

КИНЕТИКА ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ СУЛЬФИДА НИКЕЛЯ (II) В КИСЛОЙ СРЕДЕ

А.И. Пичугина¹, В.И. Луцик¹, Н.А.Епифанова²

¹ Тверской государственный технический университет
Кафедра химии

² Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарёва
Кафедра аналитической химии

Методом вращающегося диска и полного факторного эксперимента исследована кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфида никеля (II) в кислой среде. Приведены результаты исследования состава и структуры синтетического NiS. Дан сравнительный анализ влияния концентрации кислоты, температуры, частоты вращения диска и продолжительности взаимодействия на удельную скорость перехода никеля в растворы азотной и серной кислот. Установлены режимы взаимодействия, выявлены лимитирующие стадии процесса, рассчитаны кинетические параметры растворения сульфида никеля. Высказаны обоснованные предположения о механизме взаимодействия сульфида никеля (миллерита) с кислотами и пероксидом водорода. Показано, что реакции сульфида с кислотой предшествует стадия гидратации.

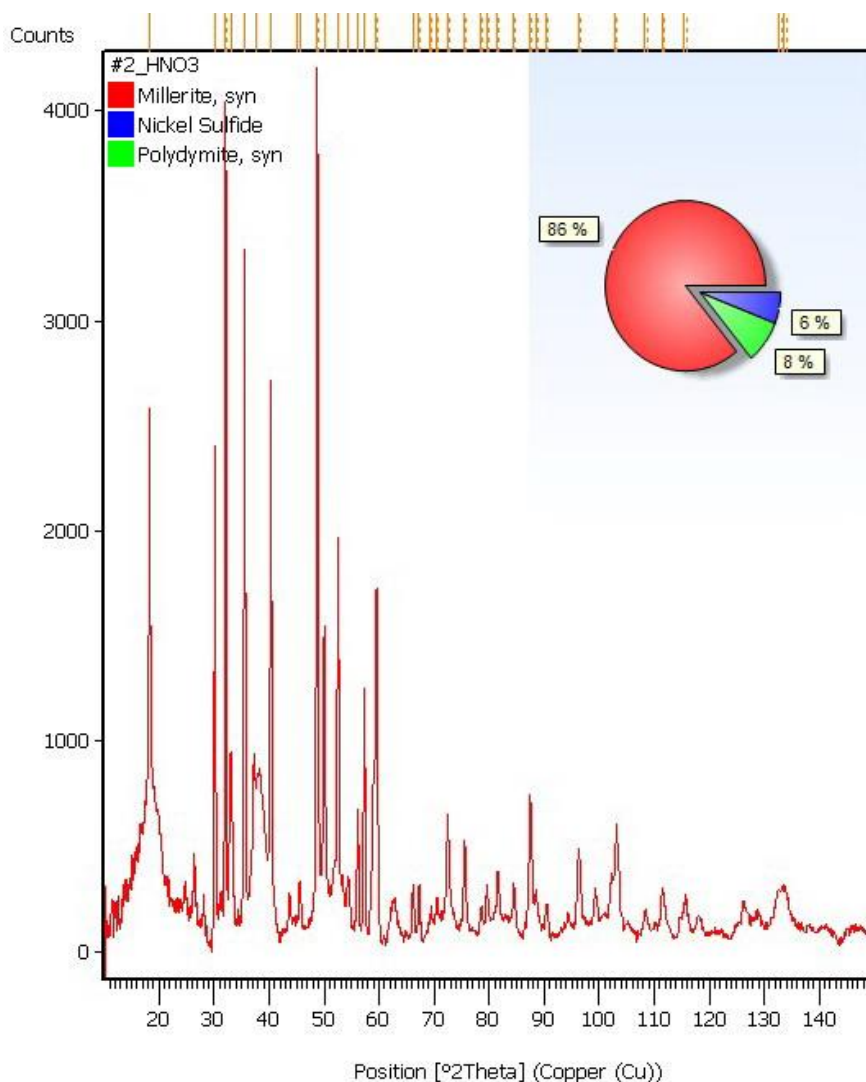
Ключевые слова: *сульфид никеля (II), миллерит, скорость растворения, полиномиальная модель, эффективная энергия активации, механизм реакции.*

Исследование проведено в связи с поиском условий гидрометаллургического извлечения никеля из сульфидного сырья.

