

УДК 539.2:544.43

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ
СУЛЬФИДА НИКЕЛЯ В РАЗБАВЛЕННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

**INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF HYDROLYTIC DISSOLUTION
OF NICKEL SULFIDE IN DILUTE SULFURIC ACID**

©*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

©*Луцук В. И.*

д-р хим. наук

Тверской государственной технической университет

г. Тверь, Россия, vlutsik@list.ru

©*Lutsik V.*

Dr. habil., Tver State Technical University

Tver, Russia, vlutsik@list.ru

Аннотация. В работе представлены результаты исследования механизмов гидролитического растворения сульфида никеля в разбавленных растворах серной кислоты. По полученной математической модели растворения сульфида установлены режимы взаимодействия, определены детали механизма изученных процессов. Предложены соответствующие наблюдаемым кинетическим зависимостям обоснованные схемы взаимодействия. Получены рентгенофотоэлектронные спектры и СЗМ — сканы поверхности сульфида никеля. Выявленный механизм является гидролитическим. Процесс не сопровождается окислением сульфидной серы. Лимитирующей стадией гидролитического процесса растворения выступает адсорбция ионов гидроксония, и процесс протекает в условиях адсорбционного насыщения.

Abstract. The paper presents the results a study of the hydrolytic mechanism of dissolution of Nickel sulfide in dilute solutions of sulfuric acid. According to the obtained mathematical model of sulfide dissolution are established modes of interaction, determined by the details of the mechanism of the studied processes. Proposed relevant observable kinetic dependences reasonable schemes of interaction. Received rentgenospektralny spectra and STM images of the surface of Nickel sulfide. A mechanism is hydrolytic. The process is not accompanied by oxidation of sulfide sulfur. The limiting stage of hydrolytic dissolution process acts as the adsorption of hydronium ions, and the process proceeds under conditions of adsorption saturation.

Ключевые слова: сульфид никеля, гидролитическое растворение, адсорбция, катион гидроксония, порядок реакции.

Keywords: nickel sulfides, hydrolytic dissolution, adsorption, cation hydronium, reaction orders.

Для разработки гидрохимических методов извлечения никеля, необходимо исследование процессов растворения его минералов, в частности сульфида никеля (II) в кислых средах. В связи с этим актуальным является поиск реагентов и определение кинетических параметров процессов растворения NiS, а так же деталей механизма его взаимодействия с реагентами.

Исследуемые в работе модельные образцы сульфида никеля были получены методом осаждения из раствора для α -NiS [1]. При получении математической модели процесса растворения в разбавленной серной кислоте использован метод вращающегося диска, который позволяет получать наиболее корректные кинетические данные.

В качестве реагента выбрана серная кислота, как самый распространенный растворитель в гидрометаллургии большинства металлов, прежде всего из-за относительной дешевизны и простоты регенерации в ходе процесса выщелачивания.

Для исследования поверхности образцов сульфида применены методы рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФС) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

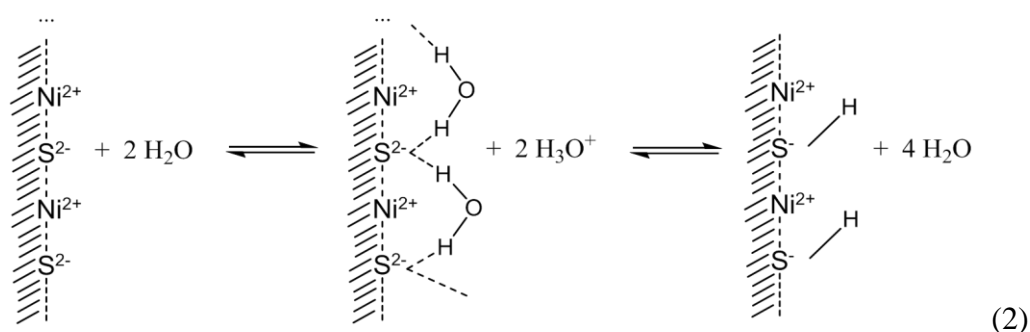
Проведенное ранее исследование кинетики растворения сульфида никеля (II) в разбавленной серной кислоте [2–4] показало, что в диапазоне концентраций от 0,006 до 0,05 моль·экв/дм³ и в интервале температуры 293–323 К, при частоте вращения диска 1,6 и 10 с⁻¹ уравнение скорости процесса растворения имеет вид:

$$W = 3.42 \cdot 10^{-6} \cdot C^{0.05} \cdot e^{-1972/T} \cdot \omega^0 \quad (1)$$

