойки полимерного вяжущего материала занимали пренебрежимо малую площадь (рис.1, а) [6]. По результатам сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) средний размер зерен $13 \times 6 \text{ мкм}$ (рис.1, б).



Р и с . 1 . Сканирующая зондовая микроскопия поверхности диска сульфида никеля $100 \times 100 \text{ мкм}$

1.3. Проведение кинетического эксперимента

Наиболее достоверные данные о кинетике процессов растворения получают методом вращающегося диска [5; 6]. Используемая в работе установка позволяет варьировать частоту вращения диска (ω) в пределах $1.6 - 25 \text{ с}^{-1}$, и поддерживать температуру в реакционном сосуде с точностью 0.5 К .

В ходе опыта через равные интервалы времени отбирали пробы раствора и определяли в них концентрацию катионов никеля методом переменного-токовой полярографии на фоне аммиачно-хлоридного буфера.

Удельную скорость растворения оценивали по количеству катионов Ni^{2+} , переходящих в раствор за единицу времени с единицы площади поверхности диска (Q , моль/дм²).

2. Результаты и обсуждение

Во всех опытах величина W не зависела от времени (τ). Изучена зависимость удельной скорости растворения NiS от молярной концентрации эквивалента H_2SO_4 (рис. 2). На ней выделяются три характерные области: от 0.01 до 0.05 моль·экв/дм³ незначительное увеличение скорости ($W \sim C^{0.1}$); 0.05 до 0.50 моль·экв/дм³ – с существенным увеличением скорости ($W \sim C^{0.2}$); $0.50-5.00$ практически без увеличения скорости растворения ($W \sim C^{0.0}$).

На основании анализа зависимости $\text{Log}W - \text{Log}C$ выбраны диапазоны значений влияющих факторов для построения моделей.

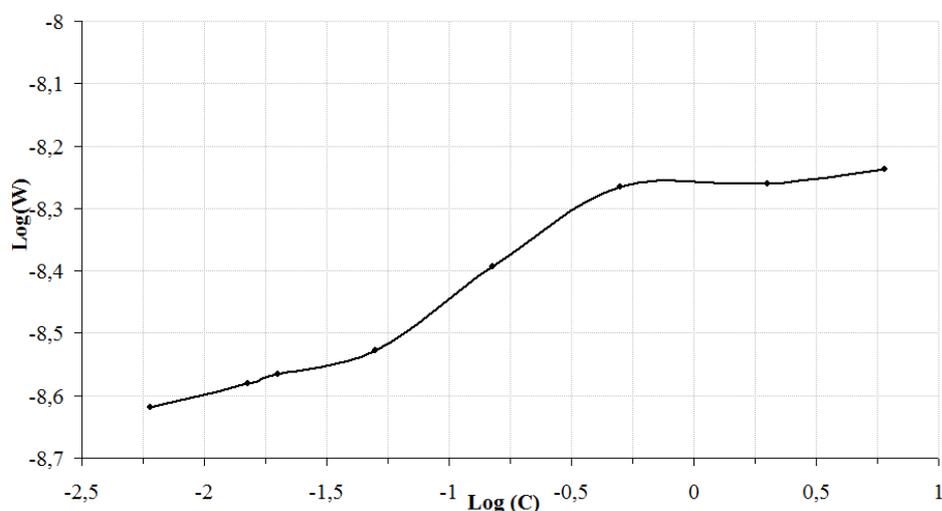


Рис. 2. Логарифмическая зависимость удельной скорости растворения (W , моль·дм⁻²·с⁻¹) от концентрации H_2SO_4 (C , моль·экв·дм⁻³) при $T = 298 \text{ К}$ и $\omega = 10 \text{ с}^{-1}$

Для концентрации серной кислоты $0.006 - 0.050$ моль·экв/дм³ в диапазоне температуры $323-293 \text{ К}$, при частоте вращения диска 1.6 до

10 с^{-1} на основании полного факторного эксперимента 2^3 получена адекватная полиномиальная модель:

$$y = -8.34 - 0.05 \cdot x_1 - 0.27 \cdot x_2 + 0.02 \cdot x_3 \quad (1)$$

где $y = \text{Log}W$ (W , моль \cdot см $^{-2}$);

$$x_1 = \frac{\log C + 1.76}{0.92}; \quad x_2 = \frac{1}{T} - 0.003254; \quad x_3 = \frac{\log \omega + 0.6}{0.79}$$

Статистическая обработка показала, что коэффициент при x_3 можно считать пренебрежимым (доверительный интервал для коэффициентов регрессии $|b_{i(j)}| \geq 0.0325$).

