

УДК 539.2:544.43

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ МИЛЛЕРИТА И ХИЗЛЕВУДИТА В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ**KINETICS OF MILLERITE AND HEAZLEWOODITE DISSOLUTION IN SOLUTIONS OF NITRIC 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*©**Горцевич С. Л.***канд. хим. наук, Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, svetagor_70@mail.ru*©**Gortsevich S.***Ph.D., Tver State Technical University
Tver, Russia, svetagor_70@mail.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 кинетики гидролитического и окислительного растворения сульфидов никеля в азотной кислоте. Изучены зависимости удельной скорости растворения сульфидов никеля (W , моль/см²с) от концентрации кислоты (C_n , моль/дм³), pH среды, температуры (T , К), частоты вращения диска (ω , с⁻¹) и продолжительности взаимодействия (τ , с). Рассмотрены механизмы растворения миллерита и хизлевудита. Рассчитаны значения эффективной энергии активации и константы скорости растворения сульфидов. Установлены режимы взаимодействия, выявлены вероятные лимитирующие стадии процесса растворения.

Abstract. The paper presents the results of a study of the kinetics of hydrolytic and oxidative dissolution of Nickel sulfides in nitric acid. Dependences of specific speed of dissolution of copper cations (W , mol/sm²s) from concentration of hydrogen peroxide (C_n , mol/dm³), pH, temperatures (T , K), frequencies of rotation disk (ω , с⁻¹) and durations of interaction (τ , с) are studied. The mechanisms of the interaction of millerite and heazlewoodite. The values of apparent activation energy and sulfides dissolution rate constant are calculated. Interaction modes are established, probable limiting stages of dissolution processes.

Ключевые слова: миллерит, хизлевудит, сульфиды никеля, скорость растворения, полиномиальная модель, порядок реакции.

Keywords: millerite, heazlewoodite, Nickel sulfides, dissolution rate, polynomial model, reaction orders.

Для разработки и усовершенствования гидromеталлургических технологий по извлечению никеля из сульфидного сырья необходимо всестороннее изучение кинетики процессов растворения и механизмов их взаимодействия в различных средах.

При изучении особенностей механизма окислительного растворения в качестве объектов исследования взяли синтезированный миллерит и хизлевудит, как наиболее богатых никелем минералов.

Впервые в условиях равнодоступной поверхности вращающегося диска изучены зависимости удельных скоростей процессов растворения сульфидов никеля в растворах азотной кислоты от концентрации реагента, температуры, интенсивности перемешивания и продолжительности взаимодействия.

Исследуемые в работе модельные образцы сульфида никеля были получены методом осаждения из раствора для α -NiS [1, 2] и высокотемпературным синтезом для Ni₂S₃.

Основная часть данной работы выполнена методом вращающегося диска, обеспечивающего равнодоступность поверхности в диффузионном отношении и наиболее корректные кинетические данные о растворении твердых веществ [3]. Для определения количества металла, перешедшего в раствор, применялись методы переменноточковой полярографии и атомно-абсорбционного анализа.

Выбор оптимального аналитического метода анализа проб, полученных при исследовании кинетики растворения миллерита и хизлевудита в азотной кислоте в присутствии катионов меди (II), сделан в пользу полярографии. Из проанализированных методов, как теоретически, так и практически, наилучшим себя показал метод квадратно-волновой переменноточковой полярографии.

Для изучения структуры и состояния поверхности образцов применены методы рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). По данным рентгенофазового анализа синтезированные сульфиды по составу и строению соответствуют природным минералам миллериту и хизлевудиту.

В качестве реагента выбрана азотная кислота, т.к. имеет высокий окислительно-восстановительный потенциал и является одной из самых распространенных окислителей. Часто применяется в гидromеталлургии, в технологии химического травления и полировки металлических изделий и сплавов. Процессы растворения в азотной кислоте имеют сложную природу, протекают по разным механизмам и дают целый ряд промежуточных неустойчивых соединений, в зависимости активности восстановителя, концентрацией кислоты и температуры.

Для миллерита исследована зависимость удельного количества никеля, переходящего в раствор азотной кислоты от продолжительности опыта, показанная на Рисунке 1. Из нее следует, что при значительной длительности опыта (100 мин) не наблюдается замедления процесса. Такие же результаты получены и для концентрации HNO₃ до 6 моль/дм³. Следовательно, продолжительность опыта не влияет на скорость растворения NiS в азотной кислоте.

