

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(ФГБОУ ВО «ТвГТУ»)

*На правах рукописи*

Пичугина Анна Игоревна

**КИНЕТИКА ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО  
РАСТВОРЕНИЯ СУЛЬФИДА НИКЕЛЯ (II)**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., профессор Луцик В.И.

Тверь - 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

	с.
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	9
1.1 Современные представления о кинетике и механизме растворения сульфидов металлов.....	9
1.1.1 Теоретические аспекты кинетики процессов растворения.....	9
1.1.2 Механизмы гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов.....	16
1.2 Сульфиды никеля и других металлов в процессах растворения.....	22
1.2.1 Сульфиды никеля. Строение сульфидов никеля и состояние их поверхности.....	22
1.2.2 Закономерности процессов растворения сульфидов металлов.....	26
1.3 Постановка задачи исследования.....	33
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ СУЛЬФИДА НИКЕЛЯ (II)</b> .....	35
2.1 Получение сульфида никеля (II).....	35
2.2 Приготовление компактных образцов .....	36
2.3 Метод вращающегося диска при исследовании кинетики растворения сульфида никеля.....	38
2.4 Определение концентрации ионов никеля в пробах.....	40
2.4.1 Подготовка проб к анализу.....	41
2.4.2 Полярографическое определение никеля.....	42
2.4.3 Атомно-абсорбционный анализ никеля .....	43
2.5 Построение математических моделей процессов растворения.....	45
2.6 Методы изучения структуры и состояния поверхности образцов сульфида никеля.....	49
2.6.1 Рентгенофазовый анализ.....	50
2.6.2 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия .....	51

2.6.3 Сканирующая зондовая микроскопия.....	52
<b>ГЛАВА 3. ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СУЛЬФИДА НИКЕЛЯ (II)</b> .....	<b>54</b>
3.1 Кинетические закономерности растворения сульфида никеля (II) в растворах серной кислоты .....	56
3.1.1 Влияние концентрации кислоты на скорость растворения.....	56
3.1.2 Построение математических моделей процессов растворения сульфида никеля в растворах серной кислоты.....	59
3.1.3 Механизм растворения сульфида никеля в серной кислоте.....	67
3.2 Кинетические закономерности растворения сульфида никеля (II) в растворах пероксида водорода .....	73
3.2.1 Влияние концентрации пероксида водорода и рН на скорость растворения.....	73
3.2.2 Построение математических моделей процессов растворения сульфида никеля в растворах пероксида водорода.....	78
3.2.3 Механизм растворения сульфида никеля в пероксиде водорода.....	85
3.3 Кинетические закономерности растворения сульфида никеля (II) в растворах азотной кислоты .....	93
3.3.1 Влияние окислительно-восстановительного потенциала раствора и концентрации кислоты на скорость растворения.....	93
3.3.2 Построение математических моделей процессов растворения сульфида никеля в растворах азотной кислоты.....	96
3.3.3 Механизм растворения сульфида никеля в азотной кислоте.....	104
3.4 Обобщение результатов по исследованию кинетики растворения сульфида никеля (II) в кислых средах.....	113
<b>ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Fe<sup>3+</sup> И Cu<sup>2+</sup> НА СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ СУЛЬФИДА НИКЕЛЯ (II) В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ</b> .....	<b>115</b>
4.1 Скорость растворения сульфида никеля (II) в азотной кислоте в присутствии катионов Fe <sup>3+</sup> .....	115

4.1.1 Влияние концентрации катионов $Fe^{3+}$ на скорость растворения сульфида никеля .....	115
4.1.2 Математическая модель процесса растворения сульфида никеля в присутствии катионов $Fe(III)$ .....	117
4.1.3 Механизм растворения сульфида никеля в присутствии катионов $Fe(III)$ .....	121
4.2 Скорость растворения сульфида никеля (II) в азотной кислоте в присутствии катионов $Cu^{2+}$ .....	122
4.2.1 Влияние концентрации катионов $Cu^{2+}$ на скорость растворения сульфида никеля .....	122
4.2.2 Математическая модель процесса растворения сульфида никеля в присутствии катионов $Cu(II)$ .....	124
4.2.3 Механизм растворения сульфида никеля в присутствии катионов $Cu(II)$ .....	129
4.3 Обобщение результатов по растворению сульфида никеля (II) в азотной кислоте в присутствии катионов $Fe(III)$ и $Cu(II)$ .....	130
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ</b> .....	131
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b> .....	133
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b> .....	148

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы и общая характеристика работы. В настоящее время при получении никеля из сульфидных и окисленных минералов используют пирометаллургические технологии, которые обладают целым рядом недостатков, таких как необходимость использования большого количества энергии, выделение токсичных газов, значительные потери со шлаками и пылеуносом. Гидрометаллургические технологии требуют меньших энергетических затрат и приводят к снижению экологического ущерба [1-4]. Для разработки гидрометаллургических методов извлечения никеля, необходимо исследование процессов гидролитического и окислительного растворения его минералов, в частности сульфида никеля (II).

В связи с этим актуальным является поиск реагентов и определение кинетических параметров процессов растворения NiS, а так же деталей механизма его взаимодействия с реагентами. Это позволит сформулировать рекомендации по технологии извлечения металлов из рудного сырья [3,4].

Тема настоящей работы соответствует "Приоритетным направлениями развития науки, технологий и техники в Российской Федерации" указ № 899 от 7 июля 2011 года. Критическая технология федерального уровня: 20-Технологии поиска, разведки, разработки месторождений полезных ископаемых и их добычи. Приоритетное направление: 6 - Рациональное природопользование. Также входит в перечень приоритетных направлений и программ фундаментальных исследований СО РАН на 2013–2020 гг.

Несмотря на значимость обсуждаемых процессов, в литературе практически отсутствуют сведения о кинетике растворения NiS, полученные в условиях равнодоступной поверхности, и математические модели, позволяющие рассчитывать удельную скорость взаимодействия при одновременном изменении нескольких влияющих факторов.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики процессов растворения сульфида никеля (II) в кислых средах. В качестве реагентов, использованы серная кислота, пероксид водорода и азотная кислота, широко используемые в гидрометаллургии.

Основная часть данной работы выполнена методом вращающегося диска, обеспечивающего равнодоступность поверхности в диффузионном отношении и наиболее корректные кинетические данные о растворении твердых веществ [3,5,6].

Целью работы является исследование кинетики гидролитического и окислительного растворения сульфида никеля (II) в растворах серной, азотной кислот и пероксида водорода методами вращающегося диска и полного факторного эксперимента.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые в условиях равнодоступной поверхности вращающегося диска изучены зависимости удельных скоростей процессов растворения сульфидов никеля в растворах азотной, серной кислоты и пероксида водорода от концентрации реагента, температуры, интенсивности перемешивания и продолжительности взаимодействия. Получены математические модели, позволяющие рассчитать удельную скорость растворения указанного сульфида при одновременном изменении перечисленных параметров. Установлены режимы взаимодействия, определены детали механизма изученных процессов. Предложены соответствующие наблюдаемым кинетическим зависимостям обоснованные схемы механизма взаимодействия.

Получаемые в результате диссертационной работы фундаментальные и прикладные сведения о кинетике и механизме гидролитического и окислительного растворения сульфида никеля позволят разработать технологические рекомендации по извлечению никеля из сульфидного сырья.

*Практическая значимость научной работы подтверждена присуждением в 2012 г. гранта Фонда Бортника по программе «У.М.Н.И.К»,*

*государственный контракт № 1170бр /17152, договор № 3700ГУ/2014 от 08.10.21014 г.*

Личный вклад автора. Работа выполнена на кафедре химии Тверского государственного технического университета при сотрудничестве с Национальным исследовательским Мордовским государственным университетом имени Н.П. Огарева по проблеме гидрометаллургического извлечения никеля из сульфидного сырья.

Все приведенные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо в рамках сотрудничества, в котором он играл решающую роль в формулировке задачи, постановке и проведении экспериментальных исследований, а также в теоретическом анализе и трактовке полученных данных.

Апробация работы. Основные положения диссертации доложены и обсуждены на следующих конференциях: Международная научная конференция с международным участием “Химическая термодинамика и кинетика” (Донецк, 2011 г.); Областная научно-техническая конференция молодых ученых с международным участием “Физика, химия и новые технологии”: – XVII Региональные Каргинские чтения (Тверь, 2010 г.), XIX Региональные Каргинские чтения (Тверь, 2012 г.), XX Региональные Каргинские чтения (Тверь, 2013 г.), XXI Региональные Каргинские чтения (Тверь, 2014 г.), XXII Региональные Каргинские чтения (Тверь, 2015 г.); Итоговая научно-техническая конференция по программе «У.М.Н.И.К.» “Молодежь и инновации тверской области”: - 1 этап (Тверь, 2012 г.), - 2 этап. (Тверь, 2014.г.); III Международная научно-практическая конференция “Отечественная наука в эпоху изменений: постулаты прошлого и теории нового времени” (Екатеринбург, 2014 г.); Пятая Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика” (Великий Новгород, 2015 г.).

Публикации. Основные результаты исследования опубликованы в 17 печатных работах, в том числе в 7 статьях из них 4 в изданиях рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и выводов, списка использованных источников и приложений. Общий объем работы – 157 страниц. В диссертации 62 таблицы, 72 рисунка. Список использованных источников включает 162 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.



## **ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ**

### **1.1 Современные представления о кинетике и механизме растворения сульфидов металлов**

#### ***1.1.1 Теоретические аспекты кинетики процессов растворения***

Растворение твердых веществ представляет собой процесс гетерогенного физико-химического взаимодействия фаз сопровождающееся переходом твердой фазы в раствор [1-3]. По классификации различают физическое, химическое и электрохимическое растворение. В результате физического растворения исходное твердое вещество не меняет своего химического состава. При химическом растворении протекает гетерогенная химическая реакция, протекающая в системе твердого тела – жидкость. Электрохимическое растворение характеризуется переносом электрических зарядов [1-3, 6-12].

При химическом и электрохимическом взаимодействии твердого вещества с раствором процессы растворения осложняется выделение мешающих фаз. Выделяющиеся в результате твердые, жидкие или газообразные продукты могут оказывать существенное влияния на условия процесса вблизи границ раздела вещество – жидкость. Жидкие продукты реакции в меньшей степени влияют на процесс взаимодействия, чего нельзя сказать про твердые продукты, которые значительно затормаживают скорость процесса. Газообразные продукты, с одной стороны, способствуют хорошему перемешиванию вблизи поверхности реакции, а с другой стороны изолируют ее от жидкого реагента [3, 4, 7-11].

Существенный вклад в современную теорию кинетики растворения внесли работы Фрумкина [1] и Левича [2], рассматривающие кинетику электродных процессов. Эти работы стали основой для современных представлений о кинетике растворения, согласно которым процесс растворения состоит из трех основных стадий.

Первой стадией растворения является подвод к реакционной поверхности реагирующих частиц, вызванный молекулярной диффузией или конвекцией. Диффузия осуществляется за счет разности их концентраций в различных точках раствора. Конвекция – за счет макроскопического переноса реагирующих веществ вместе с раствором. Характер этого переноса может быть случайным, под влиянием температурных полей, перемешиванием раствора; и закономерным под действием вынужденной, направленной или регулируемой конвекцией. Независимо от причины конвективного переноса вещества, его необходимо учитывать при расчетах, связанных с первым этапом растворения [1, 4, 7-11].

Ко второй стадии процесса растворения могут относиться: адсорбция ионов или молекул на реакционной поверхности; образование ионов и молекул в результате химического или электрохимического взаимодействия; кристаллохимические превращения в твердой фазе и образование новой твердой фазы и десорбция продуктов реакции.

Третьей стадией является отвод ионов или молекул растворяемого вещества от реагирующей поверхности в объем раствора, вследствие диффузии и конвективного переноса [5, 9-12].

Если скорость процесса в целом лимитируется скоростью первой или третьей стадией, то протекание его будет определяться закономерностями диффузионной кинетики (процесс протекает в диффузионном режиме). Если растворяются пористые тела или они становятся пористыми в ходе реакции, то наиболее медленной стадией может быть диффузия реагентов или продуктов реакции в порах твердого тела. Ей соответствует внутреннедиффузионный режим протекания процесса.

Если лимитирующей является вторая стадия, то процесс будет определяться условиями химической кинетики и протекать в кинетическом режиме. Наконец, если скорость транспортировки реагирующих веществ близка к скорости самой химической реакции, то говорят, что процесс протекает согласно закономерностям смешанной кинетики. Следует

заметить, что подобный переходный режим процесса может иметь место даже в том случае, когда скорости диффузии и собственно химической реакции выражаются численными значениями, отличающимися на целый порядок [1-3, 10-13].

Чаще всего при растворении в качестве лимитирующей стадии выступает диффузия, поэтому с самого начала эти гетерогенные процессы рассматривали с точки зрения диффузионной кинетики.

Диффузионная теория кинетики растворения определяется первым законом А. Фика (1855 г.), когда поток реагента протекает через слой раствора  $j$ , примыкающий к твердой фазе (внешнедиффузионный слой). Масса вещества  $m$ , диффундирующего через единицу площади  $S$  в единицу времени  $\tau$ , прямо пропорциональна градиенту концентрации: [1, 4, 7-11, 14-16]:

$$j = \frac{1}{S} \cdot \frac{\partial m}{\partial \tau} = -D \cdot (dC / dx) \quad (1.1)$$

где  $\partial C / \partial x$  – градиент концентрации (изменение концентрации раствора  $C$  на единицу длины  $x$  в направлении нормали к поверхности постоянной концентрации). Величина  $D$  – является коэффициентом диффузии реагента в растворе.

Считая, что в пределах внешнего диффузионного слоя концентрация реагента изменяется от  $C_0$  до  $C_1$  линейно, получаем:

$$j_1 = D_1 \cdot (C_0 - C_1) / \delta_1 \quad (1.2)$$

где  $\delta$  – эффективная толщина пограничного слоя.

Поток реагента через слой продукта реакции (внутренний диффузионный слой) определяется аналогичным выражением:

$$j_2 = D_2 \cdot (C_1 - C_2) / \delta_2 \quad (1.3)$$

где  $D_2$  – коэффициент диффузии реагента в слое твердого продукта реакции.

В 1896 г. А.Н. Шукарев [17, 18] сформулирован закон физического растворения, согласно которому диффузионный поток вещества с

поверхности растворения прямо пропорционален концентрационному недонасыщению раствора:

$$j = K \cdot (C_s - C) \quad (1.4)$$

где  $C_s$  – концентрация насыщения;  $C$  – концентрация раствора;  $K$  – коэффициент скорости растворения.

Нернст (1900-1907 гг.) предположил, что скорость гетерогенных процессов определяется диффузией вещества из тонкого слоя насыщенного раствора у поверхности, в объем растворителя [1, 7-11, 15].

В 1942г. Левичем была развита современная теория конвективной диффузии, описывающая растворение твердых тел, основанная на законах гидродинамики, развитых Прандтлем [2]. Было показано, что при растворении в перемешиваемой жидкости у поверхности твердого тела возникает граничный слой (слой Прандтля), в котором происходит линейное изменение скорости потока жидкости и распределение концентрации в диффузионном слое Нернста.

Для интерпретации трудно растворимых веществ существует теория «недиффузионного» растворения, когда взаимодействие твердого соединения и растворителей является лимитирующей стадией процесса [23-27].

Наибольший теоретический интерес по “недиффузионной” концепции представляют работы Е.Н. Гапона [26, 27]. Из аналогии процессов испарения и растворения на основе кинетической теории газов он вывел формулу:

$$K = const \cdot \sqrt{T \cdot \exp(-L / RT)} \quad (1.5)$$

где  $K$  – константа скорости растворения;  $L$  – теплота растворения в почти насыщенном растворе;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

После преобразований автор получил:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{0.5L + 0.5RT}{RT^2} \quad (1.6)$$

Недостатком данной теории является отрицание роли диффузионных процессов в фазе растворителя и не учитывает роль природы растворителя.

В работе Миямото и др. [28], на основании уравнения (1.6) выявили связь между константой скорости растворения при постоянном объеме твердой фазы ( $K_v$ ) и параметрами соприкасающихся фаз в виде:

$$K_v = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \cdot \exp\left(-\frac{Mu_0^2}{2RT}\right), \quad (1.7)$$

где  $M$  – молярная масса растворенного вещества;  $u_0$  – пороговая скорость молекул растворителя, начиная с которой они могут принять участие в растворении твердого тела.

Кинетика гетерогенной теории растворения, учитывающая все изложенные выше недостатки, рассматривает процесс в соответствии с которым, при растворении различных веществ могут одновременно протекать как диффузионные, так и химические или межфазовые процессы [29-31].

Современное представление диффузионно-кинетической теории растворения, учитывающее существование пограничного слоя раствора у поверхности твердого тела с концентрацией, отличной от состояния насыщения, описывается уравнением [32]:

$$j = \frac{\gamma D}{D + \delta\gamma} \cdot (C_s - C)^n, \quad (1.8)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $\gamma$  – коэффициент скорости межфазного процесса;  $\delta$  – эффективная толщина пограничного слоя;  $n$  – порядок реакции растворения.

Из (9) следует, что константа скорости растворения определяется выражением:

$$K_v = \gamma D / (D + \delta\gamma). \quad (1.9)$$

Порядок физического растворения в воде  $n$  для большинства соединений равен единице (кинетическая область растворения) [1, 4, 6, 12].

Отличительными особенностями кинетического (недиффузионного) растворения являются [7, 10-12, 31]: а) малые абсолютные значения коэффициентов скорости растворения ( $K_V$ ); б) постоянство значений  $K_V$  при различной интенсивности перемешивания; в) быстрое увеличение коэффициентов скорости растворения с ростом температуры.

Удельную скорость процесса растворения  $W$  (моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) принято выражать [8-11, 12, 14, 16] количеством вещества  $\Delta n$  (моль), переходящего в раствор с единицы площади поверхности  $S$  (дм<sup>2</sup>) за единицу времени  $\Delta \tau$  (с):

$$W = \Delta n / (S \cdot \Delta \tau), \quad (1.10)$$

в дифференциальной форме:

$$W = \frac{1}{S} \cdot \frac{\partial n}{\partial \tau}. \quad (1.11)$$

Наиболее корректным методом изучения процессов растворения твердых веществ, является метод вращающегося диска, теоретическую основу которого разработал В.Г. Левич [1]. Решение уравнений конвективной диффузии для вращающегося диска является одним из немногочисленных случаев точного решения полной системы уравнений гидродинамики в условиях равнодоступной поверхности. Поверхность считается равнодоступной, когда у нее сохраняется постоянная толщина диффузионного пограничного слоя, в пределах которого концентрация реагента изменяется от наблюдающейся в объеме раствора до имеющейся на поверхности. В любой точке диска, независимо от расстояния ее до оси вращения, концентрация вещества и скорость реакции, сохраняются постоянными [3,5,6].

Варьирование значений параметров, определяющих скорость растворения (интенсивности перемешивания, температуры, концентрации реагента), а также изменение условий по мере протекания процесса (увеличение толщины слоя твердого промежуточного продукта, снижение концентрации реагента и т.д.) могут привести к смене режима протекания процесса [4].

Протекание процесса во внешнедиффузионном режиме характеризуется следующими признаками [1, 3-11]:

- Влияние перемешивания на скорость растворения свидетельствует либо о лимитировании процесса внешней диффузией, либо о переходном режиме, а отсутствие влияния — о том, что внешняя диффузия является более быстрой стадией, чем остальные;

- Скорость процесса находится в линейной зависимости от концентрации реагента (первый порядок по концентрации реагента):

$$j = DC_0 / \delta_d \quad (1.12)$$

- Общее сопротивление процесса  $1/\beta_\Sigma$  (обратное значение коэффициенту переноса) не зависит от времени, при  $C_0 = \text{const}$  (так как  $\nu = \text{const}$   $\delta = \text{const}$ );

- Скорость процесса относительно мало зависит от температуры, так как  $D$  и  $\nu$  незначительно изменяются с температурой. Поэтому определяемая экспериментально кажущаяся энергия активации процесса мала, порядка 8-16 кДж/моль.

Признаки протекания процесса во внутреннем диффузионном режиме следующие [3-6]:

- интенсивность перемешивания не влияет на скорость растворения;

- снижение удельной скорости растворения по мере увеличения продолжительности процесса растворения имеет вид:

$$j = DC_0 / \delta_{\text{прод}} \cong 1/\tau ; \quad (1.13)$$

- скорость процесса прямо пропорциональна концентрации реагента;

- скорость сравнительно мало зависит от температуры: энергия активации составляет 8-16 кДж/моль.

Зависимости скорости растворения от концентрации реагента и температуры одинаковы для внешнедиффузионного и внутридиффузионного режимов протекания процесса. Поэтому, чтобы определить, какая из диффузионных стадий является лимитирующей, следует установить, зависит

ли скорость от условий перемешивания и продолжительности взаимодействия.

Признаки протекания процесса в кинетическом режиме [1, 5, 10-13]:

- скорость процесса не зависит от условий перемешивания;
- не зависит от продолжительности растворения;
- скорость реакции существенно зависит от температуры (энергия активации – 40-300 кДж/моль);
- процесс может иметь отличающийся от единицы порядок по растворенному реагенту.

В отсутствии выше перечисленных признаков необходимо оценивать характер изменений и абсолютные значения всех кинетических параметров для принятия решения о режиме протекания процесса растворения.

### ***1.1.2 Механизмы гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов***

Известны различные теории, объясняющие механизмы поверхностных реакций протекающих при растворении сульфидов металлов в кислотах.

В работах Скотта и Никола [33, 34] проанализированы зависимости скорости неокислительного растворения галенита (PbS) от электродного потенциала растворах HCl, используя методику вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Как у сфалерита (ZnS) [44] и пирротина ( $Fe_{1-x}S_n$ ) [47] в тех же условиях, скорость растворения сульфида свинца не зависит от перемешивания и увеличивается с увеличением концентрации ионов  $H^+$  и  $Cl^-$ , лимитирующей стадией процесса является химической реакцией на поверхности.

На зависимости скорости от электродного потенциала имеется максимум, а также гистерезис при инверсии направления изменения потенциала. Авторы [34] объясняют это возникновением пассивирующей пленкой элементной серы при высоких потенциалах. Замедление



растворения предложено интерпретировать в рамках модели замедленного ионного переноса через двойной электрический слой, как в моделях растворения оксидов и других ионных соединений в работах Енике [36], Энгеля [35] и Вермилия [37].

Скорость растворения двух сопряженных, но не зависимых между собой реакций, контролируется переносом анионов и катионов через двойной электрический слой (слой Гельмгольца). Самой быстрой стадией процесса является разрыв связей на поверхности сульфида.

Так как при повышении потенциала перенос катионов ускоряется, а анионов замедляется, скорость растворения как функция потенциала имеет максимум, а порядок реакции по ионам водорода является переменной и дробной величиной.

Никол и Скотт вводят еще два положения для объяснения конкретных особенностей растворения сульфидов:

1) по электрохимическому механизму растворяются сульфиды только с точно стехиометрическим составом;

2) падение удельной скорости с ростом потенциала объясняется наличием металлдефицитного слоя и пассивацией поверхности элементной серой.

Согласно подходу Бакли и Вудса [38], при кислотном растворении сульфидов металлов сначала происходит растворение металла по анодной реакции, а затем по катодной реакции ионы водорода взаимодействуя со сверхстехиометрической серой.

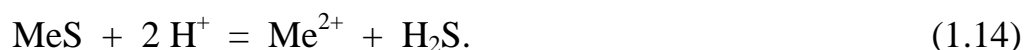
Современная адсорбционная теория растворения моносульфидов металлов, разработанная Стуммом [39-40] учитывает адсорбцию и образование поверхностных комплексов ионами водорода и нуклеофильными лигандами. По данной теории в слабокислых растворах скорость растворения гидратированной поверхности сульфидов складывается из скоростей реакций с участием протонов, образующих комплексы и лигандов, образующих поверхностные комплексы с металлом. На

центральный атом такого комплекса переносится электронная плотность от лигандов, ослабляя его связь с кристаллом сульфида. При этом скорость растворения заметно тормозится конкурентной адсорбцией оксоанионов (например, сульфата и т.п.), образующих би- и многоядерные комплексы, которые переходят в раствор медленно. Стумм утверждает, что для более глубокого понимания процессов происходящих при гидролитическом растворении сульфидов необходимо исследовать электронную структуру поверхности.

В работах Горичева и Киприянова [41], изучавших кинетику растворения оксидов металлов в кислых средах, для объяснения этих процессов, принят электронно-протонный механизм, первоначально предложенный Луковцевым [45], указавшего на роль протонов в процессе растворения оксидов. Согласно данной модели, скорость растворения определяется адсорбцией ионов водорода на реакционной поверхности, с порядком реакции по водороду, близкому к 0.5; и медленной стадией диффузии  $H^+$  в твердую фазу. В работах [42-43] отмечается близость природы процессов растворения сульфидов и оксидов в кислотах.

