

УДК 539.2:544.43

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ
МИЛЛЕРИТА В ПЕРОКСИДЕ ВОДОРОДА**

**MATHEMATICAL MODELING OF OXIDATIVE DISSOLUTION
OF MILLERITE IN HYDROGEN PEROXIDE**

©*Пичугина А. И.*

канд. хим. наук

Тверской государственной технической университет

г. Тверь, Россия, idpo-chem-pichugina@bk.ru

©*Pichugina A.*

Ph.D., Tver State Technical University

Tver, Russia, idpo-chem-pichugina@bk.ru

Аннотация. В работе представлены результаты математического моделирования окислительного растворения миллерита в растворах пероксида водорода. Методом вращающегося диска получены значения удельных скоростей и преобразованы в полиномиальные модели скоростей взаимодействия синтезированного миллерита в растворах пероксида водорода разных концентраций. По полученной из полинома математической модели рассчитаны основные кинетические характеристики, установлены предполагаемые механизмы, выявлены лимитирующие стадии процесса окислительного растворения.

Abstract. The paper presents the results of mathematical modeling of oxidative dissolution of millerite in solutions of hydrogen peroxide. The method of rotating disk obtained values for the specific speed and transformed in polynomial velocity model of the interaction of the synthesized millerite in hydrogen peroxide solutions of different concentrations. According to information received from polynomial mathematical model calculated the main kinetic characteristics, establishes possible mechanisms, identified the limiting stage of the process of oxidative dissolution.

Ключевые слова: миллерит, сульфид никеля, окислительное растворение, адсорбция, энергия активации, полиномиальная модель, порядок реакции.

Keywords: millerite, Nickel sulphide, oxidative dissolution, adsorption, activation energy, polynomial model, reaction order.

Получение математических моделей исследуемых процессов, позволяющих рассчитать величину скорости растворения при различных сочетаниях концентрации реагентов, температуры, интенсивности перемешивания и продолжительности взаимодействия необходимы для создания экономически выгодных современных технологий выщелачивания металлов из сульфидных руд.

В качестве объекта исследования взят синтезированный сульфид никеля (II) [1], который по результатам рентгенофазового анализа полностью соответствует природному минералу миллериту [2]. В качестве реагента взят пероксид водорода, часто применяющийся в металлургии травления и полирования; в горнодобывающей промышленности при добыче

кобальта и золота; в нефтедобывающей промышленности для повышения извлечения нефти из скважины [3]. Кроме того, пероксид водорода представляет собой промежуточный продукт окислительных процессов, протекающих с участием растворенного кислорода.

Проведены опыты по изучению зависимости скорости перехода никеля с поверхности NiS в раствор пероксида водорода от продолжительности растворения, pH раствора, интенсивности перемешивания.

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 ($2 \leq \text{pH} \leq 3$), т. к. при $\text{pH}=6,5$ пероксид теряет свою устойчивость [4].

По ранее изученной зависимости скорости растворения сульфида никеля от концентрации пероксида водорода [5] выбраны области построения математических моделей исследуемого процесса.

Условия и результаты опытов в области концентраций пероксида водорода при $C = 0,25-2,5$ моль·эquiv /дм³, в диапазоне температуры 293–323К, при частоте вращения диска 1,6 и 10 с⁻¹ получены значения скорости окислительного растворения миллерита (Таблица 1) и использованы для расчета полиномиальной модели в соответствии с планом полного факторного эксперимента (ПФЭ) 2³ (Таблица 2).

Таблица 1.

УСЛОВИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ,
 ВЫПОЛНЕННЫХ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛИ при $C(\text{H}_2\text{O}_2) > 0.25$ моль·эquiv /дм³

<i>и</i>	<i>C</i> , моль·эquiv/дм ³	<i>T</i> , К	ω , с ⁻¹	$W \cdot 10^9$, моль·дм ⁻² ·с ⁻¹	$-\lg(W)$
1	0,25	323	10	7,49	8,125
2	0,25	323	1,6	5,41	8,267
3	0,25	293	10	3,24	8,489
4	0,25	293	1,6	2,50	8,602
5	2,5	323	10	11,4	7,943
6	2,5	323	1,6	10,1	7,995
7	2,5	293	10	4,09	8,388
8	2,5	293	1,6	4,00	8,398

Таблица 2.