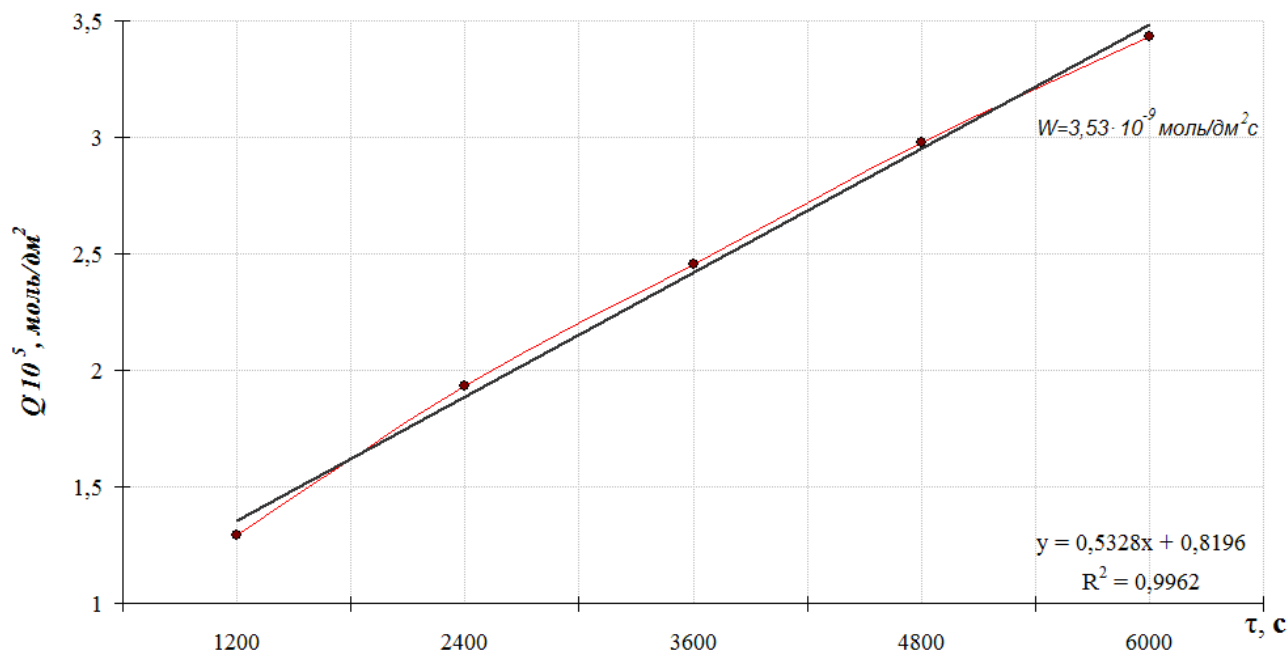


Рисунок 1. Зависимость количества металла, перешедшего в раствор от времени протекания процесса растворения при $C_m(\text{HNO}_3) = 0,003$ моль/л, $T = 298$ °К и $\omega = 10,0$ с⁻¹.

Так же получена зависимость скорости растворения сульфида никеля (II) от концентрации и величины окислительно–восстановительного потенциала (ОВП) азотной кислоты (Рисунок 2). ОВП раствора, измеряли потенциометром «АКВИЛОН рН–410».