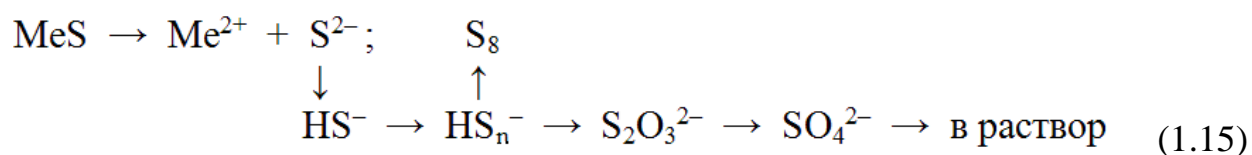
Обобщая литературные данные можно сделать вывод о том, что моносульфиды металлов растворяются по двум разным механизмам гидролитическому (неокислительный) и окислительному.

Гидролитический (неокислительный) механизм растворения сульфидов металлов объясняет схема [47, 119]:



Окислительное растворение сульфидов металлов бывает химическим (конгруэнтным) и электрохимическим (инконгруэнтным) [45, 119].

Превращению серы по химическому механизму соответствует схема:

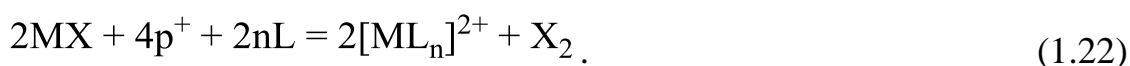






У поверхностных атомов X имеются «лишние» электронные пары на несвязывающих орбиталях, на рисунке они отмечены точками, а у металла M - вакантные орбитали, с которыми взаимодействуют электронодонорные лиганды L раствора. Предполагается, что локализация дырок на атоме X уменьшает вокруг него электронную плотность, ослабляя связь M-X и облегчая взаимодействие M - L.

На второй стадии дырка захватывается центром, у которого взаимодействие металла с решеткой ослаблено из-за разрыва одной связи M-X. После образования второго лиганда происходит отрыв атома M от решетки и ион  $M^{2+}$  переходит в раствор. Далее две дырки захватываются соседним атомом M, способствуя и его растворению. На поверхности остаются два радикала X, которые рекомбинируют и покидают кристалл в виде молекулы  $X_2$ .



В работах [59-61], описаны процессы окисления порошкообразных природных сульфидов кислородом в щелочной среде. Выявлено, что скорость окисления всех сульфидных минералов пропорциональна  $[O_2]^{0.5}$ . Процесс протекает в кинетическом режиме, и прямо пропорциональна площади поверхности минеральных порошков. Значения  $E_{акт}$  процессов окисления сульфидов растворенным кислородом находятся в пределах от 29.3 до 76.6 кДж·моль<sup>-1</sup>. На примере ZnS показано, что окисление начинается при pH = 9, причем до pH = 12 образуются в основном тиосульфат-, а при более высокой щелочности – сульфит-ионы. Аналогичная картина наблюдается и для FeS<sub>2</sub>, который начинает окисляться уже при pH = 6, причем с pH = 9 с образованием сульфит-ионов. В твердой фазе найдены гидроксиды железа (II) и (III). В отличие от CuFeS<sub>2</sub>, при окислении Cu<sub>2</sub>S в щелочной среде сульфоксидные соединения в растворе обнаружены не были.

## 1.2 Сульфиды никеля и процессы их растворения

### 1.2.1 Сульфиды никеля (II). Строение и его поверхность

В природе никель находится в самородном состоянии или в виде соединений (сульфидов, арсенидов, тиоарсенидов, антимонидов, арсенатов, силикатов, сульфатов, основных карбонатов) или же входит в состав окисленных минералов.

Наиболее важные никельсодержащие минералы указаны в таблице 1.1 [62, 63, 95].

Таблица 1.1 – Минералы никеля

Минерал	Формула	Содержание никеля (%)
<i>Сульфиды</i>		
Пентландит	$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$	34.22
Миллерит	$\text{NiS}$	64.67
Хизлевудит	$\text{Ni}_3\text{S}_2$	73.30
Полидимит	$\text{Ni}_3\text{S}_4$	57.86
Линнеит	$(\text{Co,Ni})_3\text{S}_4$	28.89
Виоларит	$\text{Ni}_2\text{FeS}_4$	38.94
<i>Арсениды</i>		
Николит	$\text{NiAs}$	43.92
Раммелсберит	$\text{NiAs}_2$	28.15
Герсборфит	$\text{NiAsS}$	35.42
<i>Антимониды</i>		
Ульманит	$\text{NiSb}$	32.53
<i>Силикаты и оксиды</i>		
Гарниерит	$(\text{Ni,Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$\leq 47$
Никелевый лимонит	$(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\leq 32$

Миллерит как один из наиболее богатых никелем минералов, представляет несомненный интерес для промышленности цветных металлов

даже в тех случаях, когда он наблюдается редко вкрапленным в породе или руде, особенно если находится в ассоциации с другими никелевыми или кобальтовыми минералами. Обычно в составе природного минерала содержание Ni 64.67% и серы S 35.3%, а так же содержатся примеси Fe (1-2%), Co (до 0.5%) и Cu (до 1%) [64, 65].

Моносulfиды никеля со смешанной ковалентно-металлической связью, имеют три известные модификации  $\alpha$ -NiS – аморфный, высокотемпературный  $\beta$ -NiS с кристаллической структурой типа арсенида никеля NiAs и  $\gamma$ -NiS с ромбоэдрической кристаллической структурой [66, 67, 70, 78, 82]. Высокотемпературная модификация  $\beta$ -NiS представляет собой гексагональную плотную упаковку атомов серы с атомами никеля в октаэдрических пустотах рисунок 1.1, а.

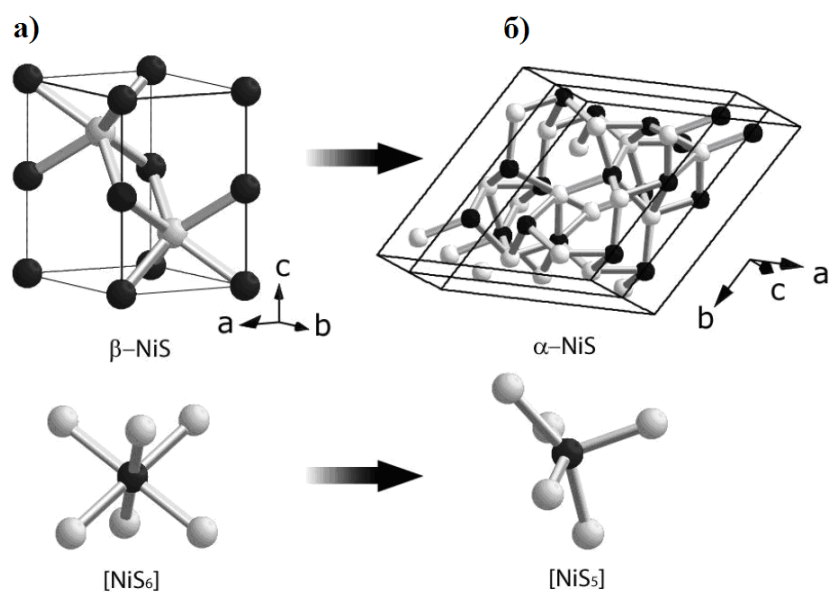


Рисунок 1.1 – Кристаллические структуры и фазовый переход моносulfидов никеля [89]: а) высокотемпературный  $\beta$ -NiS; б) низкотемпературный  $\alpha$ -NiS (миллерит)

Непосредственными соседями атома никеля являются 6 октаэдрически размещенных атомов серы на расстоянии 2.26 Å [67, 68, 77], кроме них, на расстоянии близком для образования связей (2.534 Å), оказываются еще два атома Ni. Так как октаэдры NiS<sub>6</sub> накладываются друг на

друга с образованием колонн, в котором каждый октаэдр обобщает пару противоположных граней со своими соседями. Образование, в миллерите связей Ni-Ni связано со стремлением атома Ni получить 18-электронную конфигурацию. КЧ серы и никеля равны 5. Если завершить электронную оболочку аниона до  $S^{2-}$ , заняв 2 валентных электрона у каждого атома Ni, то на внешней оболочке металла остается 8 электронов, для устойчивой 18-электронной конфигурации необходимо еще 10. Поскольку  $S^{2-}$ , окруженная пятью  $Ni^{2+}$ , способна дать только четыре донорные электронные пары, что вынуждает Ni образовывать кластеры  $Ni_3$ , для восполнения недостатка электронов, завершающих свои оболочки. Поэтому связи металл-металл несут существенный вклад в стабилизацию данной структуры. Кристаллы моносulfида никеля имеют свойства характерные для интерметаллических фаз: непрозрачность, металлический блеск, проводимость и переменность состава [65, 68-70].

Отклонение от стехиометрического состава в  $\alpha$ -NiS (рисунок 1, б), сопровождается появлением вакансий в катионной подрешетке. Результаты рентгенографических исследований [69-71] показывают, что при увеличении в  $Ni_{1-x}S$  отклонения от стехиометрии в интервале  $0 \leq x \leq 0,05$  приводит к существенному уменьшению величин  $a$  и  $c$ . Рентгеноструктурные исследования при 77 и 300 К показали на изменение симметрии высокотемпературной фазы  $NiS_6$  с параметрами элементарной ячейки  $a=3.4395$  и  $c=5.514$  Å при понижении температуры атомы серы смещаются на  $0,134$  Å от гексагональных плоскостей никеля в позиции низкотемпературной фазы  $NiS_5$  рисунок 1.1 [67, 70, 72, 73].

Электронному строению валентной зоны (ВЗ) сульфидов никеля посвящено много работ, они изучались методами оптической [74-76, 80], рентгеновской [70, 74], УФ- [82, 83, 88, 90] и рентгено-электронной спектроскопии (РЭС) [73, 81, 84, 87], с помощью различных методик квантово-механических расчетов [85, 86]. Электронное строение валентной



зоны NiS из работы [91], хорошо согласуется с результатами других, в том числе более поздних работ.

На рисунке 1.2 представлены плотности состояний NiS [91, 92] 3s-состояния серы расположены в районе  $-15$ – $-12$  eV достаточно слабо гибридизуются с другими состояниями. В интервале энергий от  $-6$  до  $2$  eV образованы в основном S(3p)- и Ni(3d)-гибридизованными состояниями.

Как уже рассматривалось выше, специфика кристаллического строения атома Ni в NiS приводит к расщеплению 3d-зоны Ni на две: так называемые  $e_g$ - и  $t_{2g}$ - подзоны. Как видно из рисунка 1.2, главный пик относится к  $3p \rightarrow 1s$ - переходу для NiS ( $E = -4.0$  eV) который образован связывающими гибридными состояниями подзоны  $e_g$ -симметрии 3d-зоны никеля и 3p-состояний серы. Ниже по энергии ( $E = -7.5$  eV) расположены состояния серы. Плечо при энергии  $-2$  eV образуют антисвязывающие состояния подзоны  $e_g$ -симметрии 3d-зоны никеля и 3p-состояния серы. Подзона  $t_{2g}$ -симметрии 3d-зоны никеля почти не гибридизуется с 3p-состояниями серы и сконцентрирована в окрестности  $-2$  eV.

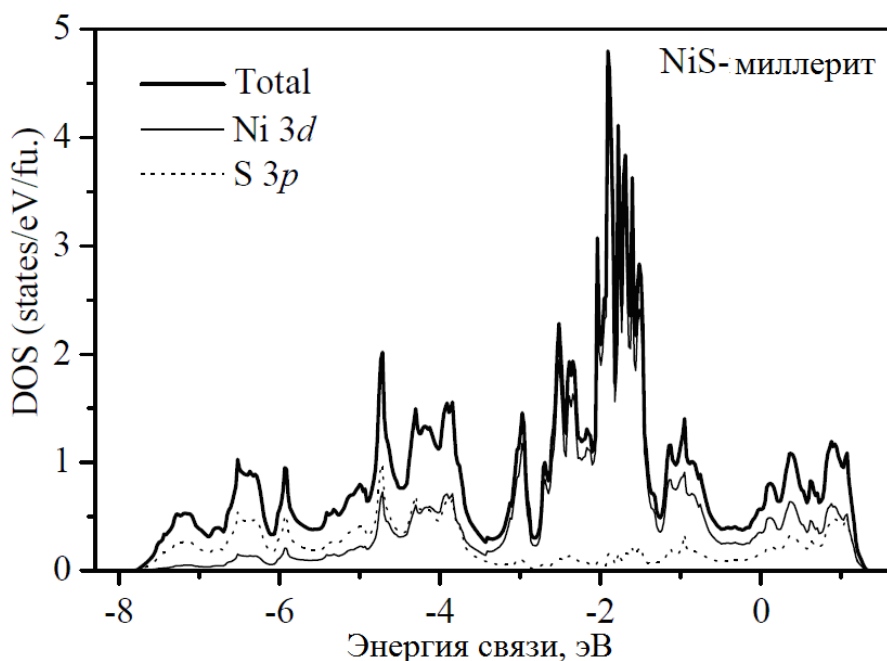


Рисунок 1.2 - Плотности состояний для NiS. Нуль энергии соответствует уровню Ферми [74, 91-92].

В рассматриваемом сульфиде часть d-состояний переходного металла сильно гибридизуется с s- или p- состояниями серы, что приводит к возникновению связывающей и антисвязывающей зон. Другая часть d-состояний слабо или совсем не гибридизуется, таким образом вносит большой вклад в плотность состояний, лежащих по уровню энергии между связывающими и антисвязывающими состояниями.

### ***1.2.2 Закономерности процессов растворения сульфидов металлов***

Общие вопросы окисления синтетического сульфида никеля рассмотрены в работах [76, 93-96]. В них экспериментально доказано, что относительные скорости извлечения никеля кислотами уменьшаются в следующем порядке  $Ni > Ni_3S_2 > NiS$ .

Для понимания процессов окислительного растворения  $Ni$ ,  $Ni_3S_2$  и  $NiS$  в присутствии различных окислителей изучены системы  $Ni-S-H_2O$  и  $NiS-O_2-H_2O$  [97]. Удобный способ представления областей устойчивых состояний в зависимости от ОВП и pH раствора - диаграммы Пурбэ (рисунок 1.3) [96].

При окислении сульфидов никеля образование  $H_2S$ ,  $HS^-$  и  $S$  возможно только в качестве промежуточных состояний. Диаграмма "Eh — pH" для системы " $NiS - O_2 - H_2O$ " при  $25^{\circ}C$  на рисунке 1.3б показывает возможность существования ионов  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  и  $HS^-$  в растворах с pH 10.5 [98-99]. При достаточном количестве кислорода в растворе основным продуктом окисления сульфида никеля является ион  $SO_4^{2-}$ , при высоких значениях Eh преимущественным продуктом окисления будет являться  $Ni(OH)_3$ . При менее положительных или более отрицательных значениях ОВП могут образовываться  $NiSO_4$  (до  $pH < 8.4$ ) или  $Ni(OH)_2$  (при  $pH > 8.4$ ).

В работах [100, 101] обнаружили, что при окислении сульфидов никеля в водных растворах на его поверхности могут образовываться  $NiO$  или другие оксиды (рисунок 1.3а пик оксида при  $-0.06$  В), которые затрудняют доступ электролита к поверхности  $NiS$ , что приводит к снижению скорости растворения – пассивации (термин "пассивация" введен

при описании кинетики растворения металлов и сплавов для объяснения резкого торможения этих процессов). Введение дополнительного окислителя в систему, препятствует пассивации поверхности в процессе растворения.

На основании диаграммы Пурбэ сделан вывод, что интенсивное растворение NiO пленки начинается при  $pH < 10.5$ ; где в качестве основного продукта окисления сульфида образуется элементарная сера на его поверхности.

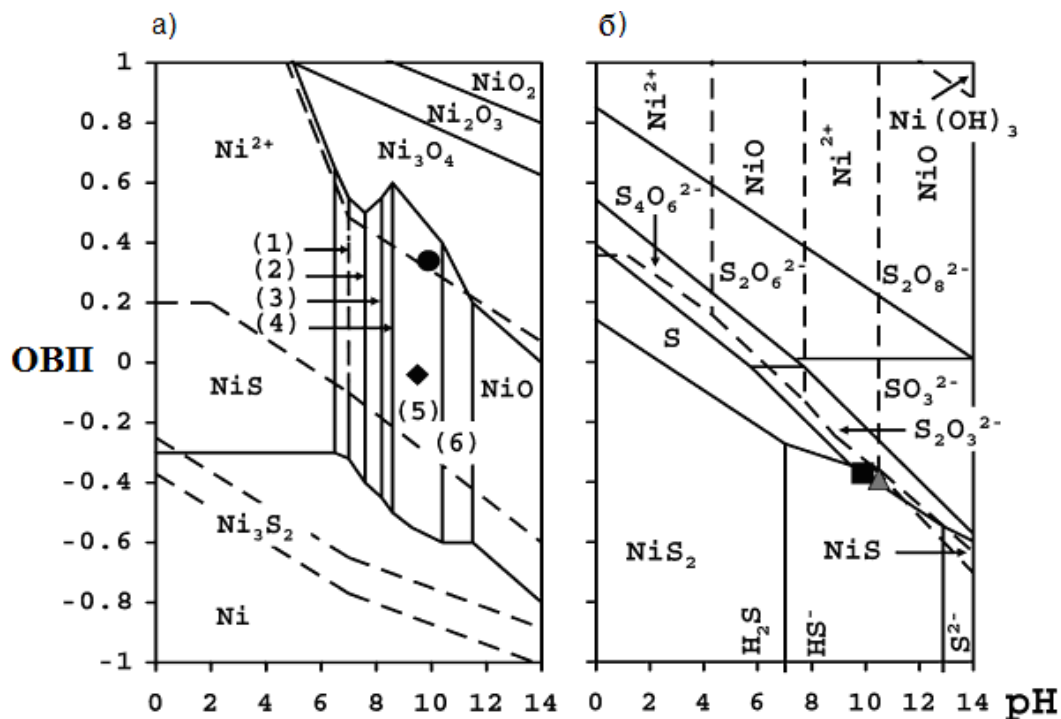
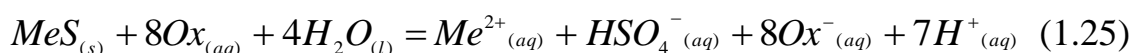
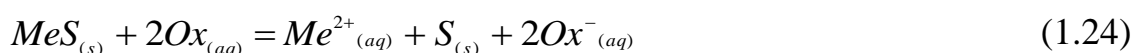


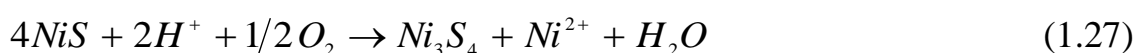
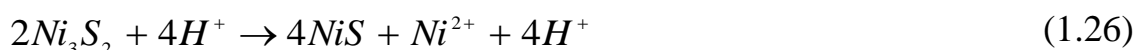
Рисунок 1.3 – Диаграммы "ОВП- pH" а) для системы "Ni - S - H<sub>2</sub>O";  
б) для системы "NiS - O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O"

На основании термодинамического анализа систем с участием сульфидных минералов, предложено два основных пути растворения в кислой среде [102], а именно неокислительный (уравнение (1.23)) и окислительный (уравнения (1.24, 1.25)). Например, для двухвалентного сульфида никеля:



Согласно диаграммам “Eh-pH” термодинамически не выгодно проводить неокислительное растворение. При проведении окислительного растворения сульфидов металлов после начальной стадии быстрого взаимодействия наблюдается снижение удельной скорости, вызванной пассивацией поверхности. В работах [96, 102-104] изучена кинетика растворения сульфидов и рассмотрены механизмы пассивации сульфидов металлов в окислительных кислых средах. Эксперименты показали сходство селективного растворения сульфидных минералов из сплавов и порошковых систем, при которых образуются растворимые, переходящие в водную фазу, и твердые продукты реакций, остающиеся на поверхности, где происходят существенные изменения в составе и строении поверхности и приповерхностных слоев сульфидных фаз. Обычно считают, что именно такие продукты как элементная сера, оксиды, гидроксиды, малорастворимые соли металлов оказывают определяющее влияние на кинетику процессов, в частности, экранируют поверхность, вызывая пассивацию сульфидов.

Авторы работ [105, 116] исследовали скорость растворения хизлевудита ( $Ni_3S_2$ ) в серной кислоте в присутствии катионов меди  $Cu^{2+}$ . Они представили следующей последовательностью стадий:



Суммарное уравнение реакции процесса:

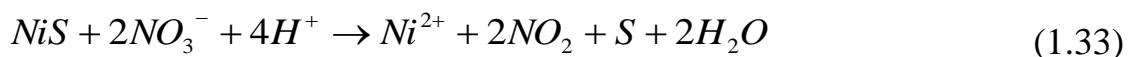
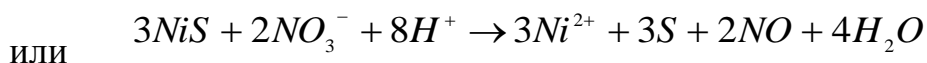


Герлах и др. [106] изучали растворение синтетического миллерита ( $NiS$ ) и хизлевудита ( $Ni_3S_2$ ) в серной кислоте. Они обнаружили, что скорость растворения  $NiS$  была сопоставима со скоростью  $Ni_3S_2$ , кроме того в качестве промежуточного твердого продукта образуется элементная сера.

Синев в работе [107] также подтвердил наличие элементарной серы и миллерита на поверхности зерен хизлевудита при растворении в хлороводородной и серной кислотах при нормальном давлении. Повышение внутренних напряжений на поверхности зерен хизлевудита влияло на постепенное осаждение миллерита, особенно вдоль пор и микротрещин, что вызывало ускоренный процесс растворения.

Е. Питерс и др. [108] изучали поведение сульфидного концентрата никеля при атмосферном давлении в растворе серной кислоты. При этом использовании  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Fe (III)}$  в качестве окислителей при  $\text{pH}=1$  и температуре  $90^\circ\text{C}$ . Установлено, что использование нитрата натрия дает более высокую скорость растворения, чем катионы железа (III).

Дифракционными методами в [108] исследована реакционная поверхность сульфида  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  и установлено, что основными продуктами являлись  $\text{NiS}$  и  $\text{S}$ . Обнаружено, что количество серы, образованной в ходе реакции, увеличивалось с увеличением концентрации  $\text{NaNO}_3$ . Авторы считают, что следующие две реакции, описывают процесс растворения:



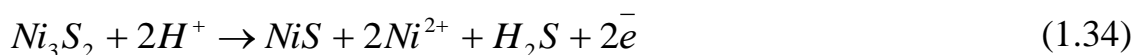
Образование монослоя серы на поверхности сульфида никеля приводит к уменьшению скорости растворения. Скорость растворения существенно замедляется по мере протекания реакции. Лимитирующей стадией является реакция на поверхности. Рассчитана энергия активации, которая для начальной стадии процесса растворения равна  $88 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Принц Д., Давенпорт В. и Арал К. [109] исследовали влияние стехиометрического состава на окислительное растворение хизлевудита в азотной кислоте. Выявлено, что электрические свойства, существенно не влияют на скорость его окислительного растворения. Показано, что хизлевудит в окислительных условиях в качестве продуктов растворения дает ионы сульфата и элементарную серу.

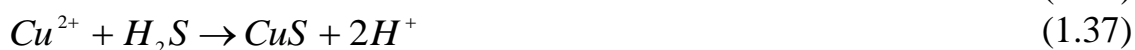
В работе В. Мулак [110, 112] исследовано влияние концентрации кислоты, температуры, интенсивности перемешивания, а также присутствия ионов Cu(II) и Fe(III) на скорость растворения порошкообразных сульфидов Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> и NiS. Обнаружено, что температура и концентрация раствора кислоты имеет значительное влияние на скорость растворения сульфида никеля. При концентрации 2.0 моль·дм<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub>, в качестве побочного продукта реакции наблюдалось образование H<sub>2</sub>S. Рост концентрации от 3.0 моль·дм<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub> значительно увеличивает скорость растворения, что объясняется возрастанием скорости окисления сульфида до сульфат-ионов. Также показано каталитическое действие ионов Cu(II) и Fe(III) на скорость растворения Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> и β-NiS.