Полиномиальная модель преобразована в уравнение скорости процесса растворения сульфида никеля в серной кислоте:

$$W = 3.42 \cdot 10^{-4} \cdot C^{0.05} \cdot e^{-1972/T} \cdot \omega^0 \quad (2)$$

Согласно ей порядок по H_2SO_4 – 0.05, значение эффективной энергии активации равна 16.4 ± 0.8 кДж/моль, частота вращения диска и продолжительность процесса не влияют на скорость перехода никеля в раствор. Константа скорости, получаемая при $C=1$, принимает значение $4.58 \cdot 10^{-7}$ при 298 К.

Приведенные параметры показывают, что процесс протекает в кинетическом режиме.

Влияние концентрации серной кислоты и температуры на удельную скорость растворения сульфида никеля иллюстрирует рис. 3.

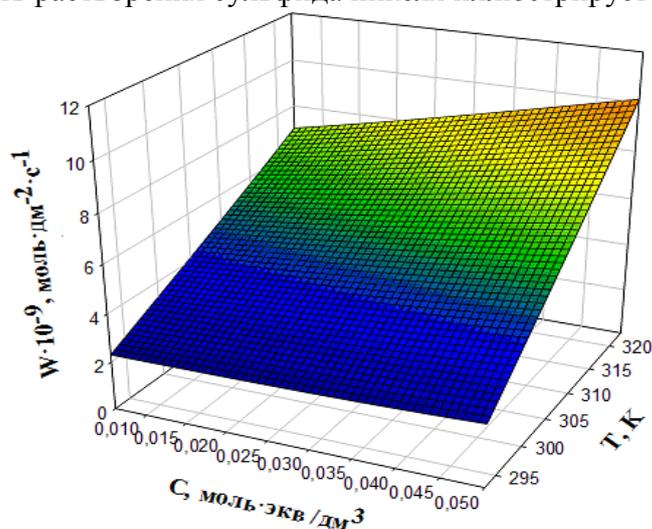


Рис. 3. Зависимость скорости окисления сульфида никеля NiS от концентрации серной кислоты и температуры

Увеличение концентрации кислоты и температуры в выбранном диапазоне их значений приводит к монотонному росту скорости,

максимальное значений которой $W_{\max} = 10.8 \cdot 10^{-9}$ моль·дм⁻²·с⁻¹ при $C=0.05$ и $T=323$.

Для области высоких концентраций серной кислоты при $C = 0.5 - 5.0$ моль·экв/дм³, в диапазоне температуры 323 – 293 К, при частоте вращения диска 1.6 и 10 с⁻¹ справедлива модель:

$$y = -8.003 - 0.021 \cdot x_1 - 0.254 \cdot x_2 + 0.004 \cdot x_3, \quad (3)$$

где, $y = LgW$ (W , моль·см⁻²);

$$x_1 = \log C - 0,1989; \quad x_2 = \frac{\frac{1}{T} - 0.003254}{0.000317}; \quad x_3 = \frac{\log \omega + 0.6}{0.79}.$$

Подстановка выражений для x_1 , x_2 и x_3 приводит к уравнению:

$$y = -5.4 + 0.02 \cdot \text{Log}C - 802 \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

После проверки адекватности полиномиальная модель преобразована в уравнение скорости:

$$W = 3,98 \cdot 10^{-4} \cdot C^{0.02} \cdot e^{-1847/T} \cdot \omega^0. \quad (5)$$

Порядок по H₂SO₄ практически нулевой. Значение эффективной энергии активации E_a составляет $E_a = 15.4 \pm 0.6$ кДж/моль. Константа скорости K равна $8.09 \cdot 10^{-9}$ при 298 К.

Совместное влияние концентрации серной кислоты и температуры на скорость растворения сульфида никеля отражает рис. 4.