Кинетику растворения синтетического сульфида никеля (II) исследовали методом вращающегося диска, требующим изготовления практически беспористых компактных образцов исследуемых твердых фаз [1].

Синтез NiS проведен по методике [2] путём осаждения сероводородом из раствора NiCl₂ в отсутствие кислорода, что обеспечивали продувкой азота [3]. В ходе синтеза наряду с миллеритом (NiS) образуется некоторое количество полидимита состава Ni₃S₄ и аморфный сульфид никеля (II). Классическая методика [2] позволила получить продукт осаждения, содержащий по данным рентгенофазового анализа (РФА) 79% миллерита. Синтез, проведенный без добавления NH₄Cl в раствор NiCl₂ и при нагревании его до 60⁰С, в условиях явного избытка H₂S, привёл к получению осадка с наибольшим выходом миллерита. В этом случае по данным РФА (рис. 1) состав осадка следующий: миллерит - 86%, полидимит - 8%, аморфный NiS - 6%. Этот порошкообразный

материал использован для приготовления компактных образцов, использованных в опытах по исследованию кинетики их растворения.



Р и с . 1 . Дифрактограмма продукта осаждения сульфида никеля (II), содержащего 86% миллерита.

Ранее нами описаны методика получения беспористых образцов сульфида никеля из синтезированного порошкообразного материала, методика кинетических исследований, применяемая установка вращающегося диска и метод получения математических моделей процессов растворения [3; 5].

Растворение сульфидов возможно вследствие их гидролитического взаимодействия с кислотами (без окисления сульфидных ионов в процессе перевода их из твердой фазы в раствор), а также при окислении сульфида под воздействием достаточно сильных окислителей. На-

ми ранее проведено исследование кинетики растворения миллерита в азотной кислоте и кислых растворах пероксида водорода [1; 2].

Для оценки роли процессов окисления в этих взаимодействиях в настоящей работе проведено исследование кинетики растворения миллерита в растворах серной кислоты. На логарифмической зависимости удельной скорости растворения миллерита от концентрации реагента, представленной на рис.2, видно, что в исследованном диапазоне значений концентрации серной кислоты скорость перехода никеля в раствор значительно ниже наблюдаемой в растворах HNO_3 . Отметим, что при молярной концентрации эквивалента H_2SO_4 , не превышающей 2,0 моль·экв/дм³, не проявляются свойства сульфатной серы, как сильного окислителя. В данном случае растворение миллерита протекает по гидrolитическому механизму, в котором основная роль принадлежит протонам.

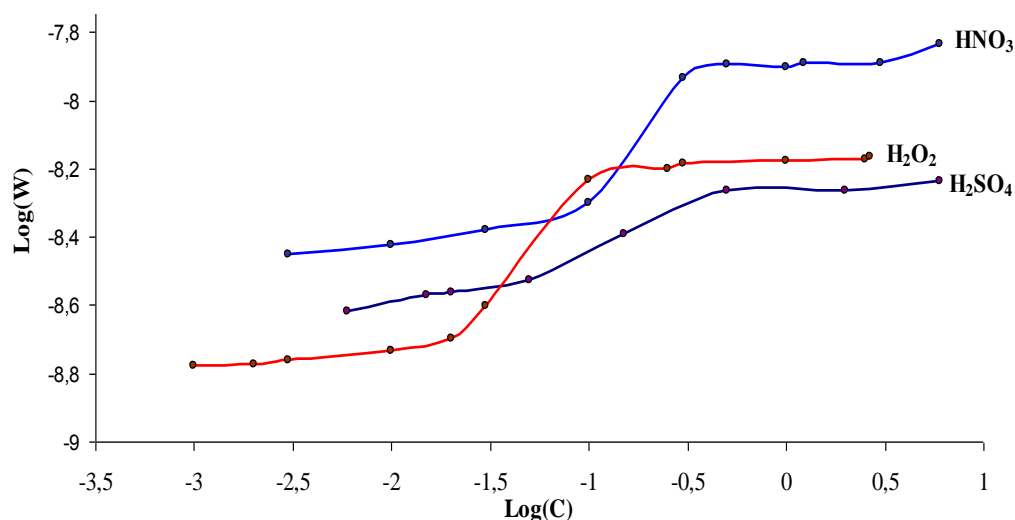


Рис 2. Влияние молярной концентрации эквивалента серной, азотной кислот и пероксида водорода на удельную скорость растворения (W , моль·дм⁻²·с⁻¹) миллерита при 298 К и частоте вращения диска $\omega = 10$ с⁻¹.