Каталитическое влияние иона меди Cu<sup>2+</sup> на процесс растворения Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> в азотной кислоте, авторы объясняют следующим механизмом [110]:

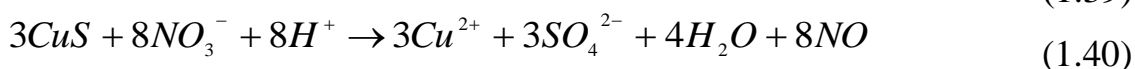
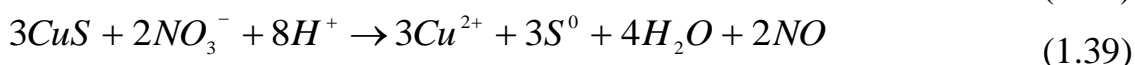
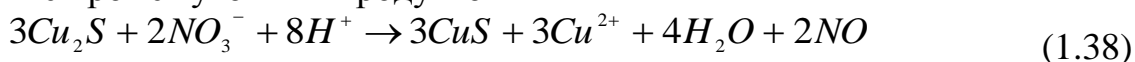
Кислотное растворение



Образование промежуточных продуктов



Окисление промежуточных продуктов



Предполагается, что выше рассмотренные реакции, аналогичны для процесса растворения Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, происходящего в присутствии железа. При этом возможно образование Fe<sup>2+</sup>, FeS и FeS<sub>2</sub>.

В работе [111] описана кинетика растворения синтетического порошкообразного Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> в сернокислом растворе, содержащем в качестве окислителя K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Показано, что в процессе растворения на поверхности Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> образуется пленка серы. Лимитирующей стадией растворения авторы считают диффузию реагентов через слой промежуточного твердого продукта

(внутренняя диффузия). Величину энергии активации определяли для интервала 30-50<sup>0</sup>С, она составляет 23.9 кДж/моль. Концентрация К<sub>2</sub>Сr<sub>2</sub>О<sub>7</sub> в пределах от 10 до 200 мМоль/дм<sup>3</sup> практически не влияет на скорость перехода Ni в раствор. При начальной концентрации серной кислоты < 0,1 моль/дм<sup>3</sup> скорость растворения низка. Оценено влияние исходного размера частиц Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (d<sub>0</sub>) на величину константы скорости (k), соответствующей выбранной модели:

$$1 - 2/3 \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt, \quad (1.41)$$

где  $\alpha$  - степень превращения сульфида. Показано, что  $k = const / d_0^2$ .

В работе Д. Мюр и Е. Хо [113] изучена кинетика процесса растворения NiS в серной и хлороводородной кислоте в присутствии ионов Cu(II) и Fe(III). Носителями катиона металлов служили растворы (CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) и (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) соответственно. Скорость растворения сульфида никеля в присутствии катионов была в 2-3 раза выше, чем при растворении в одномолярной хлороводородной кислоте без них. Предполагаемый механизм каталитического растворения NiS в HCl описывается уравнениями:

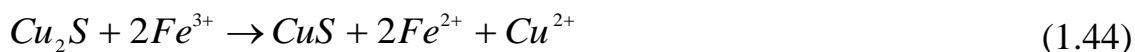
Кислотное растворение



Образование промежуточных продуктов



Окисление промежуточных продуктов



Работа [114] посвящена изучению кинетики и механизма анодного растворения синтетического сульфида никеля (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) в 1 н растворе серной кислоты. Хизлевудит получен спеканием порошков никеля и серы взятым в стехиометрическом соотношении. В вакуумированную кварцевую ампулу загружали предварительно спрессованные таблетки исходных веществ и медленно нагревали до 700<sup>0</sup>С со скоростью 2-5<sup>0</sup> в минуту, выдерживая при

данной температуре в течении 3 часов. Выход продукта синтеза составил 56,5%.

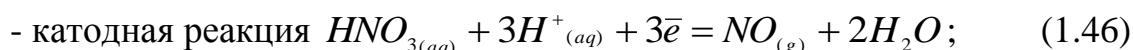
Методом анодной поляризации исследован процесс растворения синтетического минерала в серной кислоте. Выявлено 3 основных стадии процесса:

I стадия – включает в себя растворение сульфида никеля  $Ni_3S_2$  с образованием промежуточного продукта растворения  $H_2S$ ;

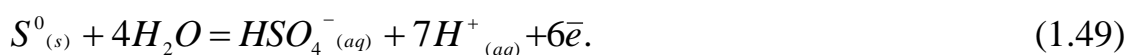
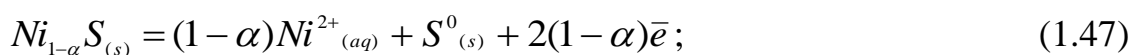
II стадия – окислительное растворение  $Ni_3S_2$  с образованием высшего сульфида никеля  $NiS$  и последующего его растворения, в качестве промежуточного продукта реакции служит элементарная сера  $S^0$ ;

III стадия – окислительное растворение сульфида никеля (II) и окисление серы до сульфата.

Авторы работы [115], изучали кинетику окислительного растворения порошкообразных сульфидов никеля общей формулой  $Ni_{1-\alpha}S_{(ТВ)}$  (где  $0 < \alpha < 0.5$ ) в растворах азотной кислоты. Рассмотрено влияние ОВП раствора азотной кислоты на скорость растворения  $Ni_{1-\alpha}S$ . Обнаружено, что сульфиды с не стехиометрическим составом окисляются активно при потенциале 40 мВ, что вызывает значительное увеличение концентрации ионов  $Ni^{2+}$ . Причем на сульфидах со стехиометрическим составом такого не наблюдается. Реакции окислительного растворения сульфидов никеля имеют вид:



- анодная реакция



В данной работе приведены результаты кинетических экспериментов по растворению сульфидов в растворах азотной кислоты с концентрацией  $C(HNO_3) = 4 \text{ кмоль/м}^3$  при температуре процесса  $T=348 \text{ К}$ . Выявлено резкое увеличение скорости растворения образцов при начальном этапе



растворения, и дальнейшего его протекание с постоянной скоростью, не зависимо от стехиометрического состава сульфидов никеля.

Авторы работы [115] рассчитали модель скорости окислительного растворения сульфидов никеля состава NiS-Ni<sub>0,955</sub> в растворах азотной кислоты имеет вид:

$$-d[Ni_{1-\alpha}S]/dt = Z \cdot \exp(-Ea/RT) \cdot A_{Ni_{1-\alpha}S} \cdot [HNO_3] \quad (1.50)$$

где  $-d[Ni_{1-\alpha}S]/dt$  - скорость процесса растворения;  $Z$  - константа;  $A$  - площадь поверхности сульфида никеля.

Константа скорости процесса зависит от концентрации кислоты и площади поверхности образца, указывая на первой порядок реакции.

Кажущаяся энергия активации окислительного растворения равна 63.2 кДж/моль для стехиометрического сульфида и 58.2 кДж/моль для нестехиометрического образца. Исходя из этого, авторы утверждают, что в качестве лимитирующей стадии является поверхностная реакция окисления сульфида.

### 1.3 Постановка задачи исследования

Анализ литературных источников показывает, что кинетика кислотного растворения сульфида никеля (II) исследована недостаточно.

В опубликованных по этой теме работах выполнены исследования на порошкообразных образцах, что затрудняет методически корректную интерпретацию полученных кинетических характеристик. В них отсутствуют сведения об исследовании кинетики растворения сульфида никеля (II) в условиях равнодоступной поверхности, поэтому представляется целесообразным исследовать кинетику окисления указанного сульфида в водных растворах окислителей в условиях регулируемой конвекции, с использованием метода вращающегося диска.

Представляет интерес получение математических моделей исследуемых процессов, позволяющих рассчитать величину скорости растворения при различных сочетаниях концентрации реагентов,

температуры, интенсивности перемешивания и продолжительности взаимодействия.

Цель работы заключается в исследовании кинетики гидролитического и окислительного процесса растворения сульфида никеля (II) в растворах азотной, серной кислот и перексиде водорода методами вращающегося диска и полного факторного эксперимента. Выбор реагентов продиктован как теоретическими, так и практическими соображениями. Азотная, серная кислота и пероксид водорода широко используются в гидрометаллургии. Пероксид водорода, кроме того, представляет собой промежуточный продукт окислительных процессов, протекающих с участием растворенного кислорода.

Для достижения поставленной цели необходимо решить задачи:

- синтезировать и подготовить модельные образцы сульфида никеля (II) для проведения кинетического эксперимента;
- установить кинетические закономерности взаимодействия сульфида никеля (II) с растворами  $H_2SO_4$ ,  $H_2O_2$  и  $HNO_3$  путем построения математических моделей процессов и их физико-химической интерпретации;
- определить режимы протекания процессов;
- рассмотреть возможные механизмы процессов растворения;
- выявить лимитирующие стадии;
- исследовать каталитическое влияние катионов  $Cu^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  на скорость растворения синтезированного миллерита в кислых средах;
- исследовать состояние реальной поверхности сульфида никеля при взаимодействии с водными растворами кислот.

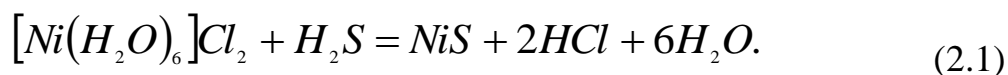
Полученные кинетические характеристики представляют фундаментальный интерес и могут быть применены для совершенствования имеющихся и разработки перспективных технологий его селективного гидрохимического окисления.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ СУЛЬФИДА НИКЕЛЯ (II)

### 2.1 Получение сульфида никеля (II)

Синтез сульфида никеля (II) проводили по методике описанной ранее [117, 118]. В работе использовали  $\alpha$ -NiS (миллерит).

Синтетический миллерит получен путем осаждения из раствора по реакции:



При выпадении в осадок сульфида никеля с целью исключения окисления в ходе синтеза продували азотом. Использована установка, схема которой дана на рисунке 2.1. В колбу 1 помещали раствор, содержащий 0.4 моль·эquiv/дм<sup>3</sup> NiCl<sub>2</sub> и 0.8 моль/дм<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>Cl приготовленные из препаратов квалификации «ч.д.а.». Сероводород получали реакцией между сульфидом железа (II) «ч.д.а.», помещенным в колбу 2 под слоем дистиллированной воды, и концентрированной хлороводородной кислотой, подаваемой из делительной воронки 3.

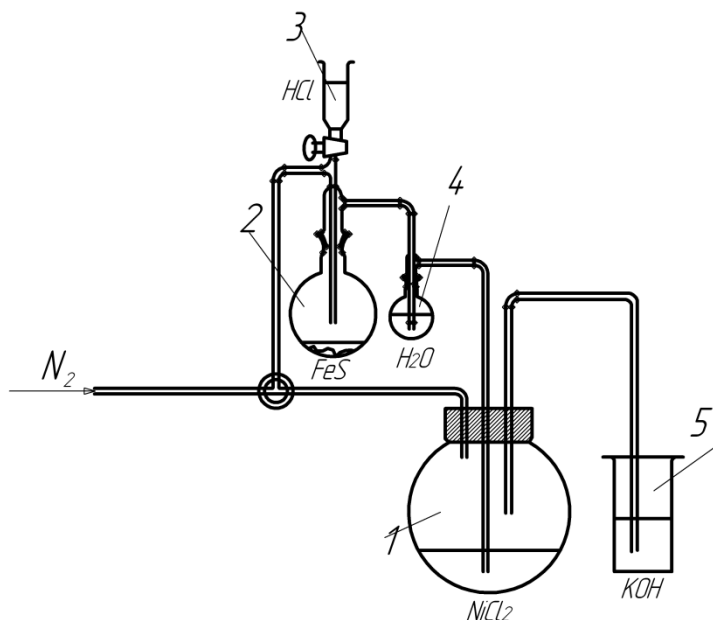


Рисунок 2.1 – Установка для получения сульфида никеля

Синтез вели при комнатной температуре. Реакционные жидкости в колбах 1 и 2 не разогревались до кипения вследствие охлаждения в токе азота.

Образующийся в колбе 2 чистый без примесей  $\text{CO}_2$  сероводород поступал в колбу 1 после промывалки 4, наполненной дистиллированной водой.

В поглотительной склянке 5 с насыщенным раствором  $\text{KOH}$ , являющейся гидрозатвором, исключая попадание воздуха в систему, происходило улавливание не прореагировавшего сероводорода.

Осажденный  $\text{NiS}$  10-15 раз промывали декантацией горячей водой, фильтровали через воронку Бюхнера с бумажным фильтром, обеспечивая разрежение при помощи водоструйного насоса. Сырой осадок сушили в течение 8 ч, в вакуумируемой колбе, подключенной к водоструйному насосу, поскольку сульфид никеля (II) на воздухе переходит в  $(\text{NiOH})_2\text{S}$ . В конце сушки температуру медленно поднимали до  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Выход продукта составил 65%, поскольку  $\text{NiS}$  после промывания плохо оседает.

Синтезированный препарат по результатам химического анализа отвечал стехиометрии  $\alpha\text{-NiS}$ , мелкозернистый чёрный порошок, растворимый в разбавленной соляной кислоте.

## **2.2 Приготовление компактных образцов**

Метод вращающегося диска предъявляет определенные требования к исследуемым образцам – низкую пористость, механическую прочность, достаточную площадь плоской поверхности контакта с раствором.

Диски из сульфида никеля, готовили путем прессования, полученного порошка с применением органического вяжущего материала. Клей БФ-2, соответствующий ГОСТу 12172-74, состоящий из резольных фенолформальдегидных смол и поливинилбутираля, разбавляли этанолом в отношении 1 : 2. Приготовленный раствор добавляли в синтезированный

сульфид никеля из расчета  $0.5 \text{ см}^3$  на 2 г порошка, тщательно перемешивали и сушили при температуре  $40^\circ\text{C}$  на протяжении 30 минут. Полученную композицию подвергали прессованию в специальной прессформе гидравлическим прессом. При этом выдерживали при удельном давлении 300 МПа в течение 5 минут. Для завершения процесса полимеризации связующего вещества, полученные при прессовании диски выдерживали при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение одного часа в сушильном шкафу [119].

Приготовленные образцы клеивали эпоксидным клеем в цилиндрическую оправку, шлифовали и полировали рабочую поверхность шлифовальной бумагой с размерами абразивных зерен 0-5 мкм. При этом полимер, склеивающий зерна кристаллов, вел себя как инертное вещество. На шлифованной рабочей поверхности диска прослойки полимерного вяжущего занимали пренебрежимо малую площадь и не искажали ход кинетической зависимости (рис.2 а). По результатам сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) средний размер зерен  $13 \times 6 \text{ мкм}$  (рис. 2 б).

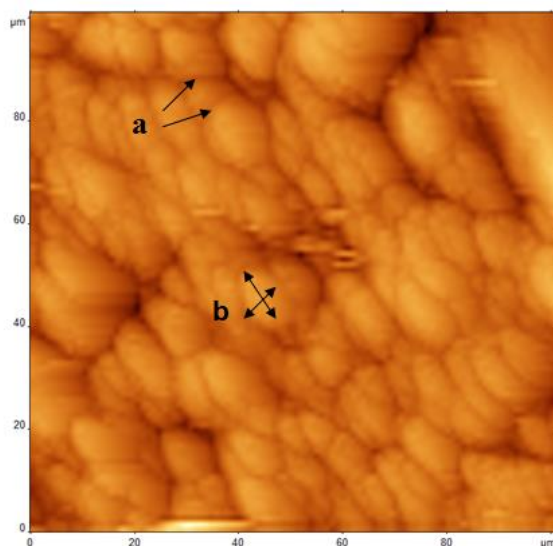


Рисунок 2.2 - Сканирующая зондовая микроскопия поверхности диска сульфида никеля  $100 \times 100 \text{ мкм}$

### 2.3 Метод вращающегося диска при исследовании кинетики растворения сульфида никеля

Наиболее достоверные данные о кинетике процессов растворения получают методом вращающегося диска. Разработке установки для исследования процессов растворения методом вращающегося диска посвящены следующие работы [124-126].

Используемая в работе 4-секционная установка позволяет варьировать частоту вращения диска в пределах  $1,6 - 25 \text{ с}^{-1}$ , и поддерживать температуру в реакционном сосуде от 293 до 353 К с точностью 0.5 К. Одновременно исследовали кинетику растворения четырех образцов в идентичных или различных условиях запланированных опытов.

Схема одной из секций установки представлена на рисунке 2.3.

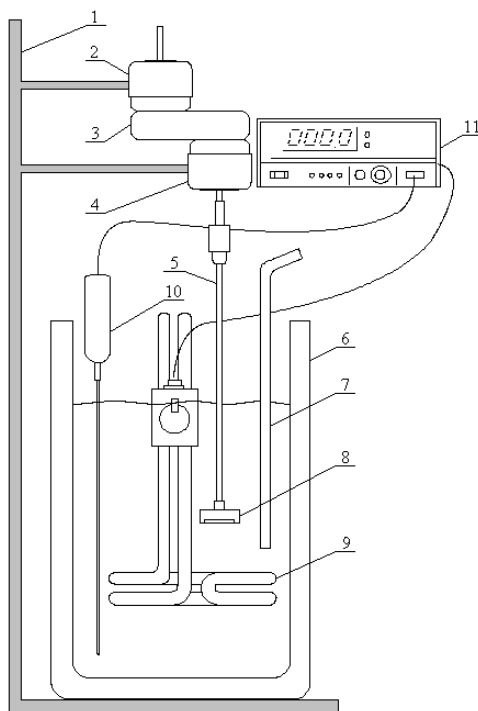


Рисунок 2.3 – Схема одной секции лабораторной установки для исследования кинетики методом вращающегося диска: 1- кронштейн штатива; 2- двигатель; 3- редуктор; 4- втулка; 5- вращающийся вал; 6- реактор; 7- пробоотборник; 8- держатель с диском; 9- нагреватель; 10- контактный термометр; 11- термореле

Перед исследованием скорости растворения диск минуту выдерживали в таком же растворе (объемом 100 см<sup>3</sup>) что и в предстоящем опыте. После чего его промывали дистиллированной водой и переносили сосуд с раствором, предварительно нагретым до заданной температуры, и включали секундомер. Через выбранный промежуток времени отбирали пробы раствора, в которых определяли содержание ионов металла. Скорость растворения рассчитывали по количеству ионов металла, переходящих в раствор в единицу времени с 1 дм<sup>2</sup> геометрической поверхности диска.

Массу растворенного компонента рассчитывали с учетом его содержания в пробах и изменения общего объема раствора по формуле:

$$m_i = q_i \cdot \frac{V - \sum_{i=1}^n v_i}{v_i} + \sum_{i=1}^n q_i, \quad (2.2)$$

а при  $v_i = \text{const}$

$$m_i = q_i \cdot \left( \frac{V}{v_i} - i \right) + \sum_{i=1}^n q_i, \quad (2.3)$$

где  $V$  – общий объем раствора, см<sup>3</sup>;  $v_i$  – объем  $i$ -й пробы, см<sup>3</sup>;  $q_i$  – масса металла в  $i$ -й пробе, г;  $n$  – количество отобранных проб;  $m_i$  – общая масса растворенного металла к моменту после отбора  $i$ -й пробы, г.

Количество металла, перешедшего в раствор с 1 дм<sup>2</sup> реакционной поверхности вращающегося диска,  $Q_i$  (моль·дм<sup>-2</sup>) определяли по формуле

$$Q_i = \frac{m_i}{M \cdot S}, \quad (2.4)$$

где  $M$  – молярная масса металла, г·моль<sup>-1</sup>.

После расчета количества металла строили кинетическую кривую график зависимости  $Q_i = f(\tau)$ . Затем по тангенсу угла наклона кинетической зависимости находили скорость растворения  $W$  (рисунок 2.4а). Если кинетическая зависимость была нелинейной, то скорость растворения определяли по линейному участку от первой экспериментальной точки как

тангенс угла наклона касательной, преобразованной системы координат к кривой (рисунок. 2.4б).

Найденная таким образом скорость растворения соответствует режиму, устанавливающемуся после протекания начального периода растворения, который может иметь несколько иные закономерности (например, вследствие растворения частичек сульфида, оставшихся после шлифования).

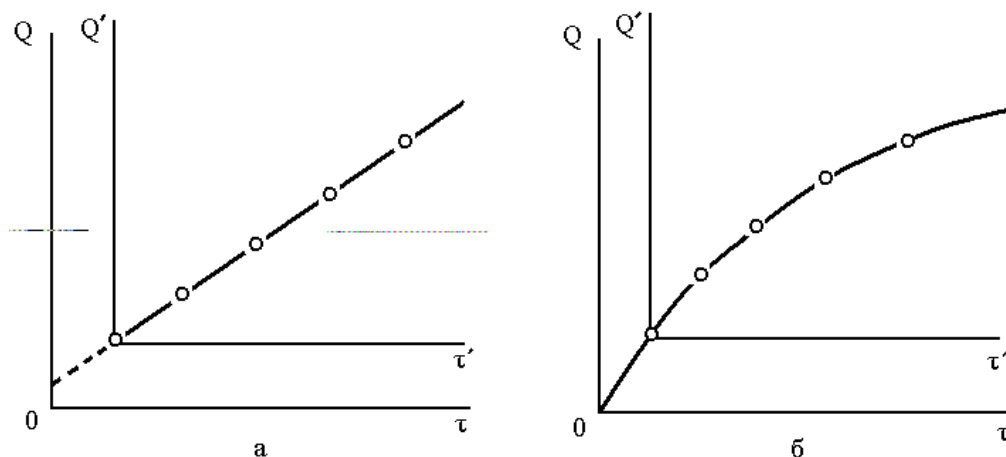


Рисунок 2.4 – Зависимость количества ионов металла в растворе от времени

Все вычисления и построение графиков проводилось в среде Microsoft Excel, для этого были разработаны электронные таблицы.

#### 2.4 Определение концентрации ионов никеля в пробах

Удельную скорость растворения оценивали по количеству катионов  $Ni^{2+}$ , переходящих в раствор за единицу времени с единицы площади поверхности диска ( $Q$ , моль/дм<sup>2</sup>). Концентрацию катионов никеля определяли методами переменноточковой полярографии на полярографе «ППТ-1» и атомно-абсорбционного анализа на спектрометре «Спираль-17». Чувствительность этих методов позволяет определять концентрацию металла в растворе порядка  $10^{-7}$  моль/л [120]. Отдельными опытами определена равноценность двух методов анализа – удельные скорости растворения при одинаковых условиях отличались не более чем на 3%.



#### ***2.4.1 Подготовка проб к анализу***

Для подготовки рабочих проб к анализу, необходимо удаление из них остатков окислителя с превращением в форму, удобную для проведения определения. Для этого взятые пробы выпаривали досуха на песчаной бане в термостойких химических стаканчиках. После чего твердый остаток выдерживали в течение 2-5 мин при температуре бани до исчезновения видимых признаков реакции разложения, затем их остужали и небольшими порциями добавляли точно отмеренный объем 2 М раствора соляной кислоты и дистиллированную воду, добиваясь полного растворения остатка. Полученный раствор количественно переносили в мерные колбы для проведения анализа [119].

Если полученные пробы содержали взвешенные частицы, перед разложением в них добавляли 1-2 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и затем проводили мокрое озоление – упаривание проб на песчаной бане до образования белого дыма. После окисления примесей концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворы становились прозрачными и бесцветными. При неполном устранении примесей процедуру повторяли. Если в результате обработки серной кислотой раствор приобретал желтую окраску, к нему добавляли 2-3 см<sup>3</sup> 50% раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и снова упаривали до полного разложения пероксида водорода и появления белого дыма. После остужения к полученному раствору приливали небольшое количество дистиллированной воды и избыток 10%-ного раствора аммиака до появления характерного резкого запаха. После этого стаканчики вновь помещали на песчаную баню и упаривали до тех пор, пока объем раствора в них не становился минимальным (до начала выпадения кристаллов). Затем стаканчики с бани снимали, а их содержимое после охлаждения растворяли в минимальном объеме дистиллированной воды и количественно переносили в мерные колбы для проведения анализа [119].

#### 2.4.2 Полярографическое определение никеля

Прямая пропорциональная зависимость между диффузионным током (или высотой волны) и концентрацией деполяризатора позволяет использовать полярографию для идентификации количественного определения электроактивных веществ [122]. В полярографии в качестве индикаторного применяется ртутный капающий микроэлектрод.

Процессы восстановления на микроэлектроде протекают в диффузионном режиме, а наблюдаемый предельный диффузионный ток ( $i_g$ ) подчиняется уравнению Ильковича:

$$i_g = 708,2n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C \quad (2.5)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея, А·с/ моль;  $D$  – коэффициент диффузии электродноактивного вещества, см<sup>2</sup>/с ;  $C$  – концентрация определяемого вещества в объеме раствора, моль/дм<sup>3</sup>;  $m$  – скорость вытекания ртути мг/с;  $t$  – период капания ртути, с.

Миграция ионов под действием градиента электрического потенциала совпадает по направлению с диффузионной, протекающей под действием градиента химического потенциала (в первом приближении – под действием градиента концентрации). Поэтому величину  $i_g$ , регистрируют при условии сведения к минимуму миграционного тока. С этой целью в раствор добавляют значительный избыток (до 1000-кратного) фонового электролита, и измерение проводят в отсутствие перемешивания. Чтобы избежать влияния растворенного кислорода, его удаляют продувкой азота или химическими методами [121].