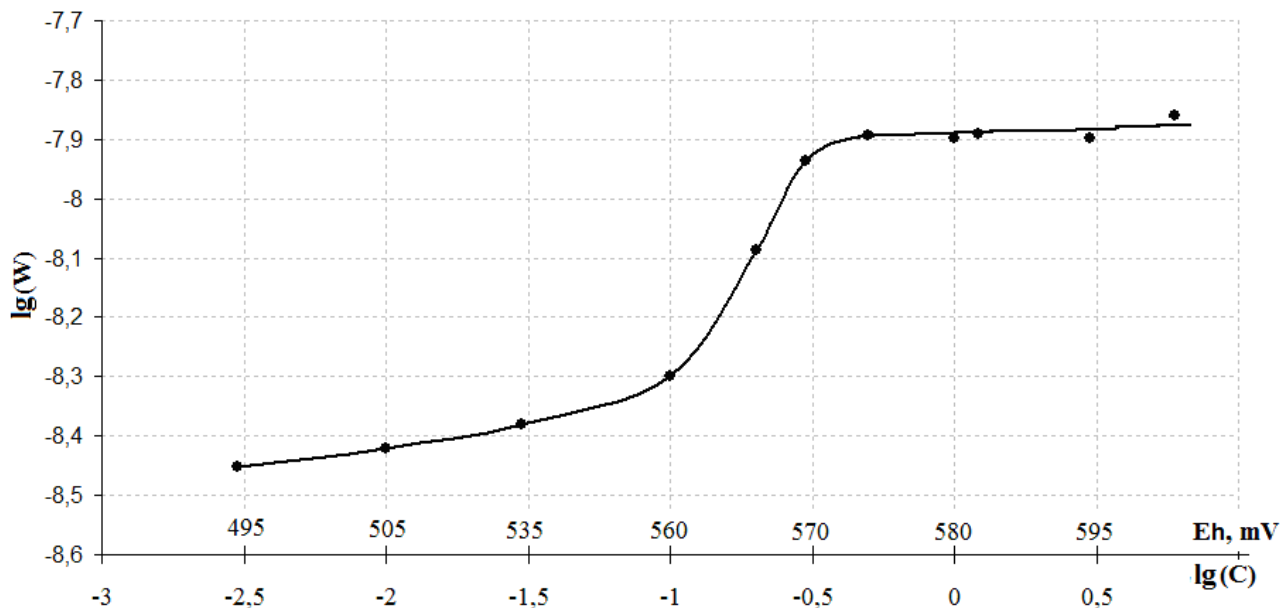


Рисунок 2. Зависимость скорости растворения (W , моль×дм⁻²×с⁻¹) от концентрации HNO_3 (C , моль×дм⁻³) при $T = 298$ °К и $\omega = 10$ с⁻¹ и величины ОВП.

На Рисунке 2 можно выделить три характерные области: две области незначительного роста, соответственно при ОВП от 495 до 560 mV (C от 0,003 до 0,1 моль/дм³) и 575–665 mV (C от 0,5 до 6,0 моль/дм³), и резкое увеличение скорости в диапазоне 560–575 mV (C от 0,1 до 0,5 моль/дм³). Ход кривой свидетельствует о различии в механизме взаимодействия

сульфида никеля с азотной кислотой в области низких значений $C < 0,1$ моль/дм³ и в области более высокой концентрации ($C > 0,3$ моль/дм³).

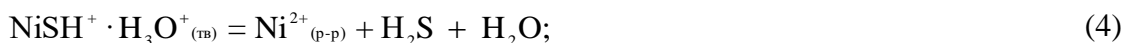
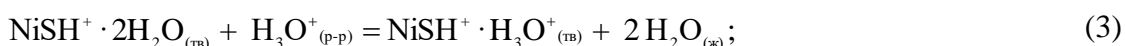
На основании полученных ранее данных [4, 5] было показано, что необходимой стадией процесса растворения сульфида никеля (II) в азотной кислоте является гидратация его поверхности.

В опытах по растворению миллерита в разбавленной азотной кислоте визуально не отмечено образование на поверхности сульфида промежуточных твердых продуктов. Проведено исследование состояния поверхности NiS после растворения в HNO₃ методом РФЭС. В составе продуктов взаимодействия присутствуют сульфидная сера исходного NiS и сероводорода.

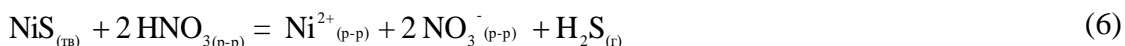
Механизм процесса растворения NiS в разбавленных растворах HNO₃ (участок C < 0,1 на Рисунке 2) является гидролитическим.

Для концентрации азотной кислоты от 0,003 до 0,03 моль/дм³ при взаимодействии с сульфидом никеля вероятной лимитирующей стадией растворения является взаимодействие ионов H₃O⁺ с протонированной поверхностью сульфида. Это взаимодействие включает стадию адсорбции H₃O⁺ и протекает в условиях адсорбционного насыщения.