Более подробную информацию о процессе растворения NiS в серной кислоте дает модель этого процесса. Для области концентраций серной кислоты C 0,15 – 2,0 моль·экв/дм³ в диапазоне температуры T 323-293 К, при частоте вращения диска ω от 1,6 до 10 с⁻¹, методом, описанным в [1; 5], нами получена адекватная модель:

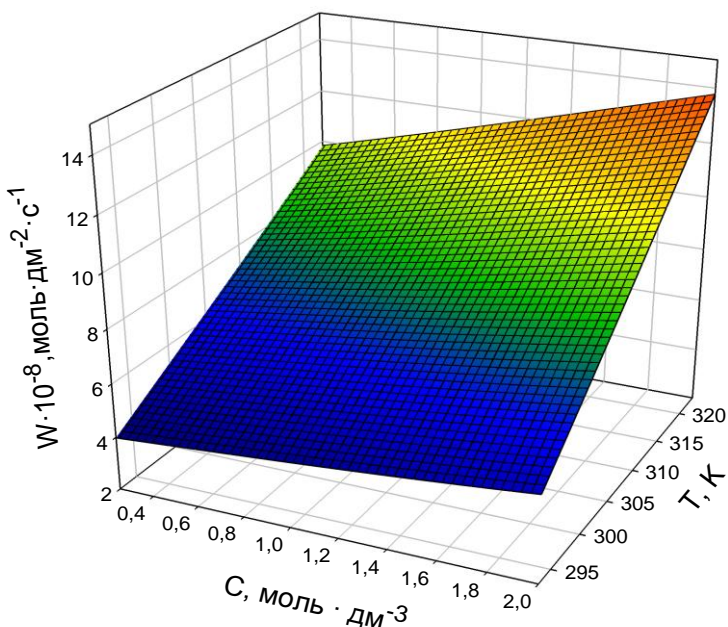
$$W = 7,94 \cdot 10^{-5} \cdot c^{0,06} \cdot e^{-1467/T} \omega^0 \cdot \tau^0,$$

где W - удельная скорость перехода никеля в раствор, моль·дм⁻²·с⁻¹.

Согласно полученной модели, порядок по кислоте близок к нулю. Частота вращения диска и продолжительность процесса не влияют на скорость перехода никеля в раствор. Значение эффективной энергии

активации $E_a = 12,2$ кДж/моль. Характер влияния двух основных параметров на удельную скорость перехода никеля в раствор по этой модели иллюстрирует рис. 3.

Анализ основных кинетических параметров показывает, что в описанных условиях процесс растворения миллерита в серной кислоте протекает в кинетическом режиме.



Р и с . 3 . Зависимость удельной скорости растворения миллерита от концентрации серной кислоты и температуры T

В аналогичных условиях для растворения миллерита в азотной кислоте нами получена адекватная модель [1]:

$$W = 3,3 \cdot 10^{-5} \cdot c^{0,82-218/T} \cdot e^{-583/T} \omega^0 \cdot \tau^0.$$

Порядок по азотной кислоте согласно уравнению зависит от температуры и изменяется от 0,01 при 293 К до 0,14 при 323 К. Значение эффективной энергии активации E_a изучаемого процесса зависит от концентрации азотной кислоты и возрастает по мере ее увеличения от 3,6 кДж·моль⁻¹ при $C = 0,5$ моль/дм³ до 6,8 кДж·моль⁻¹ при $C = 3,0$ моль/дм³. Влияние температуры и концентрации кислоты на удельную скорость перехода никеля в раствор отражает рисунок 4.