Для контроля содержания катионов  $Ni^{2+}$  в растворе использовали метод полярографии переменного тока [137, 139]. Приготовленную пробу для анализа переносили в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, добавляли один кристаллик сульфита натрия, перемешивали, добиваясь растворения  $Na_2SO_3$ , и доводили до метки содержимое колбы аммиачно-хлоридным фоном, содержащий (53.5г  $NH_4Cl$ , 39 см<sup>3</sup> 25%-ного аммиака и 30 г  $Na_2SO_4$  на 1 дм<sup>3</sup> водного раствора). Полученный раствор заливали в рабочую ячейку и

анализировали при скорости развертки потенциала  $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  и переменноточковом смещении потенциала  $-40 \text{ мВ}$ . Потенциал ртутного капельного электрода изменяли в пределах от  $-0.9$  до  $-1.6 \text{ В}$  (относительно насыщенного каломельного электрода). Величина потенциала полуволны восстановления катионов никеля равна  $-1.33 \text{ В}$  (относительно н.к.э.) [138, 139].

Анализ проводили методом добавок, сравнивая высоты пиков на полярограммах, полученных при анализе пробы раствора с неизвестным содержанием  $\text{Ni}^{2+}$  и пробы этого же раствора с добавкой известного количества стандартного раствора  $\text{Ni}^{2+}$ . Массу катионов цинка в пробе  $m_x$  рассчитывали по формуле:

$$m_x = \frac{m_{\text{доб}}}{(I_{x+\text{доб}} / I_x) \cdot ((V_{\text{доб}} / V_x) + 1) - 1}, \quad (2.6)$$

где  $m_{\text{доб}}$  – масса катионов никеля в добавке стандартного раствора;  $I_x$  и  $I_{x+\text{доб}}$  – аналитический сигнал (высота пика), полученный при полярографировании соответственно анализируемой пробы и анализируемой пробы с добавкой стандартного раствора;  $V_x$  и  $V_{\text{доб}}$  – объем соответственно анализируемого раствора ( $25 \text{ см}^3$ ) и добавки стандартного раствора  $\text{Ni}^{2+}$ .

#### **2.4.3 Атомно-абсорбционный анализ никеля**

Для подтверждения результатов анализов, проведенных методом переменноточковой полярографии, в ряде случаев, параллельно проводили анализ тех же проб методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре «Спираль-17». Атомно-абсорбционный анализ является наиболее чувствительным, быстрым и точным методом анализа для количественного определения никеля в растворе. Одно из главных его достоинств является селективность и малое влияние состава пробы на результаты анализа. Практически исключена возможность взаимного наложения резонансных линий различных элементов при проведении измерений [127, 128, 130].

Величина атомного поглощения ( $D$ ) связана с концентрацией атомов в основном состоянии ( $C_{ат}$ ) и, следовательно, с концентрацией элемента по основному закону светопоглощения (рис. 2.5):

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = k l C_{ат} \quad (2.7)$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивность падающего и прошедшего излучения, соответственно;  $k_{ат}$  – коэффициент поглощения света свободными атомами;  $l$  – длина оптического пути (толщина слоя атомного пара).

Следует отметить, что количественный атомно-абсорбционный анализ возможен при соблюдении двух условий, сформулированных Уолшем [129]:

1) источник первичного излучения испускает линию с длиной волны, равной длине волны, соответствующей максимальному поглощению атомных паров;

2) полуширина линии поглощения атомных паров должна быть по крайней мере в 2 раза больше полуширины линии испускания источника.

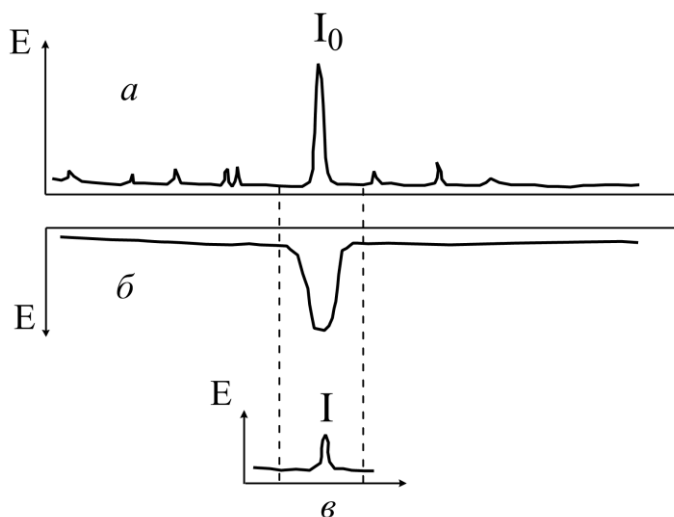


Рисунок 2.5 – Спектры первичного излучения (а), поглощения атомным паром (б) и результирующий эмиссионный (в)

Для нахождения неизвестной концентрации никеля в пробе применяли метод добавок [131].

В мерной колбе на 100.00 см<sup>3</sup>, готовили рабочий раствор никеля с концентрацией 500 мкг/л. Для этого 5.00 см<sup>3</sup> стандартного раствора с содержанием 0.5 мкг/мл пипеткой отбирают в мерную колбу и доводят до метки фоном. Затем наливали в пробоотборник для автоматической компенсации фона. Проводили измерение оптической плотности D по которому подбираем разбавление анализируемого раствора так, чтобы величина D не превышала 2 – 3 единиц оптической плотности. Отбирали пипеткой расчетный объем анализируемого раствора (V<sub>a</sub>), переносили его в 3 мерные колбы на 50.00 см<sup>3</sup> (V<sub>к</sub>), (в первую колбу добавку не вводили; во вторую добавили 1.00 см<sup>3</sup> рабочего раствора никеля; в третью 2.00 см<sup>3</sup> рабочего раствора никеля). Растворы в колбах довели до метки фоном и перемешивали. Затем наливали растворы из колб в пластиковые пробирки и помещали их в соответствующие позиции столика пробоотборника. Аналитический сигнал для каждого из растворов стандартной серии измеряли не менее трех раз. Строили градуировочный график в координатах атомное поглощение D – концентрация добавки (мкг/л) и, используя метод наименьших квадратов, рассчитывали коэффициенты градуировочной зависимости.

Концентрацию никеля в анализируемом растворе рассчитывали с учетом разбавления:

$$C_{Ni} = C \cdot \frac{V_k}{V_a} = \text{мкг/л} \quad (2.8)$$

## 2.5 Построение математических моделей процессов растворения

Основная часть экспериментальных результатов представлена в виде кинетических моделей, полученных с применением метода ортогонального факторного планирования эксперимента [141-143]. Изучали зависимость удельного количества металла, переходящего в раствор с поверхности диска ( $Q$ , моль·см<sup>-2</sup> или моль·дм<sup>-2</sup>) от четырех влияющих факторов: концентрации

реагента-растворителя ( $C$ , моль·дм<sup>-3</sup>), температуры ( $T$ , К), частоты вращения диска ( $\omega$ , с<sup>-1</sup>) и продолжительности опыта ( $\tau$ , с).

Величина  $Q$  согласно работам [119, 124] находится в степенной или экспоненциальной зависимости от вышеизложенных факторов:

$$Q = k \cdot C^n \cdot \omega^m \cdot \tau^p \cdot \exp(-E_{акт} / RT). \quad (2.9)$$

Логарифмирование этого уравнения приводит зависимость к линейному виду

$$\ln Q = \ln k + n \cdot \ln C + m \cdot \ln \omega + p \cdot \ln \tau + q/T, \quad (2.10)$$

где  $q = -E_{акт}/R$ .

С целью упрощения ожидаемой полиномиальной модели в качестве влияющих факторов выбирали  $\ln C$ ,  $(1/T)$ ,  $\ln \omega$  и  $\ln \tau$ , а в качестве функции отклика –  $\ln Q$ . Замена переменных

$$y = \ln Q; \quad X_1 = \ln C; \quad X_2 = 1/T; \quad X_3 = \ln \omega; \quad X_4 = \ln \tau$$

и переход к безразмерным значениям влияющих факторов  $x_i$  по формуле:

$$x_i = (X_i - \bar{X}_i) / \Delta X_i$$

позволяли в результате полного факторного эксперимента 2<sup>4</sup> [142, 143] получать полиномиальную модель вида (коэффициенты при взаимодействиях третьего и четвертого порядков во всех случаях были незначимы):

$$y = b_0 + \sum_i b_i x_i + \sum_{i \neq j} b_{ij} x_i x_j, \quad (2.11)$$

где  $b_0$ ,  $b_i$ ,  $b_{ij}$  – коэффициенты, рассчитанные по формулам:

$$b_0 = \sum_{u=1}^N x_0 y_u / N = \bar{y}; \quad b_i = \sum_{u=1}^N x_{iu} y_u / \sum_{u=1}^N x_{iu}^2; \quad b_{ij} = \sum_{u=1}^N x_{iu} x_{ju} y_u / N,$$

в которых  $x_{iu}$  и  $x_{ju}$  – единичные векторы – кодированные значения  $i$ -го и  $j$ -го факторов в  $u$ -м опыте;  $y_u$  – значение функции отклика в этом же опыте;  $x_i$ ,  $x_j$  – значения факторов, кодированные по формуле:  $x_i = (X_i - \bar{X}_i) / \Delta X_i$ , где  $X_i$  – натуральное значение  $i$ -го фактора (в единицах измерения физической

величины);  $\bar{X}_i$  – среднее значение фактора:  $\bar{X}_i = (X_{i(-)} + X_{i(+)})/2$ , где индексы (-) и (+) означают натуральные значения фактора на нижнем и верхнем уровне соответственно; величина  $\Delta X$  - интервал варьирования.

Значимыми полагали те коэффициенты, абсолютная величина которых превышала границу фона ошибок [141], т. е.

$$\left| b_{i(ij)} \right| \geq t_{\alpha, (N-1)} \cdot \sqrt{S_{воспр}^2 / N}, \quad (2.12)$$

где  $t_{\alpha, (N-1)}$  – табличное значение критерия Стьюдента (при доверительной вероятности  $\alpha$  (обычно принимали  $\alpha=0,95$ ) и числе степеней свободы  $(N-1)$ );  $S_{воспр}^2$  – дисперсия воспроизводимости, найденная в результате проведения  $n$  параллельных опытов в центре плана:

$$S_{воспр}^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{cp})^2 / (n-1), \quad (2.13)$$

где  $y_{cp}$  – среднее значение отклика  $y$  по данным  $n$  параллельных опытов.

Считается, что полученная модель адекватно представляет процесс, если расчетное значение критерия Фишера  $F_{расч}$  меньше его табличного значения  $F_{табл}(\alpha, f_1, f_2)$  для данных условий (при доверительной вероятности  $\alpha$  и степенях свободы  $f_1 = N - (f + 1)$  и  $f_2 = N - 1$ , где  $f$  – число влияющих факторов) [141-143]:

$$F_{расч} < F_{табл}(\alpha, f_1, f_2). \quad (2.14)$$

Расчетное значение критерия Фишера равно отношению дисперсий:

$$F_{расч} = S_{ад}^2 / S_{воспр}^2, \quad (2.15)$$

где  $S_{ад}^2$  – дисперсия адекватности, рассчитываемая по формуле

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_{i,расч} - y_{i,эксп})^2}{N - (f + 1)}, \quad (2.16)$$

где  $y_{i,расч}$  – расчетное значение отклика в  $i$ -ом опыте;  $y_{i,эксп}$  – соответствующее экспериментальное значение.

После отбора значимых коэффициентов и проверки адекватности полиномиальной модели по критерию Фишера ее использовали для описания

изучаемого процесса. Такой подход позволял получить адекватные полиномиальные модели процессов растворения в результате осуществления плана ПФЭ 2<sup>4</sup>. Для случаев, когда скорость не зависела от продолжительности растворения, в качестве функции отклика принимали  $y = \ln W$  и осуществляли план ПФЭ 2<sup>3</sup>.

Адекватную полиномиальную модель с целью проведения ее физико-химического анализа преобразовывали в соответствующее уравнение скорости процесса растворения. Преобразования были следующими. При отсутствии парных эффектов (например, в случае чисто диффузионного режима) после перехода к натуральным переменным полином (2.9) принимает вид уравнения (2.10), потенцирование которого приводит к уравнению вида (2.9), а последующее дифференцирование по  $\tau$  – к уравнению для расчета удельной скорости растворения:

$$W = dQ/d\tau = p \cdot k \cdot C^n \cdot \omega^m \cdot \tau^{p-1} \cdot \exp(q/T). \quad (2.17)$$

При описании смешанного режима в полиноме (2.10) значимыми оказываются коэффициенты при некоторых парных взаимодействиях. Как показали исследования [119, 124, 144], при изучении кинетики растворения вращающихся дисков сульфидов металлов возможны парные эффекты типа «C – T», «C –  $\omega$ » и «T –  $\omega$ ». В случае одновременного их присутствия вид уравнения (2.17) усложняется:

$$W = p_1 \cdot k_1 \cdot C^{n_1 + q_2/T + m_2 \ln \omega} \cdot \omega^{m_1 + q_3/T} \cdot \tau^{p_1 - 1} \cdot \exp(q_1/T) \quad (2.18)$$

или, что равносильно, (2.19)

$$W = p_1 \cdot k_1 \cdot C^{n_1 + q_2/T} \cdot \omega^{m_1 + m_2 \ln C + q_3/T} \cdot \tau^{p_1 - 1} \cdot \exp(q_1/T);$$

$$W = p_1 \cdot k_1 \cdot C^{n_1 + m_2 \ln \omega} \cdot \omega^{m_1} \cdot \tau^{p_1 - 1} \cdot \exp[(q_1 + q_2 \ln C + q_3 \ln \omega)/T],$$

где  $n_1, m_1, q_1$  – преобразованные коэффициенты при линейных составляющих уравнения (2.9);  $m_2, q_2, q_3$  – коэффициенты, характеризующие парные взаимодействия «C – T», «C –  $\omega$ » и «T –  $\omega$ ».

Три варианта уравнения (2.18) приведены с целью наглядного представления о зависимости основных кинетических характеристик



процесса растворения вращающегося диска от сочетания влияющих факторов. По первому из них легко рассчитать пределы и характер изменения порядка по концентрации в зависимости от величин  $T$  и  $\omega$ . Второй дает такие же возможности в отношении показателя степени при частоте вращения диска. Третий показывает, что характер зависимости скорости процесса от температуры в смешанном режиме определяется также сочетанием концентрации реагента и показателя степени при частоте вращения диска.

Константу скорости растворения ( $K_T$ ) рассчитывали из уравнения, имеющего вид (2.13), при условии:  $C = 1$  моль·дм<sup>-3</sup>,  $\omega = 1$  с<sup>-1</sup>. Обычно значения констант скорости приводятся для 298 К. Такие расчетные значения  $K_{298}$  в пределах ошибки опыта соответствуют величинам константы скорости растворения, определяемым как отношение удельной скорости растворения к  $C^n$  и  $\omega^m$  (для нахождения  $n$  и  $m$  по методике [119] необходимо изучение зависимостей  $W = f(C)$  и  $W = f(\omega)$  в выбранных условиях).

Эмпирическое значение энергии активации ( $E_{акт}$ ) рассчитывали из температурной зависимости константы скорости процесса. Третий вариант уравнения (2.14) показывает, что характер влияния температуры на скорость процесса в случае смешанного режима его протекания изменяется в зависимости от сочетания  $C$  и  $\omega$ . В результате появляется дополнительная информация к значению  $E_{акт}$ , позволяющая оценить тенденцию изменения макромеханизма процесса растворения в зависимости от концентрации реагента и интенсивности перемешивания.

## **2.6 Методы изучения структуры и состояния поверхности образцов сульфида никеля**

Изучение поверхности исследуемого сульфида никеля (II) проводили методами рентгенофазового анализа, рентгенофотоэлектронной спектроскопией (РФС), сканирующей зондовой микроскопией (СЗМ). Для анализа методами РФС и РФА получившийся порошок высушивали на

протяжении 5 часов при  $120^{\circ}\text{C}$  и измельчали в ступке. Для исследования поверхности сульфида никеля после его растворения в различных средах брали по 1.5 г приготовленного порошка выдерживали в течении 15 минут в растворах азотной, серной кислот и пероксида водорода с концентрацией  $C_{\text{H}} = 0.1$  моль·экв/дм<sup>3</sup>. После чего промывали дистиллированной водой и сушили. Для сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) готовили образец по пунктам 2.1-2.3 вынимали из оправок и промывали дистиллированной водой.

### ***2.6.1 Рентгенофазовый анализ***

Информацию о кристаллических фазах и элементном составе синтезированных образцов сульфида никеля (II) получали дифракционным порошковым методом рентгенофазового анализа (РФА).

Выбор данного метода обусловлен следующим:

- образец не разрушается при анализе;
- для анализа требуется небольшое количество вещества;
- относительная простота нахождения параметров элементарной ячейки и позволяет определять координаты атомов в элементарной ячейке;
- позволяет исследовать фазовый состав вещества (выполнять качественный и количественный анализы).

Для рентгено-фазового анализа сульфида никеля, использовали рентгеновский дифрактометр XRD-6000 фирмы Shimadzu с излучением  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ .

Рентгенограмма многофазной системы представляет собой результат наложения линий различных фаз. Определение фазового состава изучаемого вещества производили при помощи программных средств используемого дифрактометра, путем сравнения экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными рентгенограммами, используя базу данных ICSD совместно с программой POWD-12++.

Количественный фазовый анализ является вторым этапом, основанный на зависимости интенсивности дифракционных отражений от содержания фазы в исследуемом образце. В нашем случае, из-за отсутствия эталонного образца природного миллерита, использовали метод съемки, при котором интенсивность линий на рентгенограммах фаз пропорциональна объемному содержанию фазы, измеряя абсолютную интенсивность линий каждой фазы на рентгенограмме, определяли процентное содержание каждого соединения в образце [133, 134].

### ***2.6.2 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия***

Для исследования поверхности проведена рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) образцов.

РФЭ спектры были получены с помощью спектрометра ЭС 2403 М-Т СКБ АП РАН оснащенного анализатором энергий RHOIBOS 100-5MCD (SPECS, Германия) и источника рентгеновских лучей XR-50 (SPECS, Германия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое  $Mg_{K\alpha}$  излучение ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Мощность источника излучения 100 Вт. Также была применена низковольтная электронная пушка для нейтрализации заряда образца, который образуется в диэлектриках из-за медленного возмещения потери части электронов вызываемой рентгеновскими лучами. Спектры записаны при давлении  $2 \cdot 10^{-6}$  Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов [135, 136]. В качестве референтного пика использован пик C 1s (285.0 эВ). Обзорные спектры регистрировали с шагом по энергии 0.5 эВ при энергии пропускания анализатора 80 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировались с шагом по энергии 0.05 эВ при энергии пропускания анализатора 7 эВ.

Данный метод основан на измерении кинетической энергии электронов выбитых из образца под действием рентгеновских лучей определенной энергии. Результат съемки образца представляет собой спектр

- график зависимости интенсивности потока эмитированных электронов от энергии связи этих электронов в образце, которую рассчитывают по формуле (2.20) [135]:

$$E_{св} = h\nu - E_{кин} + \varphi, \quad (2.20)$$

где  $E_{св}$  – энергия связи электрона на энергетическом подуровне;  $E_{кин}$  – кинетическая энергия электрона;  $h\nu$  – энергия рентгеновского кванта;  $\varphi$  – работа выхода материала спектрометра.

Затем по спектру проводят качественный (определение химических сдвигов аналитических подуровней элементов) и количественный (определение концентраций атомов на поверхности) анализ.

### 2.6.3 Сканирующая зондовая микроскопия

Сканирование было проведено с помощью сканирующего зондового микроскопа Nano Educator (рис.2.6), предназначенного для измерения трехмерной топологии параметров микрорельефа поверхности конденсированных сред [132, 140].

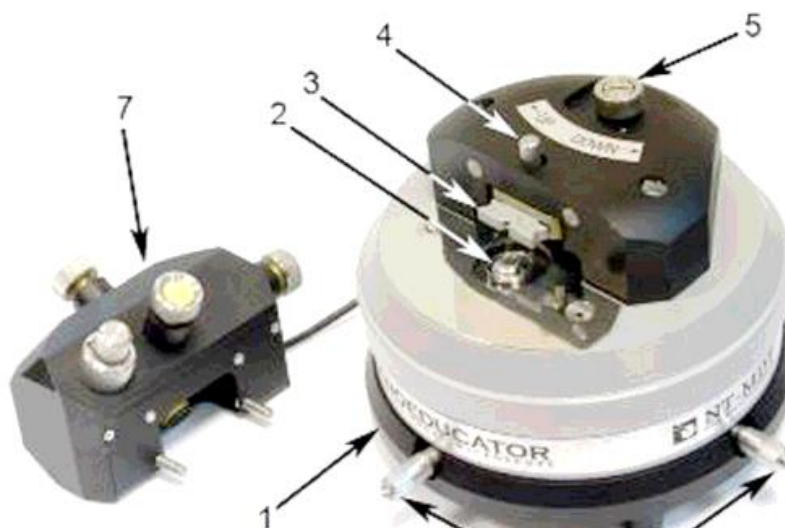


Рисунок 2.6 – Внешний вид измерительной головки СЗМ NanoEducator:

1 –основание, 2 –держатель образца, 3 –датчик взаимодействия, 4 – винт фиксации датчика, 5 –винт ручного подвода, 6 –винты перемещения сканера с образцом, 7 –защитная крышка с видеокамерой

Метод исследования, основан на взаимодействии микрозонда (кантилевера в случае АСМ) с поверхностью образца. Кантилевер представляет собой кремниевую пластинку (3x1.5x0.3 мм) с торчащей из торца шипом, конец которого и зондирует поверхность.

Для исследования поверхности синтезированного сульфида никеля (II) анализ был проведен методом полуконтактной атомно-силовой микроскопии. Перед началом исследования производится калибровка сканера и подготовка кантилеверов, с помощью калибровочной решетки TGZ 3.

Для захвата взаимодействия выполняется процедура контролируемого сближения зонда и образца с помощью механизма автоматизированного подвода.

Программное обеспечение комплекса NANOEDUCATOR совместимо с операционной системой Windows XP. Программа обработки и анализа изображений позволяет представлять данные в 2D и 3D с различными вариантами искусственной подсветки, проводить статистическую обработку, преобразовывать изображения, включая планаризацию и построение сечений.

### ГЛАВА 3. ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СУЛЬФИДА НИКЕЛЯ (II)

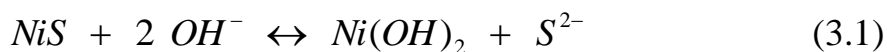
Для исследования кинетики растворения использовали синтезированный сульфид никеля, полученный осаждением. Проведено три синтеза. По результатам рентгенофазового анализа полученных продуктов выбран образец структура и состав которого наиболее близка природному минералу – миллериту. Синтез, проведенный без добавления  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в раствор  $\text{NiCl}_2$  и при нагревании его до  $60^\circ\text{C}$ , в условиях явного избытка  $\text{H}_2\text{S}$ , привёл к получению осадка с наибольшим выходом миллерита, содержащий 86% основного вещества (рис.3.1).

Результаты РФА продуктов параллельных синтезов представлены в приложениях 1-5. Во всех случаях в состав синтезированного сульфида  $\alpha\text{-NiS}$  кроме миллерита входили полидимит  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  и аморфный сульфид никеля [78, 79].

Изучали кинетику растворения сульфида никеля в серной кислоте, перексиде водорода и азотной кислоте, в зависимости от следующих факторов: концентрации реагента, температуры, интенсивности перемешивания и продолжительности процесса.

Проведена термодинамическая оценка возможности гидролитического растворения  $\text{NiS}$ . Для этого рассчитаны величины константы равновесия для щелочной и кислой среды.

Равновесие в щелочной среде в отсутствие комплексообразования:



сильно смещено влево, т.к. рассчитанная для различных модификаций  $\text{NiS}$  константа имеет значения:

$\alpha\text{-NiS}$ :

$$K = \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} \times \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = \frac{PP(\alpha\text{NiS})}{PP(\text{Ni}(\text{OH})_2)} = \frac{3.2 \cdot 10^{-19}}{2.0 \cdot 10^{-15}} = 1.6 \cdot 10^{-4}; \quad (3.2)$$

$\beta$ -NiS:

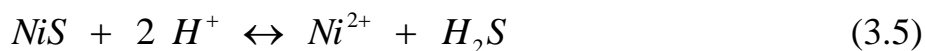
$$K = \frac{[S^{2-}]}{[OH^-]^2} = \frac{[S^{2-}]}{[OH^-]^2} \times \frac{[Ni^{2+}]}{[Ni^{2+}]} = \frac{ПП(\beta NiS)}{ПП(Ni(OH)_2)} = \frac{1.0 \cdot 10^{-24}}{2.0 \cdot 10^{-15}} = 0.5 \cdot 10^{-9}; \quad (3.3)$$

$\gamma$ -NiS:

$$K = \frac{[S^{2-}]}{[OH^-]^2} = \frac{[S^{2-}]}{[OH^-]^2} \times \frac{[Ni^{2+}]}{[Ni^{2+}]} = \frac{ПП(\gamma NiS)}{ПП(Ni(OH)_2)} = \frac{2.0 \cdot 10^{-26}}{2.0 \cdot 10^{-15}} = 1 \cdot 10^{-11}; \quad (3.4)$$

значительно меньше единицы (величины произведения растворимости взяты из [149]). Следовательно, гидролитическое растворение не протекает в щелочной среде.