Проведена проверка гипотезы об адекватности модели по критерию Фишера. Математическая модель признана адекватно представляющей процесс растворения сульфида.

Порядок по кислоте близок к нулю, частота вращения диска не оказывает влияния на скорость процесса. Константа скорости растворения K_{298} равна $4,58 \cdot 10^{-9}$ моль·дм^{-1.9}·с⁻¹. Эмпирическое значение энергии активации E_a составляет $16,4 \pm 0,8$ кДж/моль. Анализ основных кинетических параметров показывает, что процесс протекает в кинетическом режиме.

Предполагаемый механизм взаимодействия сульфида никеля (II) с растворами серной кислоты включает стадии гидратации и последующей протонизации гидратированной поверхности, что отражает следующая схема:

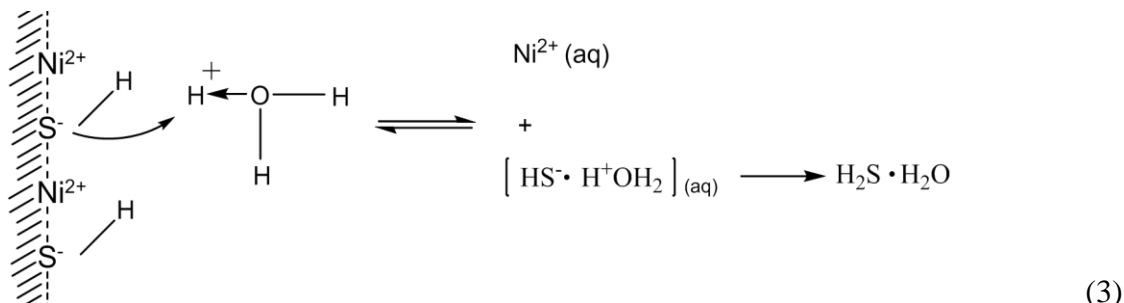


Для оценки роли гидратации поверхности NiS в процессе его растворения проведены опыты по определению скорости перехода никеля в этанольный и водный растворы кислоты. Исследование показало, что при недостатке воды скорость растворения сульфида резко снижается. Следовательно, гидратация поверхности сульфида является необходимой стадией

его растворения в кислоте.

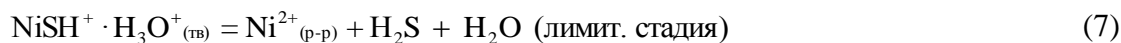
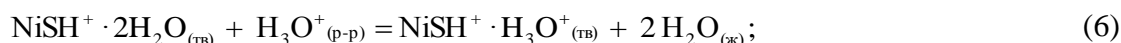
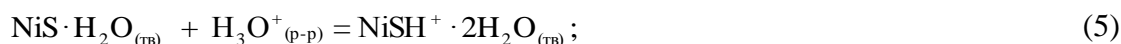
Дальнейшей стадией процесса растворения является гидролитическое взаимодействие протонированной поверхности с ионами гидроксония, с последующим образованием неустойчивых соединений, разлагающихся на сероводород (H_2S) и H_2O .

Стадия гидролитического разложения продуктов гидратации поверхности имеет вид:



Это стадия, включает адсорбцию H_3O^+ на протонированной поверхности сульфида. Нулевой порядок по серной кислоте показывает, что наиболее медленной стадией выступает адсорбция ионов гидроксония и процесс протекает в условиях адсорбционного насыщения.