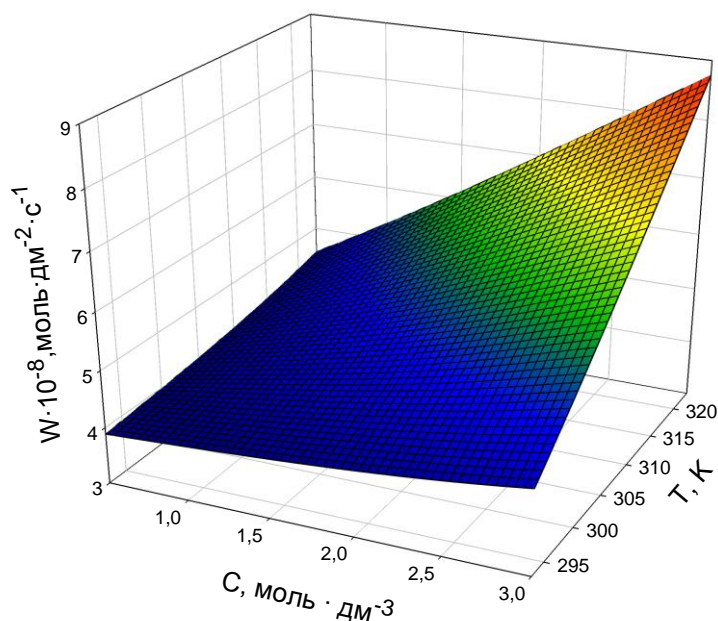
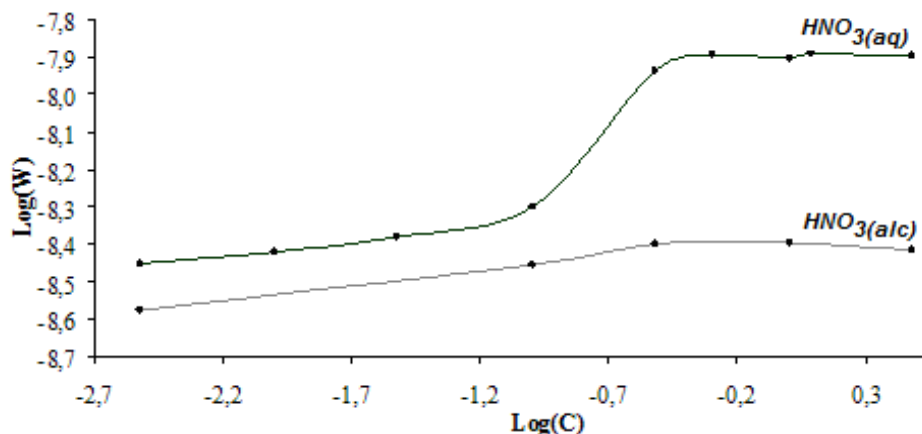


Рис. 4. Зависимость окисления сульфида никеля миллерита от концентрации азотной кислоты и температуры

В окисляющей среде (HNO_3) скорость растворения сульфида никеля в 2,5 раза выше, чем в H_2SO_4 , где реализуется гидролитический механизм взаимодействия.

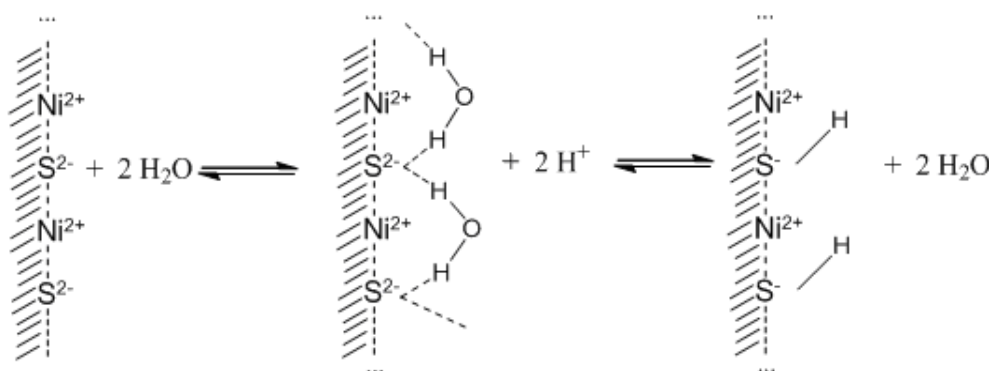
С целью определения роли стадии гидратации в механизме процесса растворения сульфида никеля (миллерита) в азотной кислоте изучена зависимость удельной скорости перехода никеля в раствор W , $\text{моль}/\text{дм}^2\text{с}$ от концентрации кислоты в водном и этанольном растворе (рис.5). Этанольные растворы HNO_3 готовили добавлением расчетного количества концентрированной кислоты к 96%-ному этанолу. Такие растворы содержали некоторое количество воды в соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3 = 1:5$. Например, в этанольном растворе с концентрацией азотной кислоты $0,01 \text{ моль}/\text{дм}^3$ содержалось $0,002 \text{ моль}/\text{дм}^3$ воды. Однако, такого содержания воды было недостаточно для обеспечения гидратации поверхности миллерита.