Для кислотного гидролиза:



Рассчитанные величины констант равновесия имеют значения:

$\alpha$ -NiS:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[H_2S] \cdot [Ni^{2+}]}{[H^+]^2} = \frac{[H_2S] \cdot [Ni^{2+}] [S^{2-}]}{[H^+]^2 [S^{2-}]} = \frac{ПП(\alpha NiS)}{K_I(H_2S) \cdot K_{II}(H_2S)} = \\ &= \frac{3,2 \cdot 10^{-19}}{1.0 \cdot 10^{-7} \cdot 1.3 \cdot 10^{-13}} = 2.46 \end{aligned} \quad (3.6)$$

$\beta$ -NiS:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[H_2S] \cdot [Ni^{2+}]}{[H^+]^2} = \frac{[H_2S] \cdot [Ni^{2+}] [S^{2-}]}{[H^+]^2 [S^{2-}]} = \frac{ПП(\beta NiS)}{K_I(H_2S) \cdot K_{II}(H_2S)} = \\ &= \frac{1 \cdot 10^{-24}}{1.0 \cdot 10^{-7} \cdot 1.3 \cdot 10^{-13}} = 7.7 \cdot 10^{-3} \end{aligned} \quad (3.7)$$

$\gamma$ -NiS:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[H_2S] \cdot [Ni^{2+}]}{[H^+]^2} = \frac{[H_2S] \cdot [Ni^{2+}] [S^{2-}]}{[H^+]^2 [S^{2-}]} = \frac{ПП(\gamma NiS)}{K_I(H_2S) \cdot K_{II}(H_2S)} = \\ &= \frac{2,0 \cdot 10^{-26}}{1.0 \cdot 10^{-7} \cdot 1.3 \cdot 10^{-13}} = 1.54 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Согласно уравнению (3.6) для сульфида никеля модификации  $\alpha$ -NiS значение K превышает единицу. Таким образом, вероятно растворение  $\alpha$ -NiS по гидролитическому механизму.

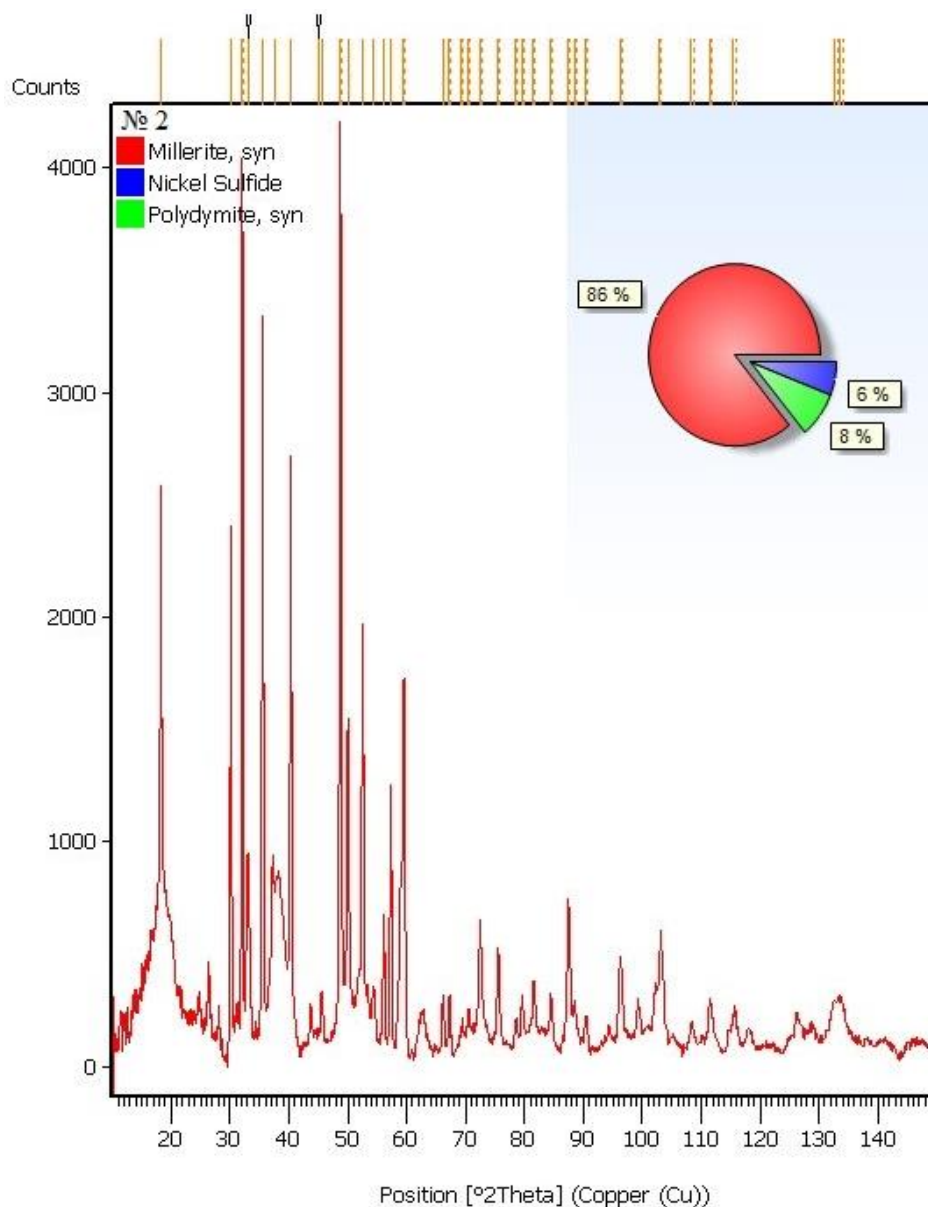


Рисунок 3.1 – Рентгенофазовый анализ синтезированного сульфида никеля, образец №2

### 3.1 Кинетические закономерности растворения сульфида никеля (II) в растворах серной кислоты

#### 3.1.1 Влияние концентрации кислоты на скорость растворения

Самым распространенным растворителем в гидрометаллургии большинства металлов, является серная кислота, прежде всего из-за относительной дешевизны и простоты регенерации в ходе процесса выщелачивания.



Проведено исследование влияния продолжительности растворения на скорость взаимодействия NiS с серной кислотой. Кинетическая зависимость представлена на рис. 3.2. Из нее следует, что начиная с первой экспериментальной точки, наблюдается линейная зависимость удельного количества переходящего в раствор никеля ( $Q$ ) от времени. Поскольку длительное растворение (100 мин) не приводит к замедлению процесса, можно предполагать, что на поверхности сульфида не образуется твердые продукты взаимодействия. Тот факт, что линейная зависимость нарушается на начальном участке, объясняется остатками дисперсного NiS на поверхности диска после его шлифования перед растворением.

В дальнейшем определяли влияние различных факторов на величину  $W$ , считая её независимой от  $\tau$ .

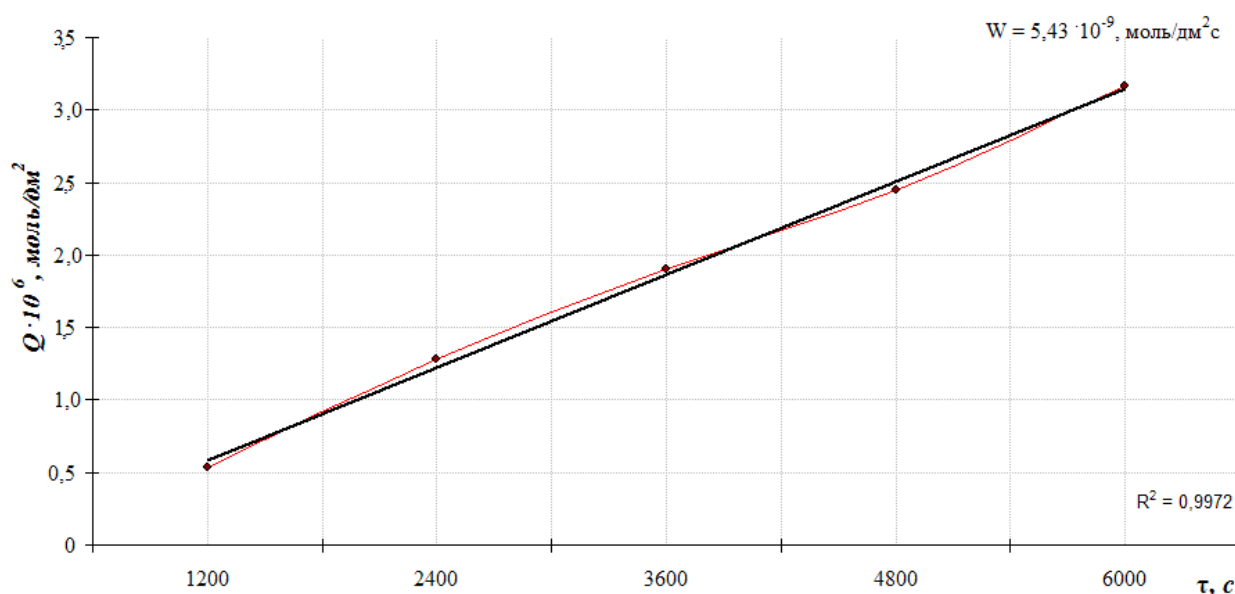


Рисунок 3.2 – Зависимость количества металла перешедшего в раствор от времени протекания процесса растворения при

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ моль} \cdot \text{экв/л}, T = 298 \text{ К и } \omega = 10 \text{ с}^{-1}$$

Изучена зависимость удельной скорости растворения NiS от молярной концентрации эквивалента  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в широком диапазоне её значений (табл. 3.1, рис. 3.3).

Таблица 3.1 – Результаты опытов по изучению зависимости скорости растворения от концентрации серной кислоты

№	$C,$ $\frac{\text{МОЛЬ} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{ДМ}^3}$	$\lg(\text{H}_2\text{SO}_4)$	$W \cdot 10^9,$ $\text{МОЛЬ} \cdot \text{ДМ}^{-2} \cdot \text{С}^{-1}$	$\lg(W)$
1	0.006	-2.222	2.41	-8.618
2	0.015	-1.823	2.63	-8.571
3	0.02	-1.699	2.72	-8.560
4	0.05	-1.300	2.97	-8.527
5	0.15	-0.823	4.05	-8.393
6	0.5	-0.301	5.43	-8.265
7	2	0.301	5.49	-8.265
8	6	0.778	5.79	-8.237

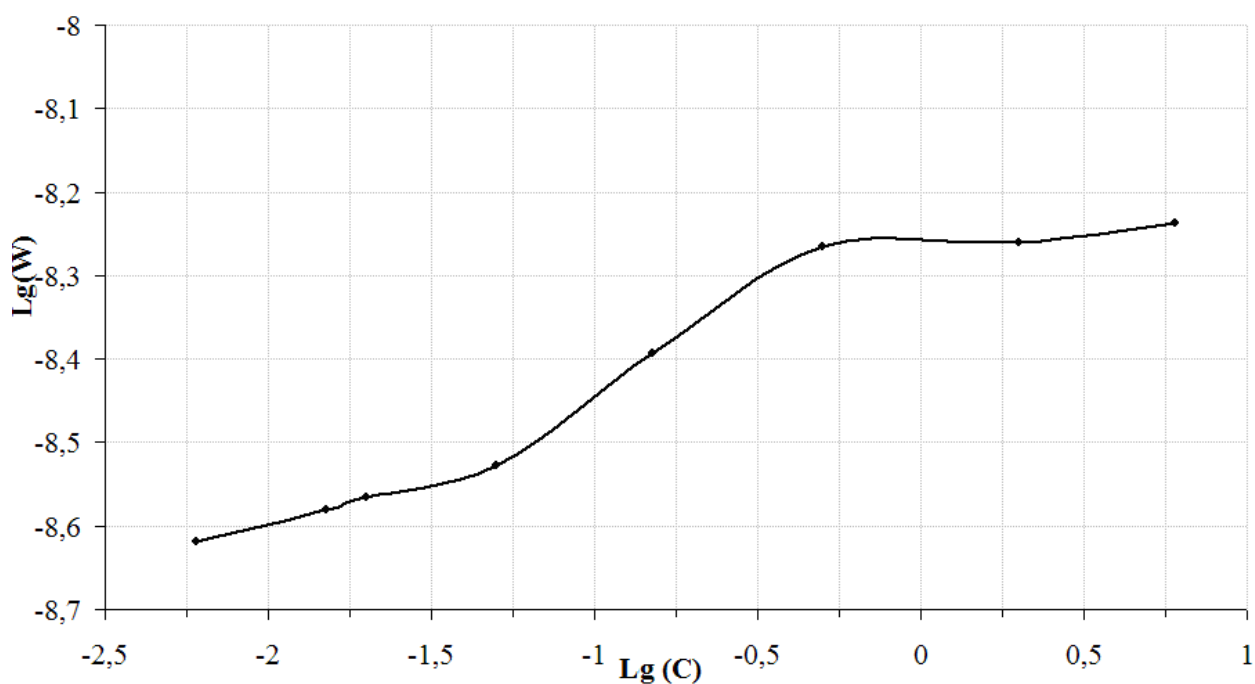


Рисунок 3.3 – Логарифмическая зависимость удельной скорости растворения ( $W, \text{моль} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $C, \text{моль} \cdot \text{экв} \cdot \text{дм}^{-3}$ ) при  $T = 298 \text{ К}$  и  $\omega = 10 \text{ с}^{-1}$

На рисунке можно выделить три характерных области. В диапазоне  $C$  от 0.01 до 0.05 моль·экв/дм<sup>3</sup> наблюдается незначительное увеличение скорости ( $W \sim C^{0.1}$ ). При  $C$  равное от 0.05 до 0.50 моль·экв/дм<sup>3</sup> происходит заметное увеличение скорости ( $W \sim C^{0.3}$ ). Увеличение  $C$  более 0.50 не приводит к увеличению скорости растворения ( $W \sim C^{0.0}$ ).

### **3.1.2 Построение математических моделей процессов растворения сульфида никеля в растворах серной кислоты**

Анализ зависимости, представленной на рис. 3.3 позволил выбрать две области значений влияющих факторов для построения математических моделей исследуемого процесса.

Исследовали зависимость удельной скорости растворения NiS ( $W$ ) от следующих влияющих факторов:  $C$ ,  $T$  и  $\omega$  (выше показано, что  $\tau$  не влияет на  $W$ ). Для упрощения задачи построения модели в качестве функции отклика принято  $y = \lg(W)$ , а в качестве влияющих факторов  $\lg C$ ,  $1/T$  и  $\lg \omega$ .

Для области низких концентраций серной кислоты от 0.006 до 0.05 моль·экв/дм<sup>3</sup> в интервале температуры 293-323 К, при частоте вращения диска 1.6 и 10 с<sup>-1</sup> в соответствии с планом полный факторный эксперимент (ПФЭ) 2<sup>3</sup> осуществлены опыты по определению величины  $W$ . Результаты представлены в таблице 3.2.

Переход к кодированным переменным преобразует результаты таблицы 3.2. в таблицу 3.3, по которой рассчитана полиномиальная модель 3.9:

$$y = -8.34 - 0.05 \cdot x_1 - 0.27 \cdot x_2 + 0.02 \cdot x_3 \quad (3.9)$$

$$\text{где } y = \lg W \text{ (} W, \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2}\text{); } x_1 = \frac{\lg C + 1.76}{0.92}; \quad x_2 = \frac{\frac{1}{T} - 0.003254}{0.000317};$$

$$x_3 = \frac{\log \omega + 0.6}{0.79}.$$

Условия и результаты опытов по растворению сульфида никеля (II) представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Условия и результаты опытов, выполненных для построения модели в при низких концентрациях серной кислоты

u	C, МОЛЬ·ЭКВ ДМ <sup>3</sup>	T, К	ω, с <sup>-1</sup>	W·10 <sup>9</sup> , МОЛЬ·ДМ <sup>-2</sup> ·С <sup>-1</sup>	- lg(W)
1	0.006	323	10	7.58	8.120
2	0.006	323	1.6	6.43	8.191
3	0.006	293	10	2.41	8.617
4	0.006	293	1.6	2.20	8.658
5	0.05	323	10	11.31	7.947
6	0.05	323	1.6	9.12	8.039
7	0.05	293	10	2.98	8.526
8	0.05	293	1.6	2.15	8.667

Таблица 3.3 – Матрица планирования ПФЭ 2<sup>3</sup>, а также результаты эксперимента и расчётные значения функции отклика по принятой полиномиальной модели (3.9)

u	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	Y <sub>u</sub> (практ)	Y' (мод)
1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-8.120	-8.125
2	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-8.191	-8.165
3	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-8.617	-8.567
4	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-8.658	-8.668
5	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-7.947	-7.868
6	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-8.039	-8.056
7	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-8.526	-8.486
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-8.667	-8.567

Проведена статистическая обработка результатов. Из опытов в центре плана найдена величина дисперсии воспроизводимости  $S^2_{воспр} = 0.0006944$  согласно уравнению (2.16) (при числе степеней свободы 3 и доверительной вероятности 0.95). При такой дисперсии воспроизводимости доверительный интервал для коэффициентов полиномиальной модели согласно уравнению (2.15) равен  $\left| b_{i(ij)} \right| \geq 0.046$ . Значения коэффициентов регрессии, рассчитанные по формулам (2.10), приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 Расчётные значения коэффициентов полиномиальной модели (3.9)

$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
-8.3459	0.0510	-0.2715	0.0213	-0.0305	0.0155	0.0019	0.0098

Из данных таблицы 3.4 следует, что уровень фона ошибок (доверительный интервал) превышают только три первых коэффициента  $b_0$ ,  $b_1$  и  $b_2$ . Коэффициент при  $x_3$  можно считать пренебрежимым.

Заменой переменных соответствующими натуральным значениями, потенцированием и дифференцированием по  $\tau$  из полинома получено уравнение скорости процесса растворения сульфида никеля в серной кислоте, справедливое в выбранном диапазоне значений величин влияющих факторов:

$$W = 3.42 \cdot 10^{-6} \cdot C^{0.05} \cdot e^{-1972/T} \cdot \omega^0 \quad (3.10)$$

Проведена проверка гипотезы об адекватности модели по критерию Фишера согласно уравнениям (2.14-2.15).

Расчетное значение критерия Фишера  $F_{расч}=6.03$  меньше его табличного значения  $F_{табл}(0.05;5;3) = 9.01$  для данных условий (при доверительной вероятности  $\alpha$  и степенях свободы). Дисперсия адекватности  $S^2_{ад}$  (уравнение (2.16)), рассчитанная по данным таблицы 3.4 составляет 0.0042.

Полиномиальная модель (3.9) признана адекватно представляющей изучаемый процесс. Пример подробного расчета модели (3.9) приведен в приложении 7.

Константу скорости растворения ( $K_T$ ) рассчитывали из уравнения, имеющего вид (3.10), при условии:  $C = 1$  моль·экв/дм<sup>3</sup>,  $\omega = 1$  с<sup>-1</sup> и приводятся для температуры 298 К. Значение константы скорости  $K$  принимает значение  $4.58 \cdot 10^{-9}$  моль·дм<sup>-1.9</sup>·с<sup>-1</sup>.

Эмпирическое значение энергии активации ( $E_{\text{акт}}$ ) рассчитывали из температурной зависимости константы скорости процесса  $E_a = 16.4 \pm 0.8$  кДж/моль. Анализ основных кинетических параметров показывает, что процесс протекает в кинетическом режиме. Лимитирующей стадией является химическое взаимодействие на поверхности сульфида никеля.

Влияние концентрации серной кислоты и температуры на удельную скорость растворения сульфида никеля иллюстрирует рисунок 3.4.

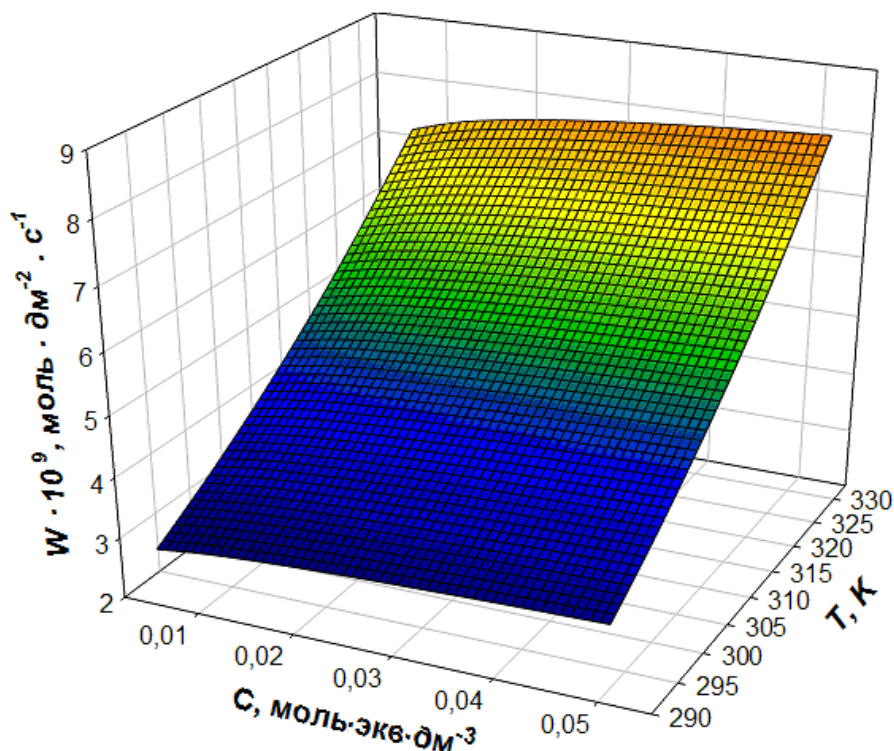


Рисунок 3.4 – Зависимость скорости растворения сульфида никеля NiS от концентрации серной кислоты при  $C = 0.006 - 0.05$  моль·экв/дм<sup>3</sup> и температуры  $T$

Увеличение концентрации кислоты и температуры в выбранном диапазоне их значений приводит к монотонному росту скорости. Максимальное значение которой в выбранном диапазоне  $C$  и  $T$   $W_{\max} = 7.8 \cdot 10^{-9}$  моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> при  $C=0.05$  и  $T=323$ .

Для построения математической модели процесса растворения миллерита в области высоких концентраций серной кислоты при  $C = 0.5 - 5.0$  моль·экв/дм<sup>3</sup>, осуществлены опыты по плану ПФЭ 2<sup>3</sup>, условия и результаты которых представлены в таблице 3.5.

По ним в соответствии с матрицей планирования (табл. 3.6) рассчитаны коэффициенты полиномиальной модели.

Таблица 3.5 – Условия и результаты опытов, выполненных для построения модели в при высоких концентрациях серной кислоты

и	$C,$ моль·экв/ дм <sup>3</sup>	$T, K$	$\omega, c^{-1}$	$W \cdot 10^9,$ моль·дм <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$-\lg(W)$
1	0.5	323	10	16.543	7.781
2	0.5	323	1.6	16.358	7.786
3	0.5	293	10	5.435	8.265
4	0.5	293	1.6	5.423	8.266
5	5	323	10	19.952	7.699
6	5	323	1.6	18.776	7.726
7	5	293	10	5.658	8.247
8	5	293	1.6	5.615	8.250

Величина дисперсии воспроизводимости равна 0.00081 согласно уравнению (2.16) при концентрации серной кислоты 1 моль·экв/дм<sup>3</sup> и температуре 313 К;  $\omega = 10 c^{-1}$ . При такой воспроизводимости доверительный интервал равен  $\left| b_{i(ij)} \right| \geq 0.020$ . Рассчитанные значения коэффициентов регрессии приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.6 – Матрица планирования ПФЭ  $2^3$ , а также результаты эксперимента и расчётные значения функции отклика по принятой полиномиальной модели (3.11)

u	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	У <sub>u</sub> (практ)	У' (мод)
1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-7.781	-7.770
2	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-7.786	-7.770
3	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-8.265	-8.279
4	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-8.266	-8.278
5	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-7.699	-7.702
6	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-7.726	-7.726
7	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-8.247	-8.235
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-8.250	-8.243

Таблица 3.7 Расчётные значения коэффициентов полиномиальной модели (3.11)

b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>	b <sub>23</sub>	b <sub>123</sub>
-8.0028	0.0217	-0.2543	0.0044	-0.0136	0.0030	-0.0034	-0.0023

Уровень фона ошибок превышают коэффициенты b<sub>0</sub>, b<sub>1</sub> и b<sub>2</sub>.  
Остальные признаны незначимыми.