Обсуждаемый механизм взаимодействия миллерита с серной кислотой, можно представить в виде последовательности превращений:



Суммарно:



Уравнения (4–8) показаны в упрощенном варианте. Реально никель переходит в раствор в виде гексааквакомплекса:



Рассчитанное значение изменения энергии Гиббса суммарного процесса (уравнение (8)) имеет отрицательное значение $\Delta G^0_{298} = -208,6 \text{ кДж}$, что говорит о термодинамической возможности протекания этого взаимодействия по предложенному механизму.

Обсуждаемый механизм растворения миллерита является гидролитическим. В нем основная роль принадлежит протонам. Такой процесс не сопровождается окислением сульфидной серы. Это подтверждено результатами исследования методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФС).

На Рисунке 1 представлен обзорный РФЭ-спектр, анализ которого показывает, что на поверхности присутствуют пики элементов S, C, O и Ni. Разложение полученных спектров по линиям энергии связи серы, позволило наблюдать три характерных валентных состояния этого элемента.

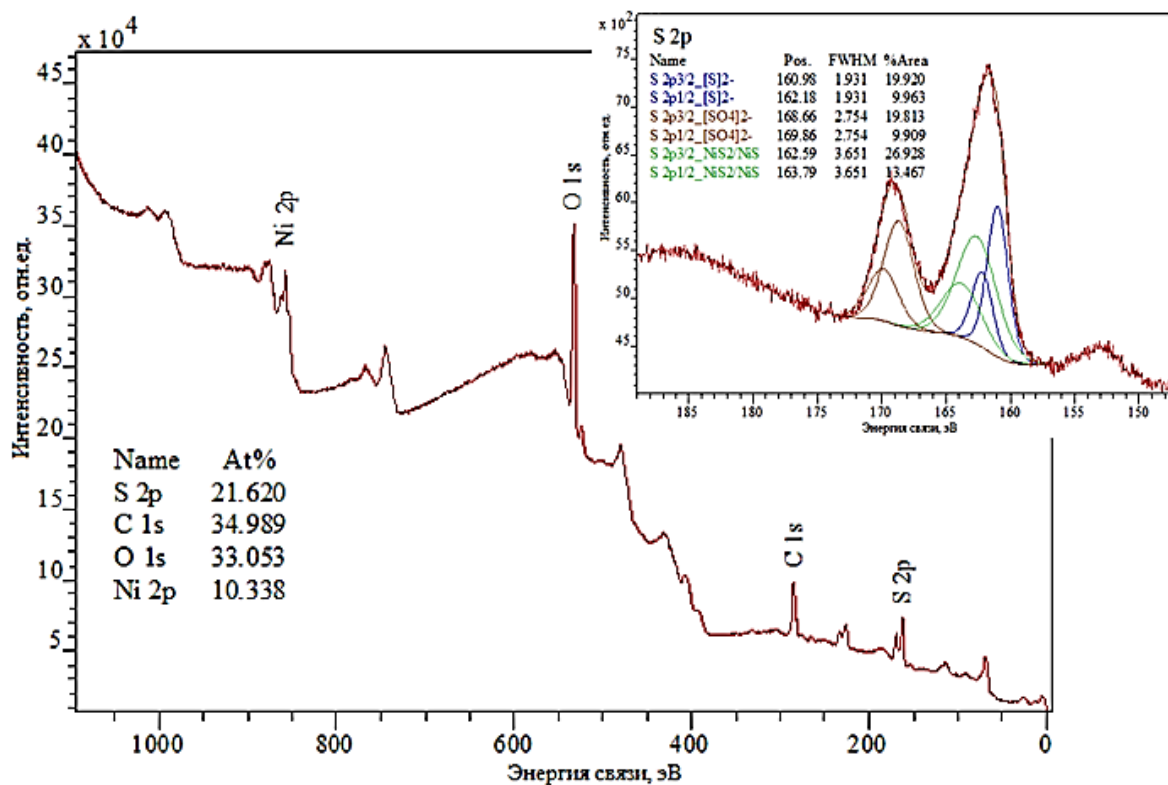


Рисунок 1. Рентгенофотоэлектронный спектр поверхности NiS никеля после контакта с H_2SO_4 ($C_n=1$ моль/дм³, 298 К, $\tau = 30$ мин)