В области относительно высоких значений концентрации азотной кислоты при $C = 1 \text{ моль}/\text{дм}^3$ скорость растворения в этанольном растворе равна $W = 4,01 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, что в 3 раза ниже, чем в водном растворе, для которого $W = 1,25 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.



Р и с . 5 . Зависимость удельной скорости растворения сульфида никеля от концентрации азотной кислоты в водном (aq) и этанольном (alc) растворе при 298К и частоте вращения диска 10 с⁻¹

Проведенный эксперимент показывает, что необходимой стадией процесса кислотного растворения сульфида никеля (II) является гидратация его поверхности. Последующая стадия гидролитического растворения миллерита в азотной кислоте – протонизация гидратированной поверхности сульфида по схеме:



Образующийся гидросульфид взаимодействует со следующим протоном с образованием сероводорода и переходит в раствор. Такой переход сопровождается также переходом в раствор ионов никеля.

При реализации окислительного механизма растворения в азотной кислоте, образующийся после первой стадии протонизации гидросульфид, вероятно, окисляется нитратом. Такое окисление протекает быстрее и является причиной более высокой скорости растворения сульфида никеля в азотной кислоте.

Полученные модели и выяснение деталей механизма являются физико-химическим обоснованием разработки гидрохимической технологии извлечения никеля из сульфидного сырья.

Список литературы

1. Пичугина А.И., Луцик В.И. // Вестник Тверского государственного технического университета. 2012. 180 (Вып. 20). С. 130–134.
2. Пичугина А.И., Луцик В.И. // Вестник ТвГУ. Серия "Химия", 2012. № 14, С. 173–179
3. Руководство по неорганическому синтезу /под ред. Г.Брауэра в 6 томах, Т.5, перевод с нем. М.: Мир, 1985. 360 с.
4. Ngothai Y., Wang H., Pring A. // Hydrometallurgy. 2007. V. 249. P. 211–219.
5. Луцик В.И., Соболев А.Е. Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов. Тверь.: ТГТУ, 2009. 140 с.

THE KINETICS OF HYDROLYTIC AND OXIDATIVE DISSOLUTION OF NICKEL (II) SULPHIDE IN AN ACIDIC MEDIUM

A.I. Pichugina¹, V.I. Lutsik¹, N.A. Epifanova²

¹ The Tver State Technical University, Tver

Department of Chemistry

² N. P. Ogarev's Mordovian State University, Saransk

Department of Analytical Chemistry

The kinetics of hydrolytic and oxidative dissolution of nickel(II) sulfide in an acidic medium was studied using the rotating disc method and factor experimental design. The results of the investigation of the composition and the structure of synthetic NiS are presented. The comparative analysis of the influences of acid's concentration, temperature, disc rotation frequency as well as the durations of measurements on the specific rate of nickel dissolution in the media of nitric acid and sulfuric acid is carried out. The modes of interaction were determined, the limiting stages of dissolution were identified, and the kinetic parameters of nickel sulfide dissolution were calculated. The mechanisms of the interaction of nickel sulfide with acids and hydrogen peroxide are proposed. It is shown that the reaction of sulfide with an acid is preceded by a hydration stage.

Keywords: *Nickel sulfides (II), millerite, dissolution rate, reaction orders, polynomial model, apparent activation energy, reaction mechanism.*

Об авторах:

ПИЧУГИНА Анна Игоревна – старший преподаватель кафедры химии Тверского государственного технического университета, e-mail: pichugina_anna_igorevna@bk.ru

ЛУЦИК Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор кафедры химии Тверского государственного технического университета, e-mail: vlutsik@list.ru

ЕПИФАНОВА Наталья Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Мордовского государственного университета им. Н.П.Огарёва, e-mail: epifanovana@mail.ru