Расчитанная модель имеет вид:

$$y = -8.003 - 0.021 \cdot x_1 - 0.254 \cdot x_2 + 0.004 \cdot x_3, \quad (3.11)$$

где,  $y = LgW$  ( $W$ , моль·см<sup>-2</sup>);  $x_1 = \lg C - 0,1989$ ;  $x_2 = \frac{1}{T} - 0.003254$ ;

$$x_3 = \frac{\lg \omega + 0.6}{0.79}.$$

Подстановка выражений для x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> и x<sub>3</sub> приводит к уравнению:

$$y = -5.4 + 0.02 \cdot \lg C - 802 \cdot \frac{1}{T} \quad (3.12)$$



С учётом только значимых коэффициентов полиномиальная модель преобразована в уравнение скорости:

$$W = 3.98 \cdot 10^{-6} \cdot C^{0.02} \cdot e^{-1847/T} \cdot \omega^0. \quad (3.13)$$

Полиномиальная модель (3.13) признана адекватно представляющей изучаемый процесс. Расчетное значение критерия Фишера  $F_{\text{расч}}=2.37$  меньше его табличного значения  $F_{\text{табл}}(0,05;5;3) = 9.01$  для данных. Дисперсия адекватности составляет 0.0032.

Порядок по  $\text{H}_2\text{SO}_4$  практически нулевой. Значение эффективной энергии активации  $E_a$  составляет  $E_a = 15.4 \pm 0.6$  кДж/моль. Константа скорости  $K$  равна  $8.09 \cdot 10^{-9}$  моль·дм<sup>-1.9</sup>·с<sup>-1</sup> при 298 К.

Проведены дополнительные опыты по уточнению величины ( $E_{\text{акт}}$ ) (табл. 3.8). Зависимость логарифма скорости растворения от обратной температуры рассмотрена на рисунке 3.5. В диапазоне температур от 22 до 70°C при концентрации серной кислоты равной 2 моль·экв /дм<sup>3</sup> энергия активации равна  $E_a = 15.91 \pm 0.6$  кДж/ моль. Наблюдается линейная зависимость логарифма скорости растворения сульфида никеля от обратной температуры, следовательно, можно сделать вывод о кинетическом режиме протекания процесса.

Таблица 3.8 – Результаты опытов по изучению зависимости скорости растворения от температуры при  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$  моль·экв /дм<sup>3</sup>

№	$W \cdot 10^9,$ моль·дм <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	lg(W)	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3},$ К
1	5.22	-8.2823	295	3.389
2	7.91	-8.1018	303	3.300
3	11.19	-7.9512	313	3.195
4	14.69	-7.833	323	3.096
5	21.85	-7.6605	333	3.003
6	29.97	-7.5233	343	2.915

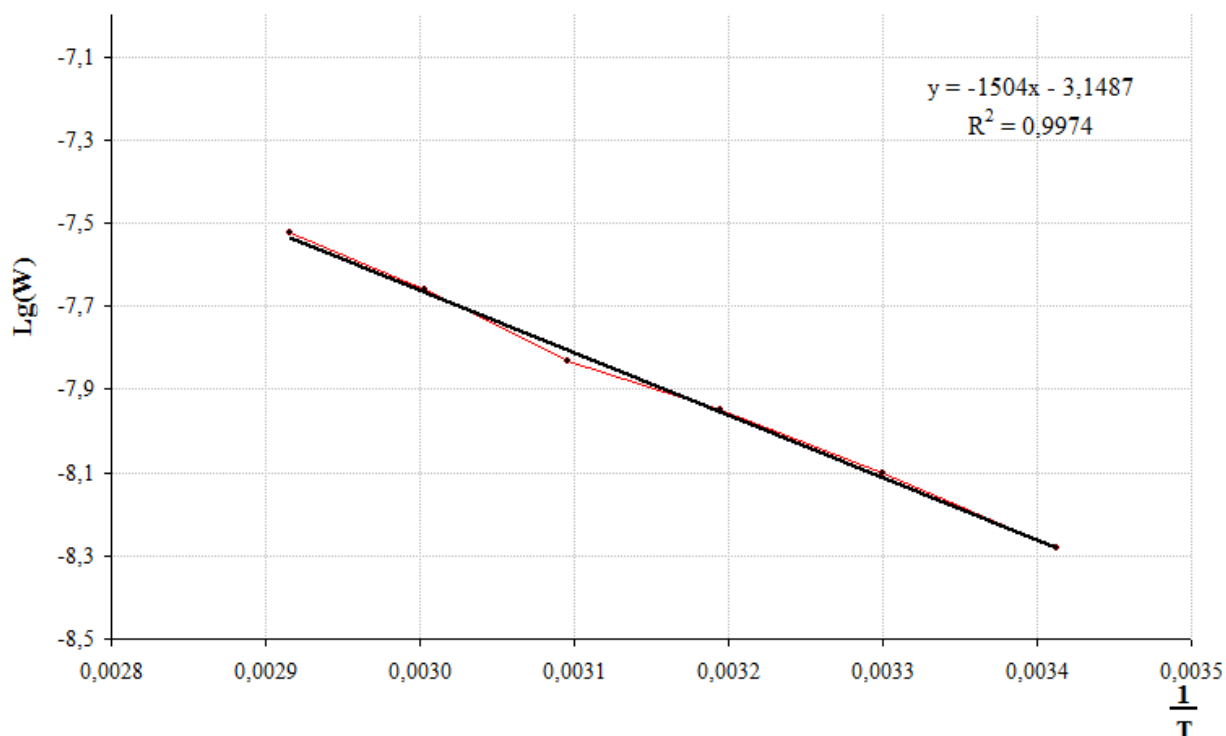


Рисунок 3.5 – Зависимость логарифма скорости от обратной температуры процесса при  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$  моль·эquiv/дм<sup>3</sup>

Анализ модели (3.13) показывает, что процесс растворения NiS в серной кислоте при её концентрации от 0.5 до 5 моль·эquiv/дм<sup>3</sup> кинетический. Лимитирующей стадией растворения миллерита в серной кислоте является стадия взаимодействия на поверхности сульфида.

Совместное влияние концентрации серной кислоты и температуры на скорость растворения сульфида никеля отражает рисунок 3.6. График совместного влияния из уравнения (3.13), показывает, что существенным фактором, влияющим на скорость растворения, является увеличение температуры процесса, приводящий к монотонному увеличению. В результате чего для области высоких концентраций наибольшая величина скорости ( $16.1 \cdot 10^{-9}$  моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) достигается при максимальных значениях концентрации и температуры (соответственно при  $C = 5$  моль·эquiv/дм<sup>3</sup> и  $T = 323$  К).

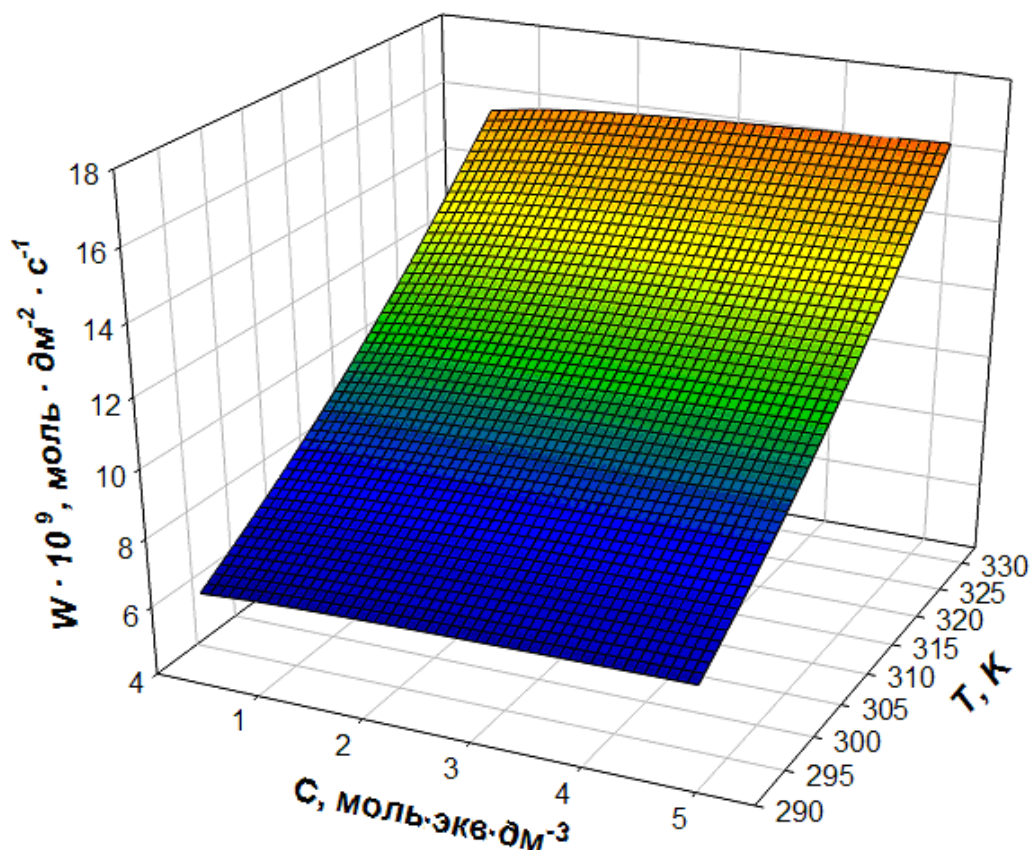
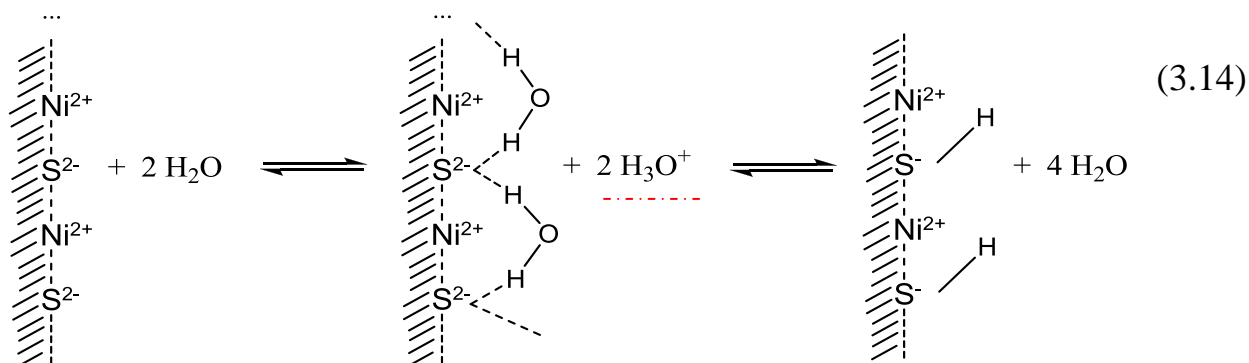


Рисунок 3.6 – Зависимость окисления сульфида никеля NiS от концентрации серной кислоты при  $C = 0.5 - 5$  моль · экв /дм<sup>3</sup> и температуры T

### 3.1.3 Механизм растворения сульфида никеля в серной кислоте

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

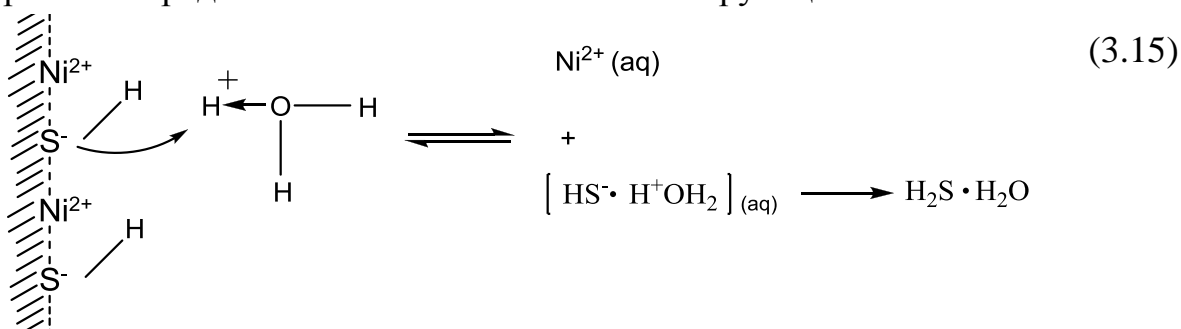


Для оценки роли гидратации поверхности NiS в процессе его растворения в кислотах проведены опыты по определению скорости

перехода никеля в этанольный и водный растворы азотной кислоты, которые описаны ниже (раздел 3.3.3). Которые показали, что при недостатке воды скорость растворения сульфида резко снижается. Следовательно, гидратация поверхности сульфида является необходимой стадией его растворения в кислоте. Провести такие опыты с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  невозможно из-за высокой реакционной способности безводной серной кислоты по отношению к этанолу.

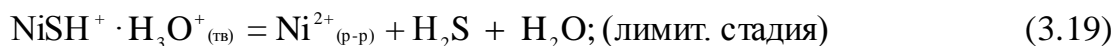
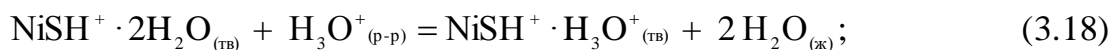
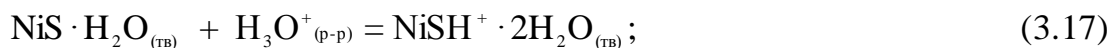
Дальнейшей стадией процесса растворения является гидролитическое взаимодействие протонированной поверхности с ионами гидроксония, с последующим образованием неустойчивых соединений, разлагающихся на сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и  $\text{H}_2\text{O}$ , что не противоречит нашим данным и наблюдаемым закономерностям описанными в источниках [161, 162].

Стадия гидролитического разложения продуктов гидратации поверхности предположительно является лимитирующей:



Это стадия, вероятно, включает адсорбцию  $\text{H}_3\text{O}^+$  на протонированной поверхности сульфида. Нулевой порядок по серной кислоте при её концентрации выше 1 моль·экв/дм<sup>3</sup> 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 (3.14-3.20) показаны в упрощенном варианте. Реально никель переходит в раствор в виде гексааквакомплекса:



Рассчитанное значение изменения энергии Гиббса суммарного процесса (уравнение (3.20)) имеет отрицательное значение  $\Delta G^{\circ}_{298} = -208,6 \text{ кДж}$ , 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 РФС. Получены рентгенофотоэлектронные спектры порошкообразного миллерита до и после его обработки 1 н раствором серной кислоты в течении 30 минут (рис. 3.7-3.9, приложение 6), и проанализированы основные линии.

На рисунке 3.7 представлен обзорный РФЭ-спектр, анализ которого показывает, что на поверхности присутствуют пики элементов S, C, O и Ni. Получены РФЭ спектры участков в диапазонах энергии, соответствующих различным состояниям атомов S (рис. 3.8) и O (рис. 3.9).

Разложение полученных спектров по линиям энергии связи серы (рис. 3.8), позволило наблюдать три характерных валентных состояния этого элемента. 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  $\text{S}^{2-}$  из  $\alpha\text{-NiS}$  (раздел 1.2.1). 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  $\text{SO}_4^{2-}$  из электролита. В спектре отсутствуют линии серы элементной и окси-анионов.

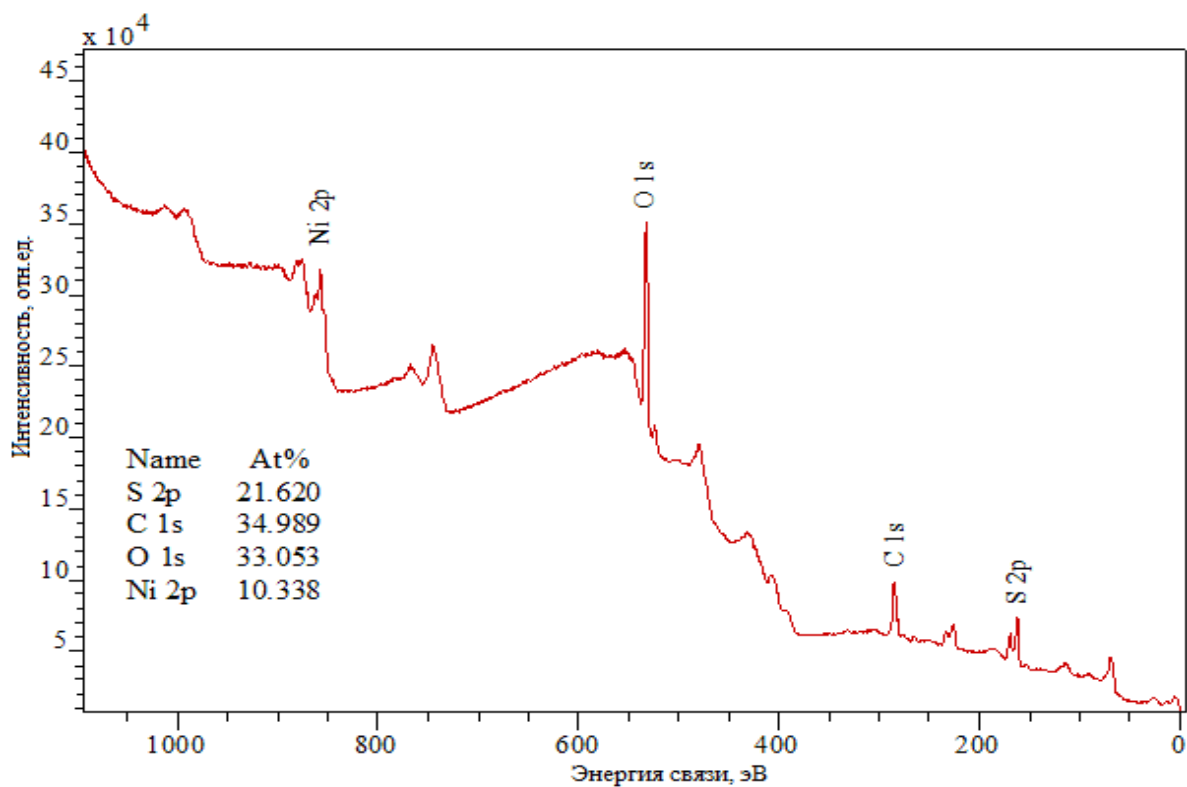


Рисунок 3.7 – Обзорный рентгенофотоэлектронный спектр поверхности сульфида никеля после взаимодействия с серной кислотой

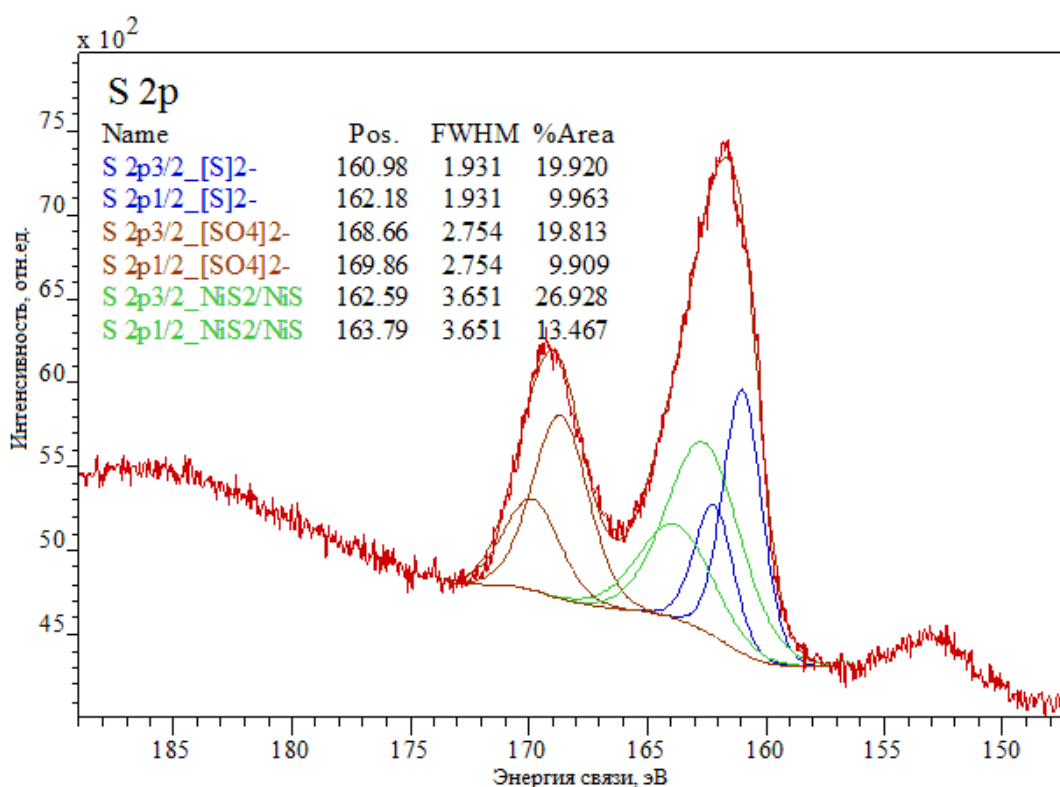


Рисунок 3.8 – Участок рентгенофотоэлектронного спектра сульфида никеля после взаимодействия с серной кислотой в диапазоне 250-185 эВ, разложенный по валентным состояниям серы

Кислород в составе исследуемой фазы согласно рисунку 3.9 входит в состав иона сульфата при 532.3 эВ, а также энергии связи линии кислорода О при 531.93 эВ, представленный хемосорбированной водой, оксидом углерода и углеводородными загрязнениями.

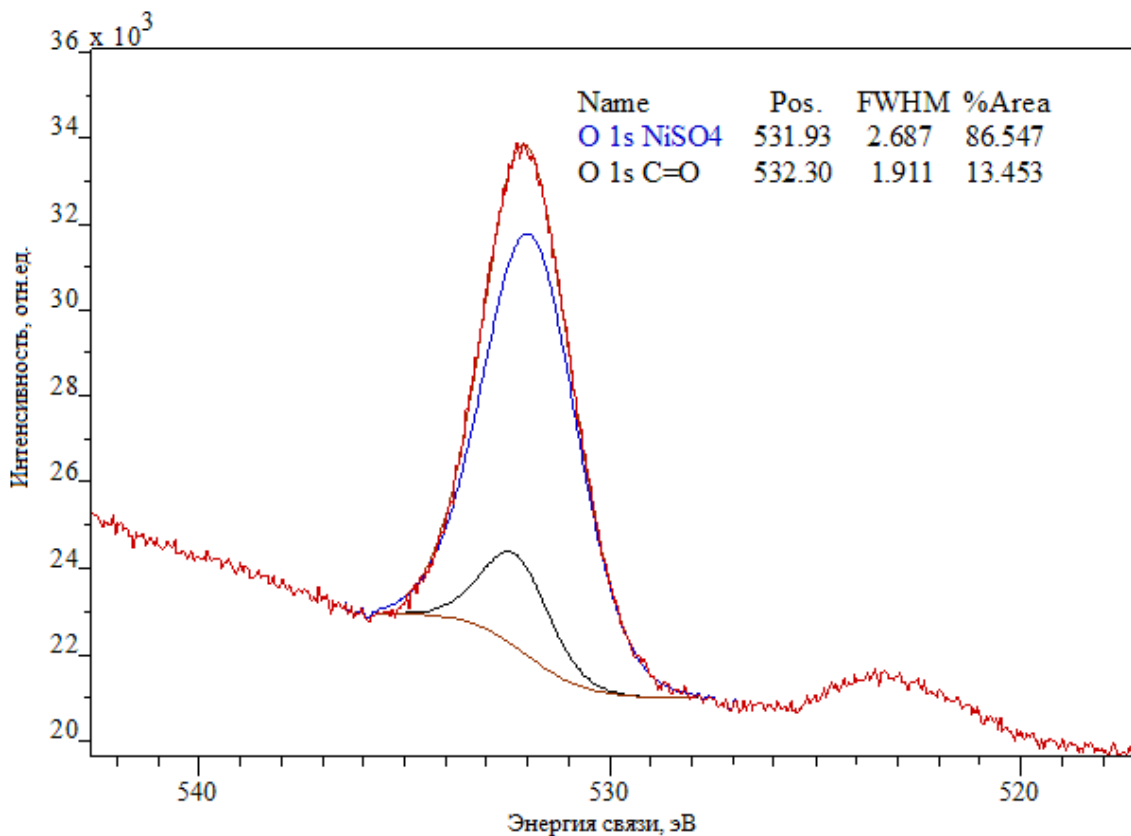


Рисунок 3.9 – Участок рентгено-фотоэлектронного спектра сульфида никеля после взаимодействия с серной кислотой в диапазоне 540-520 эВ, разложенный по валентным состояниям кислорода

Растворение NiS сопровождается изменением поверхностной структуры. Для её изучения поверхность образца синтезированного сульфида никеля после 30 минутного взаимодействия с 1 н раствором серной кислоты при 298К и частоте вращения диска 10 с<sup>-1</sup> исследована методом СЗМ полуконтактной атомно-силовой микроскопии.