МАТРИЦА ПЛАНИРОВАНИЯ ПФЭ 2³, А ТАКЖЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА
 И РАСЧЕТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ФУНКЦИИ ОТКЛИКА ПО ПОЛИНОМИАЛЬНОЙ МОДЕЛИ

<i>и</i>	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y_u (практ)	y' (мод)
1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-8,125	-8,178
2	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-8,267	-8,177
3	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-8,489	-8,564
4	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-8,602	-8,564
5	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-7,943	-7,987
6	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-7,995	-7,987
7	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-8,388	-8,374
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-8,398	-8,374

По 4 опытам в центре плана рассчитана дисперсия воспроизводимости $S^2_{\text{воспр}}=0,00067$ ей соответствует доверительный интервал для коэффициентов полиномиальной модели равный $\left| b_{i(j)} \right| \geq 0,05$. Значения коэффициентов регрессии приведены в Таблице 3.

Таблица 3.

РАСЧЕТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОЛИНОМИАЛЬНОЙ МОДЕЛИ

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
-8,2760	0,0949	-0,1934	0,0396	-0,0187	-0,0239	-0,0090	-0,0017

Видно, что доверительный интервал превышают только коэффициенты b_0 , b_1 и b_2 . Остальные признаны незначимыми.

С учетом значимых коэффициентов полиномиальная модель имеет вид:

$$y = -8.55 + 0.08 \cdot x_1 - 0.19 \cdot x_2 \quad (1)$$

где $x_1 = Lg(C) + 0.1$; $x_2 = (T^{-1} - 3.25 \cdot 10^{-3}) / 3.17 \cdot 10^{-4}$.

Для полиномиальной модели (1) дисперсия адекватности составляет $S_{\text{ад}} = 0,0034$. Расчетное значение критерия Фишера $F_{\text{расч}} = 4,16 < F_{\text{табл}} = 9,01$, поэтому, модель признана адекватной.

Полиномиальная модель преобразована в уравнение скорости:

$$W = 8.31 \cdot 10^{-7} \cdot c^{0.1} \cdot e^{-1405/T} \omega^0 \quad (2)$$

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 нулю. Наиболее вероятной лимитирующей стадией является гидратация поверхности сульфида, предшествующая его взаимодействию с пероксидом водорода.

Значение эффективной энергии активации E_a изучаемого процесса составляет $11,7 \pm 0,2$ кДж·моль⁻¹. Константа скорости K равна $7,46 \cdot 10^{-9}$ моль^{0.9}·дм^{-1.7}·с⁻¹ при 298 К.

По модели (2) построен трехмерный график отражающий совместное влияние концентрации пероксида водорода и температуры на скорость растворения миллерита в пероксиде водорода (Рисунок).

Увеличение концентрации и температуры приводит к монотонному росту скорости. В результате чего для области высоких концентраций наибольшая величина скорости ($13,6 \cdot 10^{-9}$ моль·дм⁻²·с⁻¹) достигается при максимальных значениях концентрации и температуры (при $C = 2,5$ моль·экв/дм³ и $T=323$ К). Степень влияния факторов в рассмотренных областях высокой и малой концентрации пероксида водорода на величину скорости W растворения сульфида никеля убывает от концентрации к температуре.

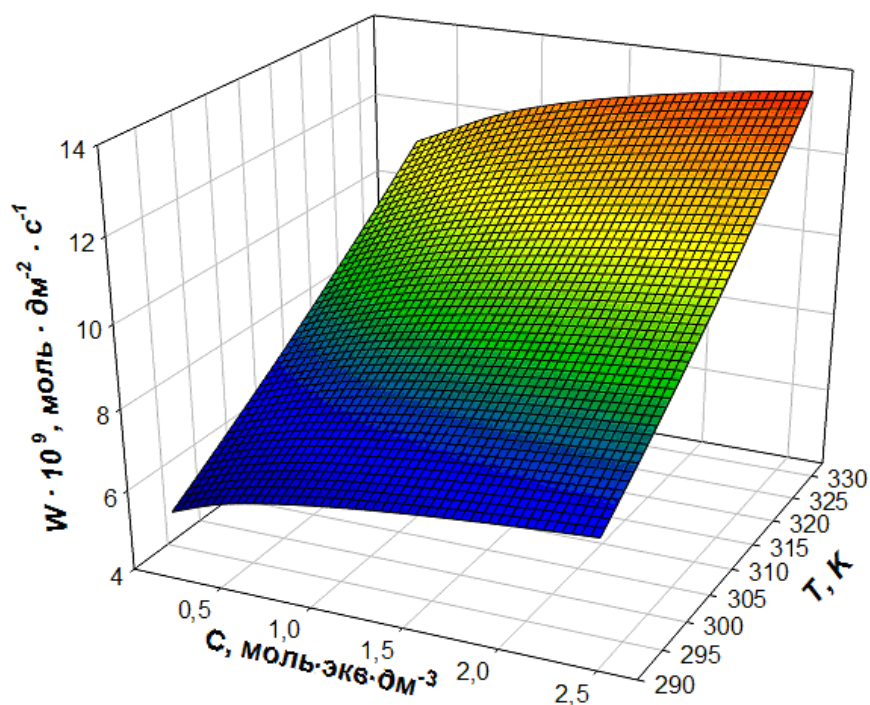
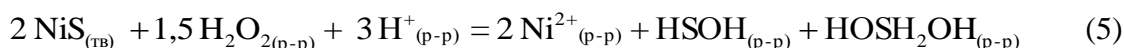