Энергия связи S2p–состояний в пределах 162,5–164,0 эВ соответствует состоянию серы в соединениях миллерита и 160,8–162,2 эВ характерное для S^{2-} из α -NiS. Сульфат–ионы (168,6–169,9 эВ) зарегистрированы в образце только после взаимодействия с серной кислотой. Отношение сульфидной серы и сульфатной равно 3, что говорит о адсорбции SO_4^{2-} из электролита. В спектре отсутствуют линии серы элементной и окси–анионов.

Кислород в составе исследуемой фазы входит в состав иона сульфата при 532,3 эВ, а также энергии связи линии кислорода O при 531,93 эВ, представленный хемосорбированной водой, оксидом углерода и углеводородными загрязнениями.

Растворение NiS сопровождается изменением поверхностной структуры. Для ее изучения поверхность образца синтезированного сульфида никеля исследован методом сканирующей зондовой микроскопией (СЗМ — полуконтактной атомно–силовой микроскопии).

Сканы поверхности и значения средней шероховатости до контакта с серной кислотой и после взаимодействия с ней представлены на Рисунке 2. Средний размер зерен составляет $13 \times 6 \mu m$ во всех образцах.

Из Рисунка 2 б) видно, что после растворения сульфида никеля в серной кислоте, наблюдается снижение четкости границ зерен в образце, связанное, вероятно, с диффузией на поверхность конечных продуктов взаимодействия. При разрешении снимка $90 \times 90 \mu m$ и при продольном разрезе, средняя шероховатость поверхности увеличивается в 4,8 раз и принимает значение 229,1 nm при исходной — 47,89 nm.