Сканы поверхности и значения средней шероховатости до контакта с серной кислотой и после взаимодействия с ней представлены на рисунке 3.10. Средний размер зерен составляет 13х6 μm во всех образцах.

Из рисунка 3.10 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 90x90  $\mu\text{m}$  и при продольном разрезе, средняя шероховатость поверхности увеличивается в 4.8 раз и принимает значение 229.1 nm при исходной – 47.89 nm. Однако, увеличение шероховатости поверхности изучаемого сульфида никеля в процессе растворения, не приводит к росту удельной скорости растворения со временем.

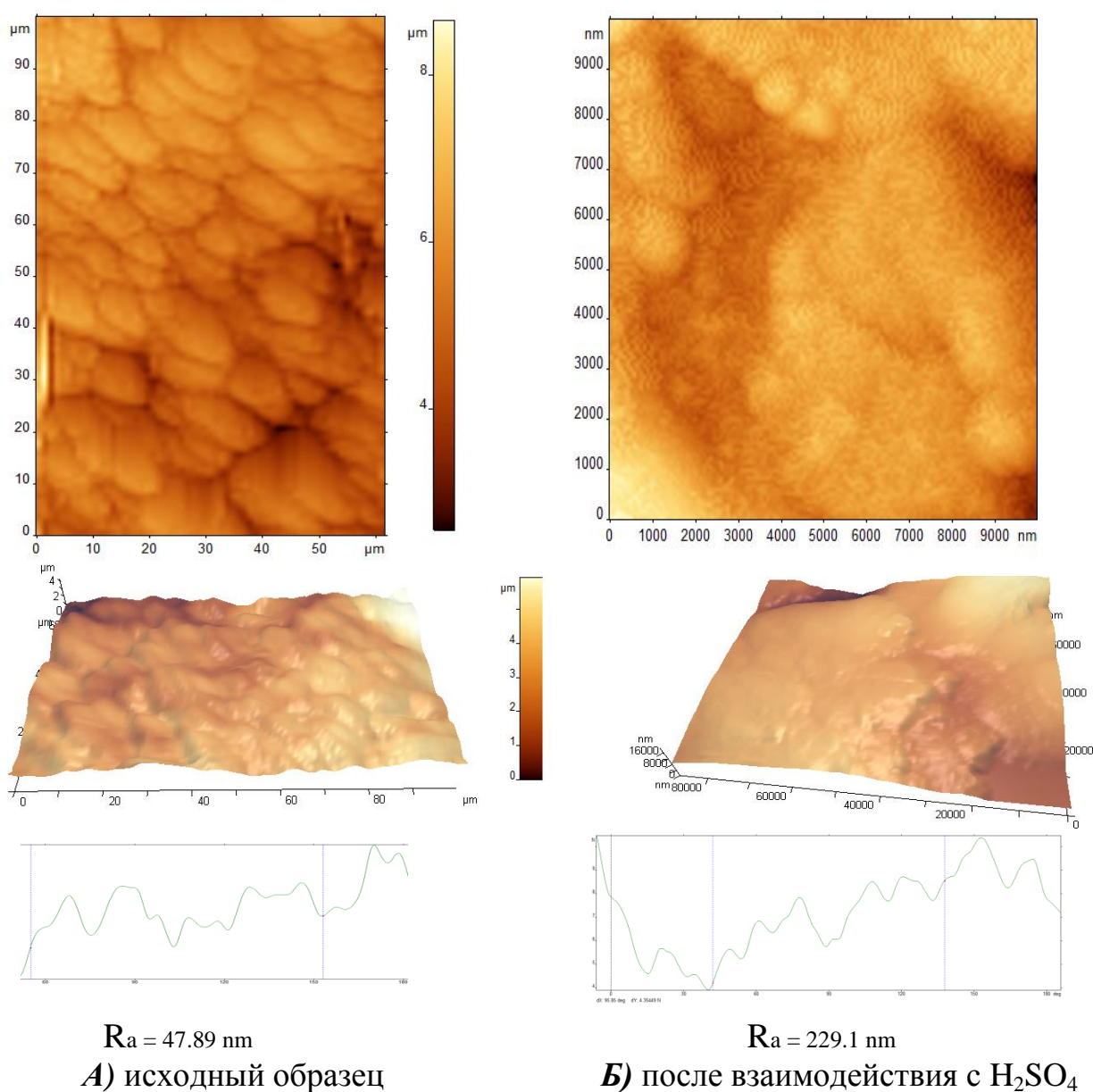


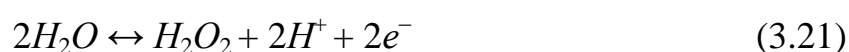
Рисунок 3.10 – Поверхность образца сульфида никеля



### 3.2 Кинетические закономерности растворения сульфида никеля (II) в растворах пероксида водорода

Пероксид водорода является достаточно сильным окислителем. Этот реагент широко применяется в металлургии травления и полирования; в горнодобывающей промышленности при добыче кобальта и золота; в нефтедобывающей промышленности для повышения извлечения нефти из скважины [147].

Он имеет высокий окислительно-восстановительный потенциал, нормальное значение которого в реакции:



равно + 1.77 В.

Окислительно-восстановительный потенциал пероксида водорода в водном растворе (Eh, В) согласно уравнению Нернста [150] рассчитывается по формуле:

$$Eh = 1.17 + 0.0295 \cdot \log C - 0.059 \cdot pH \quad (3.22)$$

В условиях химической или физической активации разложение пероксида сопровождается образованием свободных радикалов  $OH^\cdot$  и  $O^\cdot$ , обладающих высокой реакционной способностью. Вследствие высокой окислительной активности  $H_2O_2$  при растворении сульфидов металлов сера окисляется до сульфатной.

#### ***3.2.1 Влияние концентрации пероксида водорода и pH на скорость растворения***

Проведены опыты по изучению зависимости скорости перехода никеля с поверхности NiS в раствор пероксида водорода от продолжительности растворения. Кинетическая зависимость представлена на рисунке 3.11. Из неё следует, что при продолжительности взаимодействия до 60 мин зависимость Q-τ остается линейной (скорость растворения не зависит от времени).

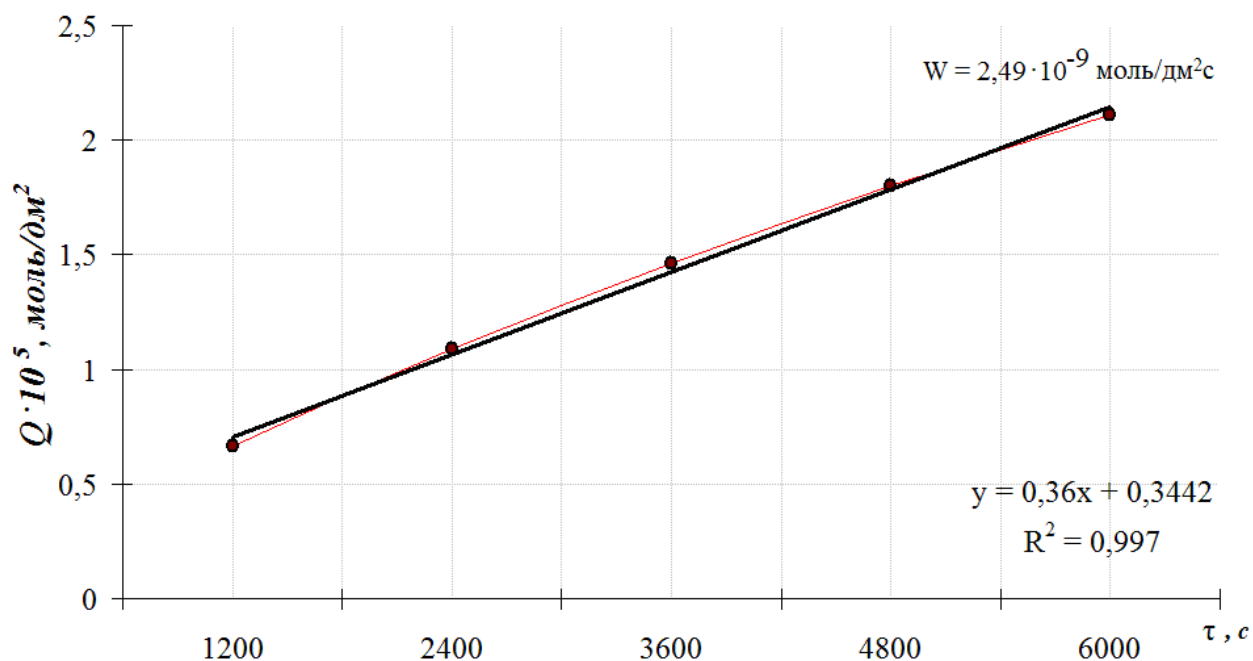


Рисунок 3.11 – Зависимость количества металла перешедшего в раствор от времени протекания процесса растворения при  $C_H (H_2O_2) = 0.03$  моль · экв/л,  $T = 298$  К,  $\omega = 10$  с<sup>-1</sup>

При окислении пероксидом водорода существенным фактором является рН. Поэтому исследовали зависимость удельной скорости растворения миллерита от кислотности раствора пероксида, которая представлена в таблице 3.9 и на рисунке 3.12. Коррекцию рН осуществляли при помощи серной кислоты или аммиачно-хлоридного буферного раствора.

Ввиду явного избытка пероксида водорода, его концентрация в течение опыта оставалась неизменной.

Из рисунка 3.12 видно, что величина рН в интервале значений от 2 до 3 не влияет существенно на скорость растворения сульфида никеля. При дальнейшем увеличении  $pH > 3$  наблюдается заметное снижение скорости взаимодействия. Недостаток ионов  $H^+$  замедляет протекание процесса окисления сульфида. Это явление может быть связано со снижением устойчивости растворов  $H_2O_2$  в щелочной среде и как следствие резким уменьшением окислительной активности пероксида водорода, или влиянием гидроксида аммония на комплексообразование никеля с аммиаком.

Таблица 3.9 – Результаты опытов по изучению влияния скорости растворения от рН раствора окислителя

№	$C_H$ , МОЛЬ·ЭКВ/ДМ <sup>3</sup>	рН	$W \cdot 10^9$ , МОЛЬ·ДМ <sup>-2</sup> ·С <sup>-1</sup>	$-\lg(W)$
1	2	2.23	10.14	7.994
2	2	3.15	6.73	8.172
3	2	3.54	3.87	8.412
4	2	4.04	2.20	8.657
5	2	6.24	1.97	8.705
6	2	8.30	1.69	8.771

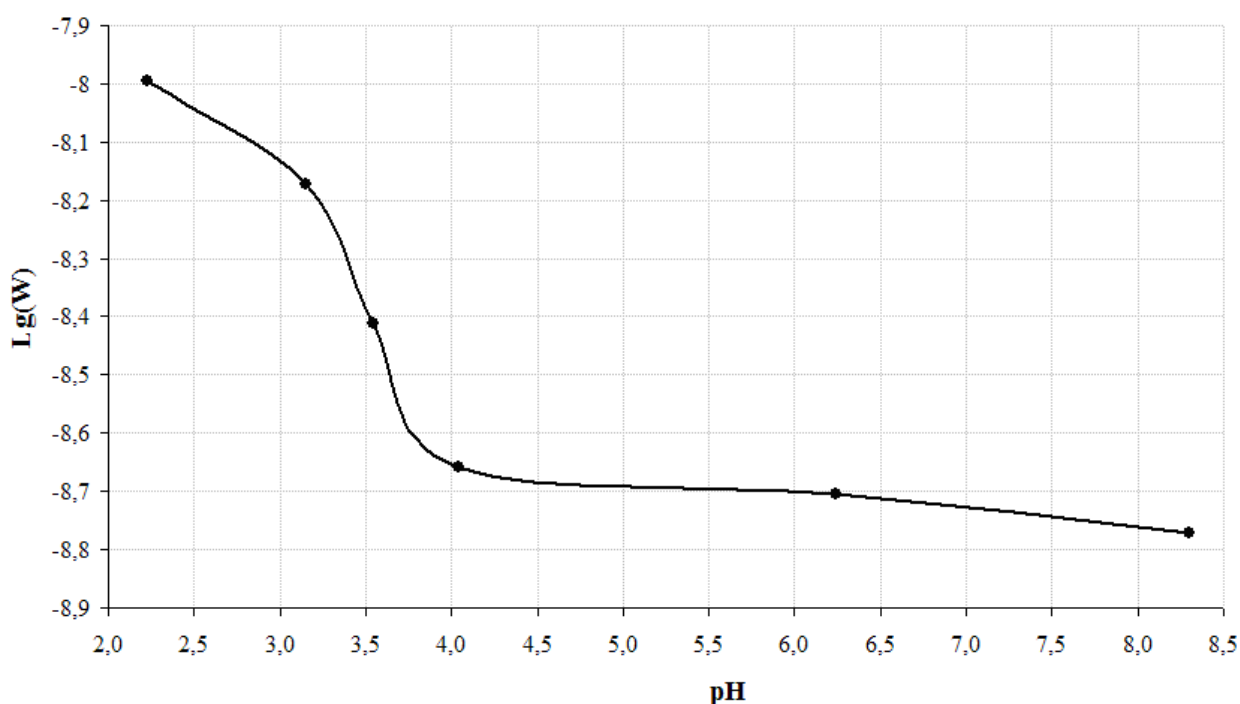


Рисунок 3.12 –Влияние рН раствора  $H_2O_2$  на логарифм скорости ( $W$ , моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) окисления сульфида никеля ( $C_H = 2.0$  моль·экв/дм<sup>3</sup>;  $T = 296$  К;  $\omega = 10$  с<sup>-1</sup>)

Предположение о влиянии образования в аммиачной среде гексаамминового  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  или диакватетраамминового комплекса  $[Ni(NH)_4(H_2O)_2]^{2+}$  никеля на скорость растворения синтетического миллерита не нашло экспериментального подтверждения. Для проверки этого предположения проведен опыт с заменой аммиачно-хлоридного буферного раствора на гидроксид натрия при коррекции рН. В одинаковых условиях получены равные значения скорости растворения. При рН=7.58, T=298 К,  $C_H(H_2O_2)=2н$  получены значения скорости равные  $1.88 \cdot 10^{-9}$  моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> при коррекции рН гидроксидом натрия и  $1.82 \cdot 10^{-9}$  моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> при коррекцией аммиачно-хлоридного буфера, значения находятся в пределах дисперсии воспроизводимости.

Наблюдаемое на рисунке 3.12 резкое снижение скорости окисления сульфида никеля при рН > 3 не может быть связано со снижением активности пероксида водорода. Об этом свидетельствует результат исследования в работах [119], согласно которому пероксид теряет устойчивость при рН=6.5. Следовательно, избыток Н<sup>+</sup> не является фактором, определяющим кинетику его взаимодействия с сульфидом никеля.

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 ( $2 \leq \text{pH} \leq 3$ ).

Изучена зависимость скорости растворения сульфида никеля в растворах пероксида водорода, результаты которой представлены в таблице 3.10 и на рисунке 3.13.

На этой зависимости (рис. 3.13) можно выделить три характерных участка. Область слабого увеличения скорости с ростом концентрации пероксида водорода при  $C_H$  от 0.001 до 0.02. Область резкого роста W при увеличении концентрации пероксида ( $0.02 < C_H < 0.25$ ) и область нулевого порядка при значениях  $[H_2O_2] > 0.25$

Таблица 3.10 – Результаты опытов по изучению зависимости скорости реакции NiS от концентрации пероксида водорода

№	$C_H$ , МОЛЬ·ЭКВ/ДМ <sup>3</sup>	$\lg C_H$	$W \cdot 10^9$ , МОЛЬ·ДМ <sup>-2</sup> ·С <sup>-1</sup>	$-\lg(W)$
1	0.001	-3.000	1.66	8.778
2	0.002	-2.699	1.69	8.772
3	0.003	-2.523	1.72	8.763
4	0.01	-2.000	1.85	8.732
5	0.02	-1.699	2.01	8.696
6	0.03	-1.523	2.49	8.603
7	0.045	-1.346	3.32	8.479
8	0.1	-1.000	5.88	8.231
9	0.25	-0.602	6.41	8.193
10	0.3	-0.523	6.55	8.183
11	1	0.000	6.63	8.179
12	2.5	+0.398	6.71	8.173
13	2.65	+0.423	6.83	8.165
14	6	+0.778	7.00	8.155

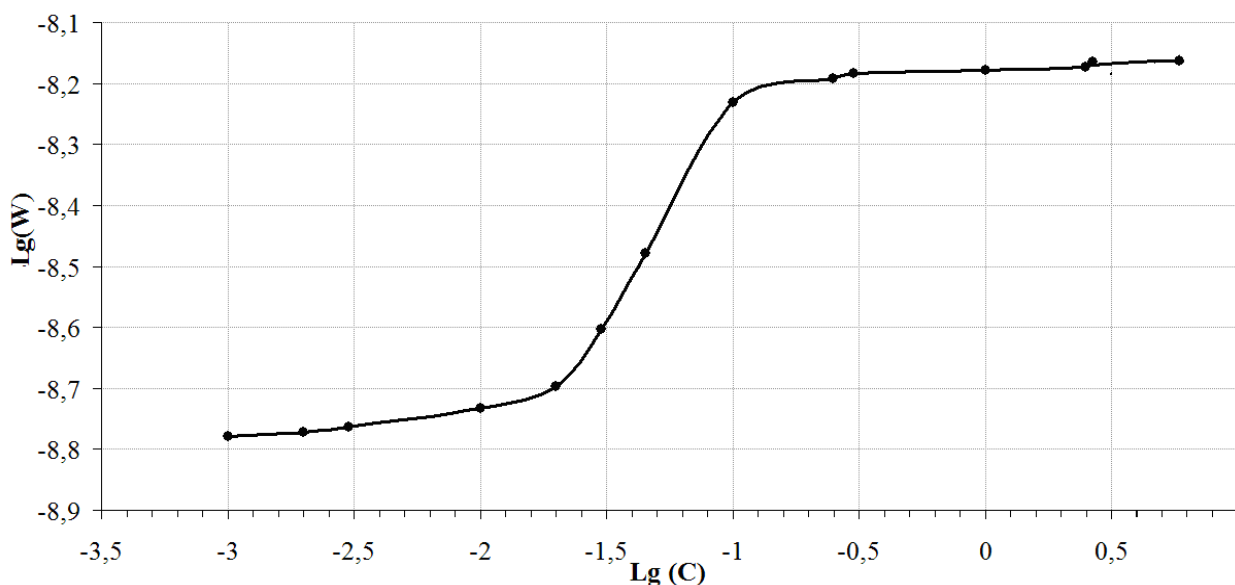


Рисунок 3.13 – Зависимость логарифма скорости растворения от концентрации  $H_2O_2$  ( $C_H$ , моль·эquiv·дм<sup>-3</sup>) при  $T = 298$  К и  $\omega = 10,0$  с<sup>-1</sup>

### 3.2.2 Построение математических моделей процессов растворения сульфида никеля в растворах пероксида водорода

В результате анализа зависимости  $\lg(W)-\lg(C)$ , представленной на рисунке 3.13, выбраны области значений  $C$  для построения математических моделей исследуемого процесса. Ввиду линейности кинетических зависимостей  $Q=f(\tau)$  в качестве функции отклика приняли  $y=\lg(W)$ .

Условия и результаты опытов в области низких концентраций пероксида водорода при  $C = 0.002- 0.02$  моль·эquiv/дм<sup>3</sup>, в диапазоне температур 323 - 293 К и частоте вращения диска от 1.6 до 10 с<sup>-1</sup>, представлены в таблице 3.11. Матрица планирования полного факторного эксперимента 2<sup>3</sup> для этих условий представлена в таблице 3.12.

Таблица 3.11 – Условия и результаты опытов, выполненных для построения модели в при низких концентрациях пероксида водорода

и	$C,$ моль·эquiv дм <sup>3</sup>	T, К	$\omega, \text{с}^{-1}$	$W \cdot 10^9,$ моль·дм <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	- lg(W)
1	0.002	323	10	2.10	8.679
2	0.002	323	1.6	1.67	8.778
3	0.002	293	10	1.17	8.932
4	0.002	293	1.6	1.10	8.959
5	0.02	323	10	3.81	8.419
6	0.02	323	1.6	2.69	8.570
7	0.02	293	10	1.11	8.953
8	0.02	293	1.6	1.12	8.950

Таблица 3.12 – Матрица планирования ПФЭ  $2^3$ , а также результаты эксперимента и расчётные значения функции отклика по принятой полиномиальной модели (3.23)

u	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_2x_3$	$x_1x_2x_3$	$Y_u$ (практ)	$Y'$ (мод)
1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-8.679	-8.669
2	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-8.778	-8.668
3	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-8.932	-9.006
4	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-8.959	-9.006
5	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-8.419	-8.554
6	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-8.570	-8.554
7	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-8.953	-8.892
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-8.950	-8.892

В центре плана рассчитана дисперсия воспроизводимости  $S^2_{воспр} = 0.00077$ . Найдены значения коэффициентов регрессии и доверительного интервала для коэффициентов полиномиальной модели  $\left| b_{i(ij)} \right| \geq 0.044$  (табл. 3.13).

Таблица 3.13 Расчётные значения коэффициентов полиномиальной модели (3.23)

$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
-8.7800	0.0572	-0.1688	0.0342	-0.0398	0.0027	-0.0283	-0.0103

Уровень фона ошибок превышают только три первых коэффициента  $b_0$ ,  $b_1$  и  $b_2$ , остальные признаны незначимыми.

С учётом только значимых коэффициентов полиномиальная модель имеет вид:

$$y = -8.78 + 0.06 \cdot x_1 - 0.17 \cdot x_2, \quad (3.23)$$

где  $x_1 = \lg(C) + 2.2$ ;  $x_2 = (T^{-1} - 3.25 \cdot 10^{-3}) / 3.17 \cdot 10^{-4}$ .

Проведена проверка гипотезы об адекватности модели по критерию Фишера согласно уравнениям (2.14-2.15).

Расчетное значение критерия Фишера  $F_{\text{расч}} = 5.45$  меньше его табличного значения  $F_{\text{табл}}(0.05; 5; 3) = 9.01$  для данных условий (при доверительной вероятности  $\alpha$  и степенях свободы. Дисперсия адекватности  $S_{\text{ад}}^2$  (уравнение (2.16)), рассчитанная по данным таблицы 3.13 составляет 0.0061.

Полиномиальная модель (3.24) признана адекватно представляющей изучаемый процесс.

Переход от логарифмической формы к натуральным значениям  $C$  приводит к кинетической модели процесса растворения сульфида никеля в перексиде водорода:

$$W = 9.12 \cdot 10^{-8} \cdot c^{0.1} \cdot e^{-1226/T} \cdot \omega^0 \quad (3.24)$$

Константу скорости растворения ( $K_T$ ) рассчитывали из уравнения (3.24), при условии:  $C = 1$  моль·экв/дм<sup>3</sup>,  $\omega = 1$  с<sup>-1</sup> и  $T = 298$  К она имеет значение  $1.49 \cdot 10^{-9}$  моль<sup>0.9</sup>·дм<sup>-1.7</sup>·с<sup>-1</sup>.

Согласно модели (3.24) эмпирическое значение энергии активации ( $E_{\text{акт}}$ ) составляет  $10.2 \pm 0.1$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Уравнение (3.24) позволяет получить трехмерный график для наглядного представления о совместном влиянии концентрации пероксида водорода и температуры на скорость растворения сульфида никеля (рис. 3.14).