Рисунок. Зависимость окисления сульфида никеля NiS от концентрации пероксида водорода при $C = 0,25\text{--}2,5$ моль · экв/дм³ и температуры T

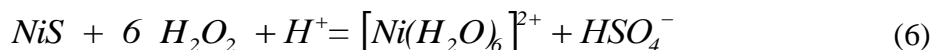
Механизм взаимодействия сульфида никеля в сильноокислой среде с учетом стадии протонизации поверхности, показанной в уравнениях (3) и (4) выглядит следующим образом:



Суммарный процесс:



Уравнение процесса окисления сульфида никеля в сильноокислой среде ($\text{pH} < 3$) имеет вид:



Предложенный механизм взаимодействия сульфида никеля с пероксидом водорода соответствуют наблюдаемым кинетическим закономерностям с лимитирующей стадией адсорбции гидроксилгидроксония на поверхности сульфида.

Установленные режимы взаимодействия и детали механизма процесса растворения соответствуют наблюдаемым кинетическим закономерностям.

Полученные математические модели исследуемых процессов, позволяют рассчитать величину удельной скорости растворения при различных сочетаниях концентрации

реагентов, температуры, интенсивности перемешивания и продолжительности взаимодействия, которые необходимы для создания экономически выгодных современных технологий выщелачивания металлов из сульфидных руд.

Список литературы:

1. Руководство по неорганическому синтезу. В 6 т., пер. с нем. / под ред. Г. Брауэра. Т. 5. М.: Мир, 1985. 360 с.
2. Пичугина А. И., Луцик В. И. Кинетика растворения сульфида никеля (II) в растворах пероксида водорода // Вестник Тверского государственного университета. 2012. №14. С. 173-179.
3. Перекись водорода и перекисные соединения / под ред. М. Е. Позина. Л.; М.: Госхимиздат, 1951. 476 с.
4. Луцик В. И., Соболев А. Е. Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов. Тверь.: ТГТУ, 2009. 140 с.
5. Пичугина А. И., Луцик В. И., Епифанова Н. А. Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфида никеля (II) в кислой среде // Вестник Тверского государственного университета. 2014. №2. С. 82-88.

References:

1. Brauer, G. (ed.). (1985). Guide to inorganic synthesis. In 6 v., trans. from German. V. 5, Moscow, Mir, 360. (in Russian)
2. Pichugina, A. I., Lutsik, V. I. (2012). Kinetics of Dissolution of Nickel Sulphide (II) in Hydrogen Peroxide Solutions. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta*, (14), 173-179. (in Russian).
3. Pozin, M. E. (ed.). (1951). Hydrogen Peroxide and Peroxide Compounds. Leningrad, Moscow, Goskhimizdat, 476. (in Russian)
4. Lutsik, V. I., & Sobolev, A. E. (2009). Kinetics of hydrolytic and oxidative dissolution of metal sulphides. Tver, TSTU, 140. (in Russian)
5. Pichugina, A. I., Lutsik, V. I., & Epifanova, N. A. (2014). Kinetics of hydrolytic and oxidative dissolution of nickel sulphide (II) in acid medium. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta*, (2), 82-88. (in Russian)

*Работа поступила
в редакцию 23.11.2017 г.*

*Принята к публикации
28.11.2017 г.*

Ссылка для цитирования:

Пичугина А. И. Математическое моделирование окислительного растворения миллерита в перексиде водорода // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2017. №12 (25). С. 57-61. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/pichugina> (дата обращения 15.12.2017).

Cite as (APA):

Pichugina, A. (2017). Mathematical modeling of oxidative dissolution of millerite in hydrogen peroxide. *Bulletin of Science and Practice*, (12), 57-61