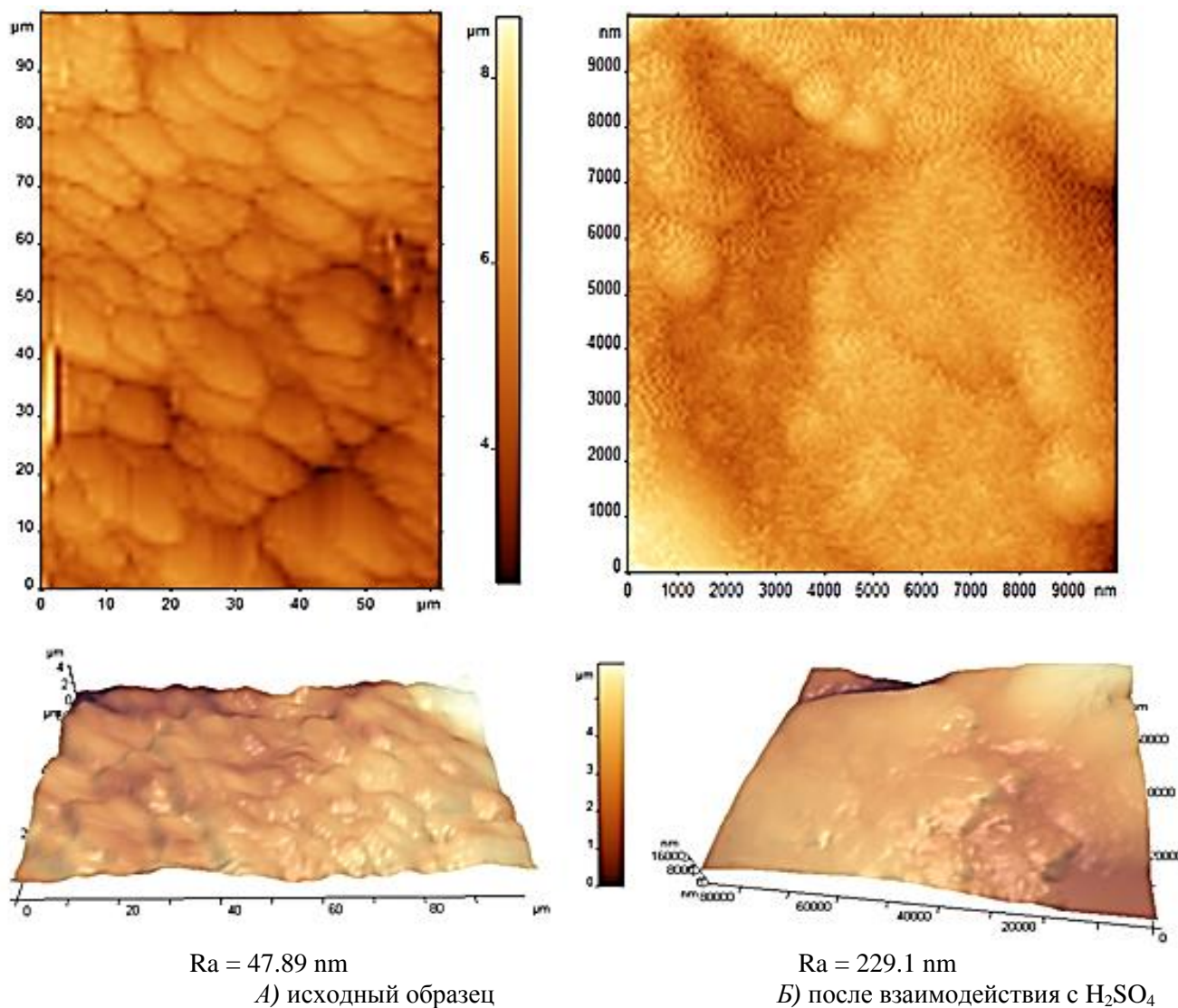


Рисунок 2. Поверхность образца сульфида никеля

Взаимодействию сульфида никеля (II) с кислотами предшествуют быстрая гидратация поверхности сульфида и ее протонизация.

Растворение NiS в разбавленных растворах серной кислоты протекает в кинетическом режиме по гидролитическому механизму. Лимитирующей стадией процесса является адсорбция H_3O^+ на гидратированной и протонированной поверхности сульфида.

Установлены режимы взаимодействия, выявлены детали механизма изученных процессов. Предложенные соответствующие наблюдаемым кинетическим зависимостям обоснованные схемы взаимодействия могут быть использованы для разработки перспективных технологий гидрохимического извлечения никеля из сульфидного сырья в растворах серной кислоты.

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., Чаткина М. А., Луцик В. И. Модели процессов растворения NiS в водных растворах серной кислоты // Вестник Тверского государственного университета. 2015. №2. С. 61-67.
3. 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.
4. Пичугина А. И., Луцик В. И. Исследование кинетики растворения миллерита в условиях равнодоступной поверхности // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. №6. С. 55-57.

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., Chatkina, M. A., & Lutsik, V. I. (2015). Models of dissolution processes of NiS in aqueous solutions of sulfuric acid. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta*, (2), 61-67. (in Russian)
3. 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)
4. Pichugina, A. I., & Lutsik, V. I. (2015). Study of the kinetics of the dissolution of millerite under conditions of an equally accessible surface. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik Povolzhiya*, 6, 55-57. (in Russian)

*Работа поступила
в редакцию 23.11.2017 г.*

*Принята к публикации
28.11.2017 г.*

Ссылка для цитирования:

Пичугина А. И., Луцик В. И. Исследование механизма гидролитического растворения сульфида никеля в разбавленной серной кислоте // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2017. №12 (25). С. 84-89. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/pichugina-lutsik> (дата обращения 15.12.2017).

Cite as (APA):

Pichugina, A., & Lutsik, V. (2017). Investigation of the mechanism of hydrolytic dissolution of nickel sulfide in dilute sulfuric acid. *Bulletin of Science and Practice*, (12), 84-89