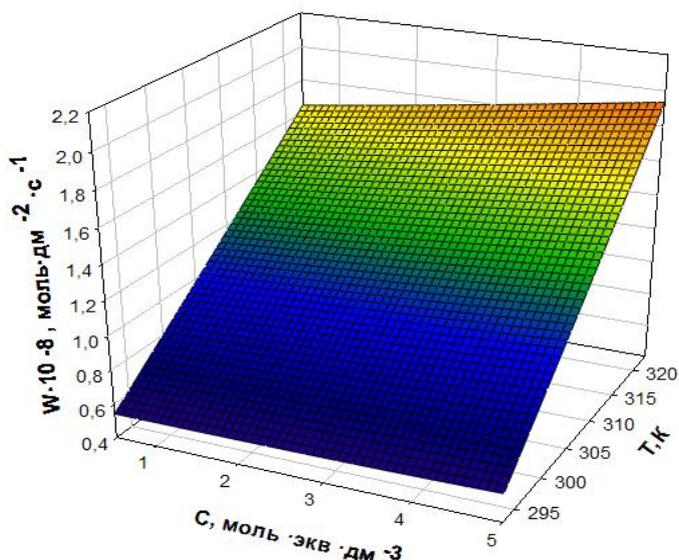


Рис. 4. Зависимость скорости окисления сульфида никеля NiS от концентрации кислоты и температуры T по модели (5)

Изучена зависимость скорости растворения сульфида никеля в диапазоне концентрации серной кислоты от $6 \cdot 10^{-3}$ до 6.0 моль·экв/дм³. При концентрации равной 2 моль·экв /дм³ в диапазоне температуры от

22 до 70⁰С $E_a=15.9\pm 0.6$ кДж/моль. Для области концентрации серной кислоты 0.006–0.050 моль·экв/дм³ константа скорости равна $4.58\cdot 10^{-7}$ при 298 К, $E_a=16.4\pm 0.8$ кДж/моль, $W_{\max}=10.8\cdot 10^{-9}$ моль·дм⁻²·с⁻¹. Процесс протекает в кинетическом режиме. В этих условиях наиболее вероятная лимитирующая стадия – адсорбция ионов Н⁺ на гидратированной поверхности.

При $C = 0.5\text{--}5.0$ моль·экв/дм³, $E_a=15.4\pm 0.6$ кДж/моль, $K=8.09\cdot 10^{-7}$ при 298 К наибольшая величина скорости равна $13.6\cdot 10^{-9}$ моль·дм⁻²·с⁻¹. Эти параметры также указывают на кинетический режим процесса растворения. Наиболее вероятной лимитирующей стадией растворения миллерита в названных условиях является гидролитическое разложение ионами Н⁺ продуктов гидратации поверхности этого сульфида в условиях адсорбционного насыщения.

Полученные кинетические характеристики могут быть использованы для разработки технологических рекомендаций по гидрометаллургическому извлечению никеля водными растворами кислот.

Список литературы

1. Пичугина А.И., Луцик В.И. // Вестник ТГТУ № 20. 2012. С. 130–134.
2. Руководство по неорганическому синтезу /под ред. Г.Брауэра: в 6 томах: пер. с нем. М.: Мир, 1985. Т.5, 360 с.
3. Barthelemy F. [et al.] // J. de Physique. 1976. V. 37, № 10. P. 4–22.
4. Пичугина А.И., Луцик В.И., Епифанова Н.А. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия» 2014. № 2. С. 82–88.
5. Луцик В.И., Соболев А.Е. Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов. Тверь.: ТГТУ, 2009. 140 с.
6. Пичугина А.И., Луцик В.И. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия» 2012. № 14. С. 173–179

THE MODELS OF THE NiS DISSOLUTION PROCESSES IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SULFURIC ACID

A.I. Pichugina, M.A. Chatkina, V.I. Lutsik,

Tver State Technical University
Department of Chemistry

Dissolution kinetics of synthetic nickel sulfide (II) in solutions of sulfuric acid was studied by using rotation disk method. The dependences of nickel (II) ions transfer in the solution on the most important factors: the concentration of sulfuric acid, temperature and frequency of disk rotation were obtained. For various ranges of their values, the mathematical models were constructed and its physico-chemical interpretation was represented.

Keywords: *millerite, nickel sulfides (II), sulphuric acid, specific dissolution rate, polynomial model, activation energy.*

Об авторах:

ПИЧУГИНА Анна Игоревна – старший преподаватель, Тверской государственный технический университет, кафедра химии, e-mail: pichugina_anna_igorevna@bk.ru

ЧАТКИНА Марина Андреевна – магистрант, Тверской государственный технический университет, кафедра химии, e-mail: gricuk_marina@rambler.ru

ЛУЦИК Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, Тверской государственный технический университет, кафедра химии, vlutsik@list.ru