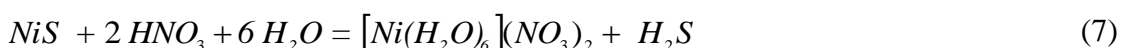
Обсуждаемый механизм растворения сульфида никеля так же можно представить в виде следующих уравнений:



Суммарный процесс с учетом $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$:



Молекулярное уравнение процесса растворения миллерита в разбавленных растворах азотной кислоты имеет вид:

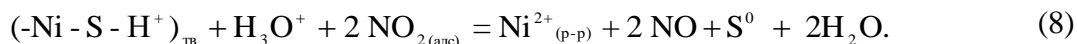


Для высказывания предположений о механизме растворения миллерита в азотной кислоте более высокой концентрации кроме результатов кинетических исследований проведено изучение спектра РФЭС, записанного для порошка сульфида после его растворения в 1-молярном растворе HNO₃. Анализ спектра показывает наличие пиков элементов S, C, N, O и Ni. Для серы энергия связи S2p-состояний в пределах 162,5–164,0 эВ соответствует сульфидной сере в миллерите, а также ионам S²⁻ при 160,98–162,18 эВ. Пик при 166,25 и 167,47 эВ относится к элементной сере. Не отмечено присутствие в этом спектре пиков, характерных для серы SO₄²⁻ и других ее форм. Отметим, однако, отсутствие визуально различимых промежуточных твердых продуктов. Таким образом, при C = 1 моль/дм³, азотная кислота окисляет сульфидную серу до элементной.

Механизм процесса растворения NiS при C > 0,3 моль/дм³ HNO₃ является окислительным (Рисунок 2).

Как было показано выше, первой и необходимой стадией процесса растворения сульфида никеля при концентрации HNO₃ 0,5–3,0 моль/дм³ является гидратация, за которой следует протонизация реакционной поверхности. В дальнейшем превращении преобладает окислительное взаимодействие с азотной кислотой.

Окисление гидратированной и протонированной поверхности сульфида можно представить уравнением:



Для существования этого процесса необходима стадия адсорбции NO_2 на поверхность сульфида.

Исследована скорость растворения дисульфида триникеля в азотной кислоте. В эксперименте, проведенном в течение 50 мин при температуре 20°C и концентрации азотной кислоты 1М, не наблюдалось существенного изменения поверхности образца Ni_2S_3 , анализ проб показал наличие катионов никеля на уровне фона исходного раствора. Увеличение продолжительности опыта до 360 мин, при тех же условиях, не внесло принципиальных изменений в процесс растворения.

При увеличении концентрации HNO_3 до 3 М хизлевудит начинает незначительно растворяться, а скорость растворения равна $1,42 \times 10^{-8}$ моль \times дм $^{-2} \times$ с $^{-1}$, однако при увеличении концентрации кислоты до 6М скорость растворения резко возрастает до $6,29 \times 10^{-8}$ моль \times дм $^{-2} \times$ с $^{-1}$. Результаты представлены кривой 1 и 2 на Рисунке 3.

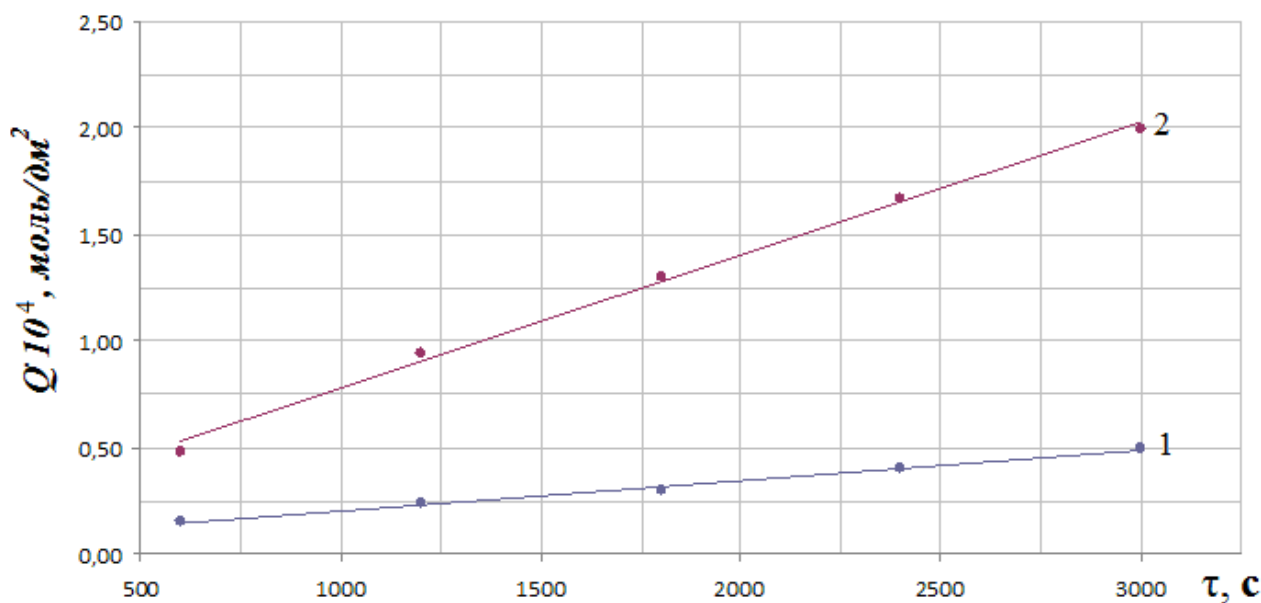
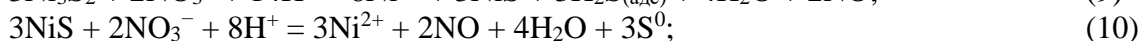
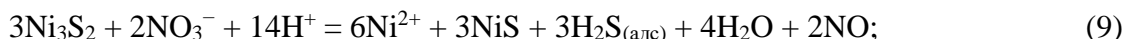


Рисунок 3. Зависимость количества металла, перешедшего в раствор от продолжительности процесса растворения хизлевудита при $T = 333^\circ\text{K}$, $\omega = 10,0 \text{ с}^{-1}$, $C(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л в (1) и 6 моль/л в (2).

Соответственно, при увеличении концентрации кислоты в 2 раза, в выбранном интервале, скорость растворения возрастает в $\approx 4,4$ раза. Можно предположить, что при концентрации 3М и ниже, процесс растворения не протекает из-за слабого окислительного действия азотной кислоты.

В условиях, соответствующих кривой 2 на Рисунке 3, определена скорость перехода никеля в раствор при $\omega = 1,6 \text{ с}^{-1}$. Она оказалась равной наблюдаемой при $\omega = 10,0 \text{ с}^{-1}$. Лимитирующим процессом растворения хизлевудита является реакция на его поверхности.

На основании исследований и литературных данных можно предположить, что растворение Ni_3S_2 в азотной кислоте осуществляется по следующему механизму:





При исследовании кинетики растворения хизлевудита в азотной кислоте выявлен кинетический режим и определено что, имеется две области растворения — выше и ниже 50 °С. При температуре ниже 50 °С, скорость растворения низкая, даже в 6,0 М растворе HNO₃. Эффективное растворение следует проводить при высокой температуре.

Результаты настоящей работы могут быть использованы для выбора условий растворения сульфидов никеля в перспективных технологиях гидрохимического извлечения никеля из сульфидного сырья.

Список литературы:

1. Пичугина А. И., Луцик В. И. Скорость взаимодействия сульфида никеля (II) с азотной кислотой // Вестник Тверского государственного технического университета. 2012. №20. С. 130–134.
2. Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Брауэра в 6 томах, Т. 5. М.: Мир, 1985. 360 с.
3. Луцик В. И., Соболев А. Е. Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов. Тверь: ТГТУ, 2009. 140 с.
4. Пичугина А. И., Луцик В. И., Епифанова Н. А. Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфида никеля (II) в кислой среде // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». 2014. №2. С. 82–88.
5. 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. Pichugina A. I., Lutsik V. I. Skorost vzaimodeistviya sulfida nikelya (II) s azotnoi kislotoi. Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2012, no. 20, pp. 130–134.
2. Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu / pod red. G. Brauera, in 6 v., v. 5, Moscow, Mir, 1985, 360 p.
3. Lutsik V. I., Sobolev A. E. Kinetika gidroliticheskogo i okislitel'nogo rastvoreniya sulfidov metallov. Tver: TGTU, 2009, 140 p.
4. Pichugina A. I., Lutsik V. I., Epifanova N. A. Kinetika gidroliticheskogo i okislitel'nogo rastvoreniya sulfida nikelya (II) v kisloi srede. Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya "Khimiya", 2014, no. 2, pp. 82–88.
5. Pichugina A. I., Lutsik V. I. Issledovanie kinetiki rastvoreniya millerita v usloviyakh ravnodostupnoi poverkhnosti. Nauchno–tekhnicheskii vestnik Povolzhya, 2015, no. 6, pp. 55–57.

*Работа поступила
в редакцию 19.10.2016 г.*

*Принята к публикации
21.10.2016 г.*