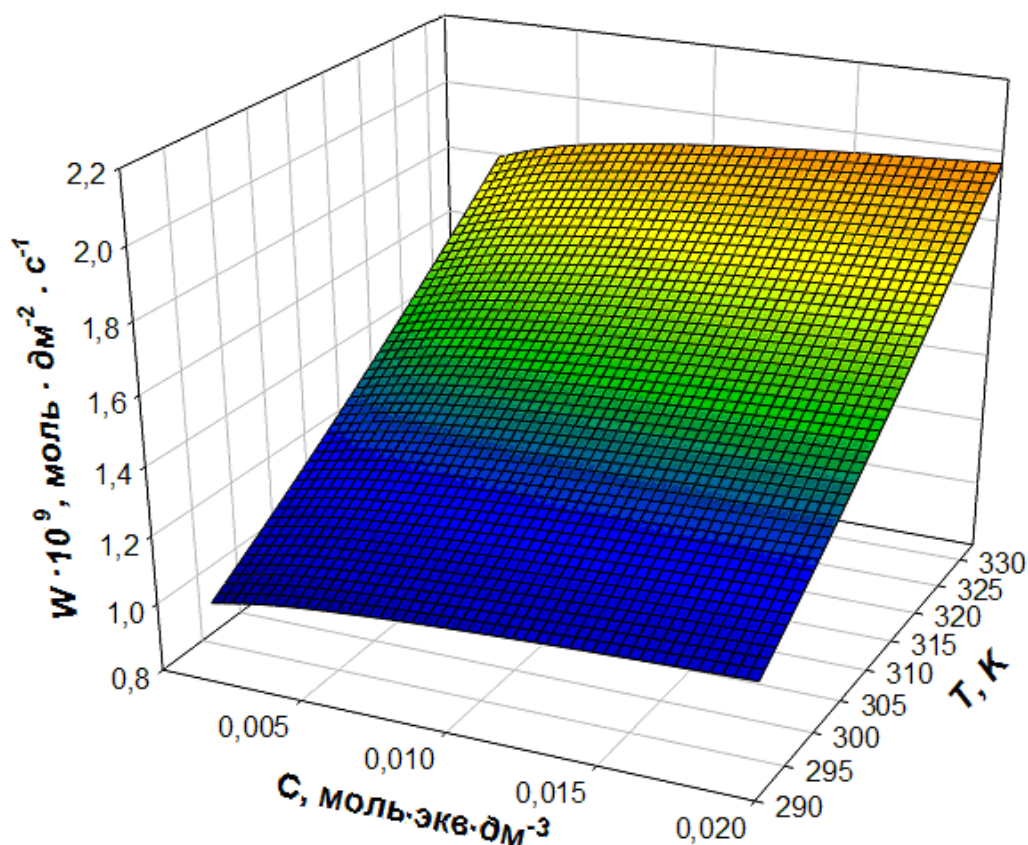


Рисунок 3.14 – Зависимость скорости растворения  $NiS$  от концентрации пероксида водорода и температуры  $T$ , согласно модели (3.24)

Из рисунка 3.14 следует, что увеличение концентрации, а так же увеличение температуры приводит к монотонному росту скорости, при этом температура является более интенсивным фактором, чем концентрация пероксида водорода. В результате чего для области низких концентраций наибольшая величина скорости ( $1.95 \cdot 10^{-9}$  моль · дм<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup>) достигается при максимальных значениях концентрации и температуры (соответственно при  $C = 0.02$  моль · экв/дм<sup>3</sup> и  $T = 323$  К ).

Для построения модели в области более высоких концентраций пероксида водорода ( $C = 0.25 - 2.5$  моль · экв /дм<sup>3</sup>), в диапазоне температуры 293 - 323К, при частоте вращения диска 1.6 и 10 с<sup>-1</sup> проведены опыты, условия, и результаты которых представлены в таблице 3.14. Полученные значения скорости растворения сульфида никеля использованы для расчета полиномиальной модели в соответствии с планом ПФЭ 2<sup>3</sup> (табл. 3.15).

Таблица 3.14 - Условия и результаты опытов, выполненных для построения модели при  $C(\text{H}_2\text{O}_2) > 0.25$  моль·экв /дм<sup>3</sup>

u	C, МОЛЬ·ЭКВ/ДМ <sup>3</sup>	T, К	$\omega$ , с <sup>-1</sup>	$W \cdot 10^9$ , МОЛЬ·ДМ <sup>-2</sup> ·С <sup>-1</sup>	-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 3.15 – Матрица планирования ПФЭ 2<sup>3</sup>, а также результаты эксперимента и расчётные значения функции отклика по полиномиальной модели (3.25)

u	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	У <sub>u</sub> (практ)	У' (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  $S^2_{воспр}=0.00067$  ей соответствует доверительный интервал для коэффициентов полиномиальной модели равный  $\left| b_{i(ij)} \right| \geq 0.05$ . Значения коэффициентов регрессии приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 Расчётные значения коэффициентов полиномиальной модели (3.25)

$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
-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 учётом значимых коэффициентов полиномиальная модель имеет вид:

$$y = -8.55 + 0.08 \cdot x_1 - 0.19 \cdot x_2 \quad (3.25)$$

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

Для полиномиальной модели (3.25) дисперсия адекватности составляет  $S^2_{ад} = 0.0034$ . Расчетное значение критерия Фишера  $F_{расч} = 4.16 < F_{табл} = 9.01$ , поэтому, модель признана адекватной.

Полиномиальная модель преобразована в уравнение скорости:

$$W = 8.31 \cdot 10^{-7} \cdot c^{0.1} \cdot e^{-1405/T} \omega^0. \quad (3.26)$$

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<sup>-1</sup>. Константа скорости  $K$  равна  $7.46 \cdot 10^{-9}$  моль<sup>0.9</sup>·дм<sup>-1.7</sup>·с<sup>-1</sup> при 298 К.

По модели (3.26) построен трехмерный график отражающий совместное влияние концентрации пероксида водорода и температуры на скорость растворения сульфида никеля (рисунок 3.15).

Из рисунка 3.15 следует, что 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<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) достигается при максимальных значениях концентрации и температуры (при  $C = 2.5$  моль·экв/дм<sup>3</sup> 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.

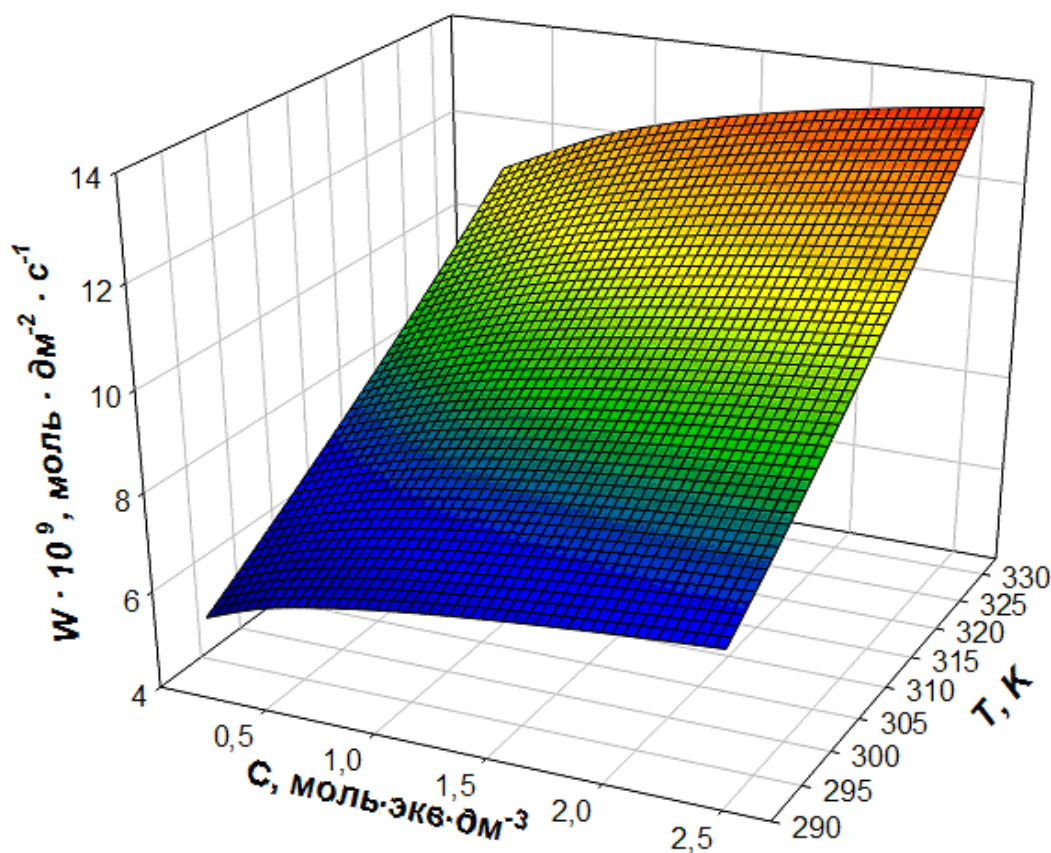
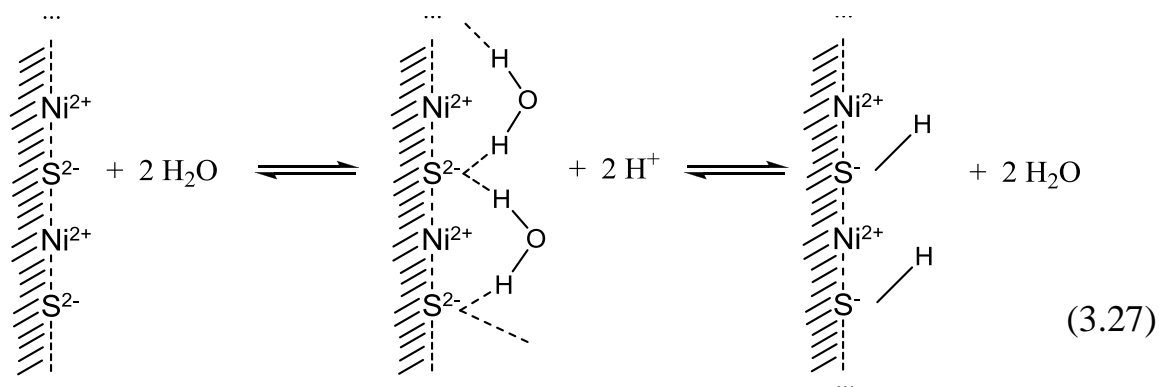


Рисунок 3.15 – Зависимость окисления сульфида никеля  $NiS$  от концентрации пероксида водорода при  $C = 0.25 - 2.5$  моль·экв/дм<sup>3</sup> и температуры  $T$

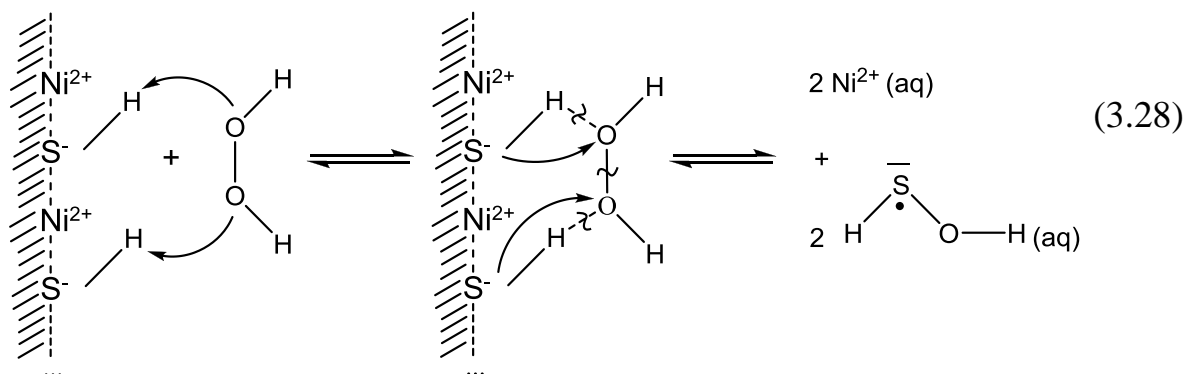
### 3.2.3 Механизм растворения сульфида никеля в перексиде водорода

Необходимой стадией взаимодействия пероксида водорода с NiS является протонизация гидратированной поверхности сульфида никеля:



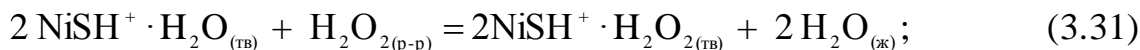
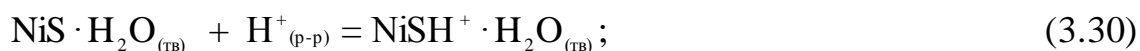
На это указывает и ход кривой на рисунке 3.12, при недостатке ионов  $\text{H}^+$  процесс окисления резко замедляется.

Окисление протонизированной поверхности сульфида никеля включает, вероятно, стадию адсорбции молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием неустойчивых гидроксилгидросульфидных ион-радикалов:

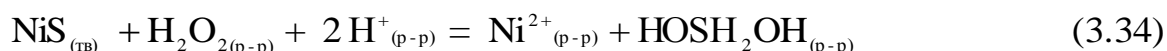


В водном растворе ионы никеля входят в состав аквакомплекса  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Согласно схеме на одну молекулу  $\text{H}_2\text{O}_2$  приходится два катиона никеля, извлеченных из кристаллической решетки миллерита. Поскольку наблюдаемый порядок по пероксиду водорода близок к нулю, эта стадия не может быть лимитирующей. Вероятной лимитирующей стадией может быть адсорбция пероксида на гидратированной и протонированной поверхности сульфида. Нулевой порядок по  $\text{H}_2\text{O}_2$  показывает, что процесс протекает в условиях адсорбционного насыщения.

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



Суммарный процесс:



Стандартное изменение энергии Гиббса суммарного процесса в реакции (3.35) рассчитывается по формуле:

$$\Delta G^{\circ}_{298,f} = \Delta G^{\circ}_{298,f}(\text{Ni}^{2+}_{(р-р)}) + \Delta G^{\circ}_{298,f}(\text{HOSH}_2\text{OH}_{(р-р)}) - \Delta G^{\circ}_{298,f}(\text{NiS}_{(тв)}) - \Delta G^{\circ}_{298,f}(\text{H}_2\text{O}_{2(р-р)}) - 2 \cdot \Delta G^{\circ}_{298,f}(\text{H}^+_{(р-р)}) \quad (3.35)$$

Подставляя в уравнение (3.35) справочные величины стандартных энергий Гиббса образования (табл. 3.17) для всех соединений и ионов в водном растворе получаем:

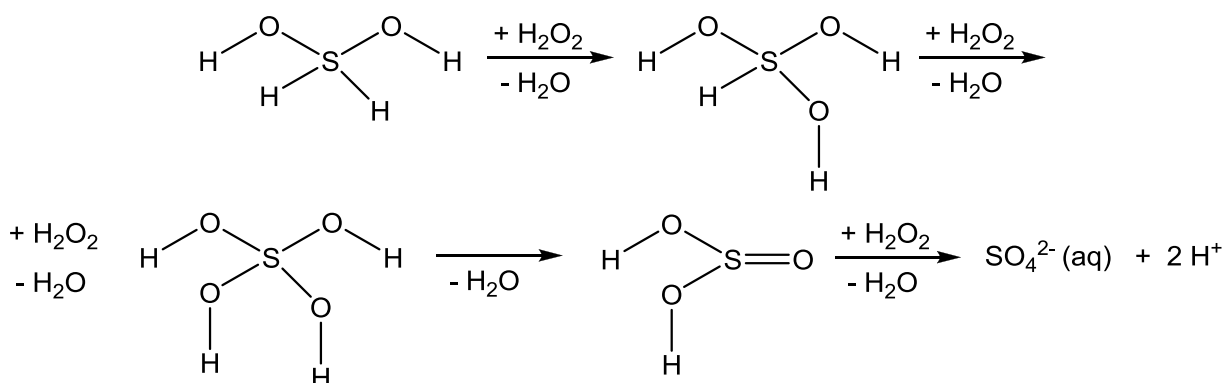
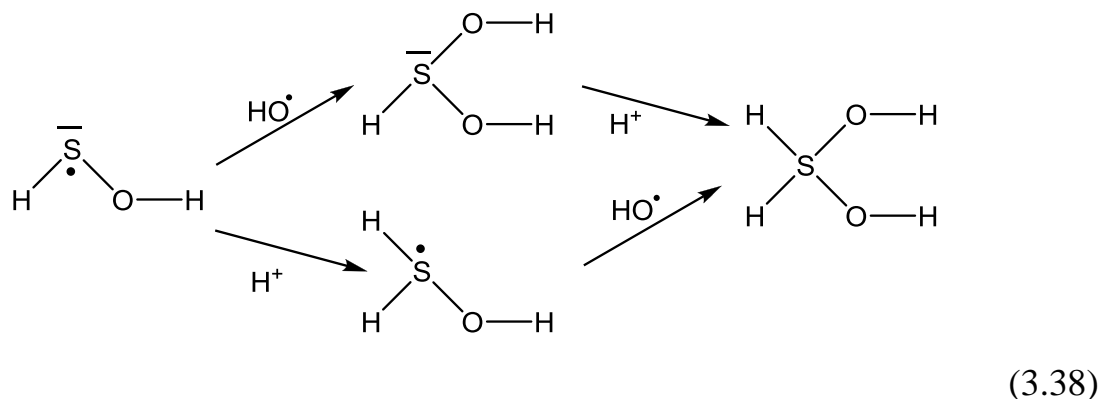
$$\Delta G^{\circ}_{298,f} = -45.6 + 101.0 + 76.87 + 120.38 - 2 \cdot 217.1 = -181.55 \text{ кДж} \quad (3.36)$$

Таблица 3.17 – Стандартные энергии Гиббса образования участников реакции

Участники реакции	$\Delta G^{\circ}_{298,f}$ кДж/моль	Источник
$\text{NiS}_{(тв.)}$	-76.87	[161]
$\text{H}_2\text{O}_{2(р-р)}$	-120.38	[152]
$\text{H}^+_{(р-р)}$	+217.10	[153]
$\text{Ni}^{2+}_{(р-р)}$	-45.60	[153]
$\text{HOSH}_2\text{OH}_{(р-р)}$	+101.00	[154]
$\text{HSOH}_{(р-р)}$	+51.41	[154]

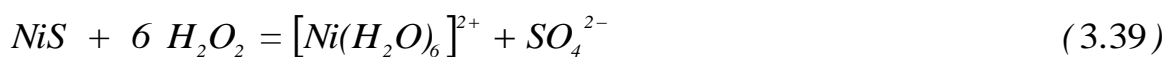
Отрицательное значение изменения энергии Гиббса свидетельствует о термодинамической возможности протекания её при  $T = 298\text{K}$  по предложенному механизму.

Гидроксилгидросульфидные ион-радикалы из уравнения (3.28) претерпевают дальнейшее окисление, связываясь в кислой среде с ионами  $\text{H}^+$  согласно уравнению:

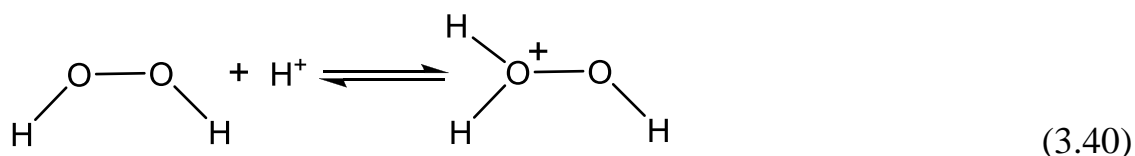


Вследствие электростатического отталкивания одноименных зарядов рекомбинация гидроксилгидросульфидных ион-радикалов невозможна.

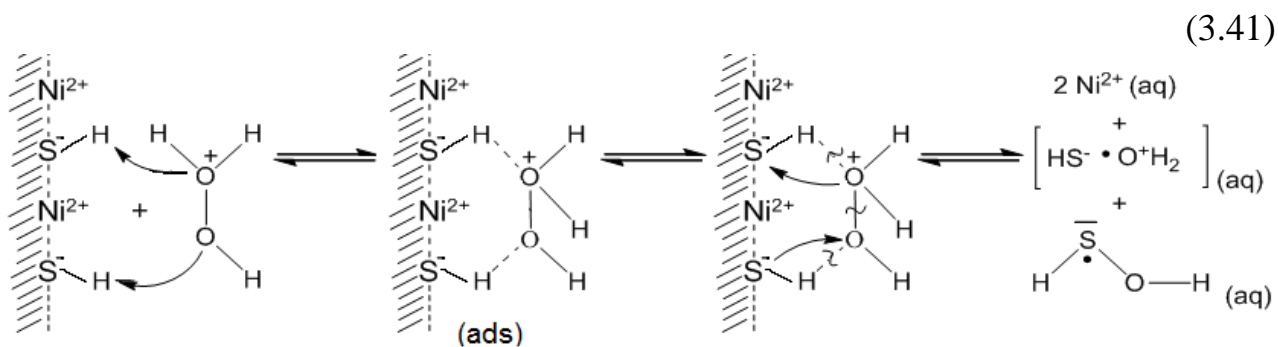
Превращения (3.30)-(3.35) выражаются суммарным уравнением:



В условиях сильнокислой среды при  $\text{pH} < 3$  механизм взаимодействия сульфида никеля отличается тем, что пероксид водорода подвергается протонизации с образованием ионов гидроксилгидроксония:

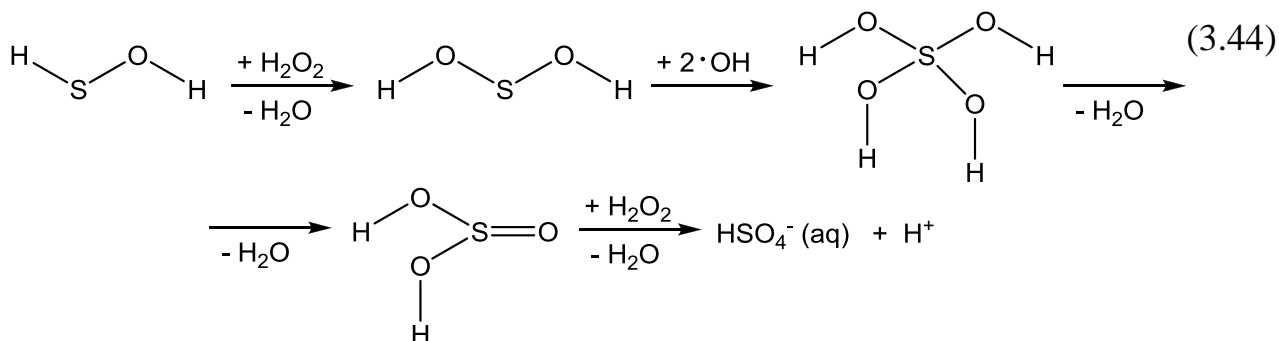


Взаимодействие протонизированной поверхности сульфида никеля с ионами гидроксилгидроксония представлено схемой:



Из уравнения (3.41) видно, что одному иону водорода, вступающему во взаимодействие с молекулой пероксида водорода, соответствует два иона никеля и два окисленных сульфид-иона, извлекаемых из кристаллической решетки синтетического миллерита.

Механизм окисления гидроксилгидросульфидных ион-радикалов описан в уравнении (3.38) и (3.39). Стадии последовательного окисления для  $[\text{HS}^- \cdot \text{O}^+ \text{H}_2]$  можно представить уравнениями:

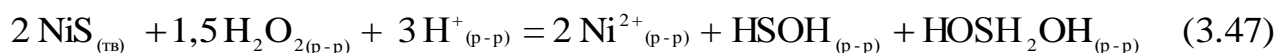


Механизм взаимодействия сульфида никеля в сильноокислой среде с учетом стадии протонизации поверхности, показанной в уравнениях (3.27) и (3.29) выглядит следующим образом:





Суммарный процесс:



Стандартное изменение энергии Гиббса суммарного процесса в реакции (3.47) рассчитывается по формуле:

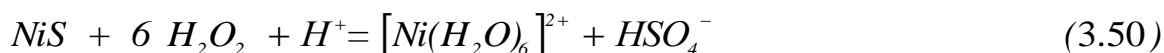
$$\Delta G^{\circ}_{298,f} = 2 \cdot \Delta G^{\circ}_{298,f}(\text{Ni}^{2+}_{(p-p)}) + \Delta G^{\circ}_{298,f}(\text{HOSH}_2\text{OH}_{(p-p)}) + \Delta G^{\circ}_{298,f}(\text{HSO}^-_{(p-p)}) - 2 \cdot \Delta G^{\circ}_{298,f}(\text{NiS}_{(тв)}) - 1,5 \cdot \Delta G^{\circ}_{298,f}(\text{H}_2\text{O}_{2(p-p)}) - 3 \cdot \Delta G^{\circ}_{298,f}(\text{H}^+_{(p-p)}) \quad (3.48)$$

Подставляя в уравнение (3.38) справочные величины стандартных энергий Гиббса образования (табл. 3.5) для всех соединений и ионов в водном растворе получаем:

$$\Delta G^{\circ}_{298,f} = -2 \cdot 45,6 + 101,0 + 51,41 + 2 \cdot 76,86 + 1,5 \cdot 120,38 - 3 \cdot 217,1 = -255,81 \text{ кДж}$$

Стандартное изменение энергии Гиббса в реакции оценено значением  $\Delta G^{\circ}_{298} = -255,81$  кДж, что указывает на термодинамическую возможность ее протекания при 298 К.

Суммарное 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.

Для подтверждения предполагаемого механизма проведен РФС анализ порошкообразного сульфида никеля после взаимодействия с 1н раствором пероксида водорода.

На рисунке 3.16 представлен обзорный РФС спектр поверхности сульфида после взаимодействия с  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Из рисунка 3.16 следует, что сера в составе исследуемой фазы находится в валентных состояниях, характерных для сульфидной и сульфатной форм.

Растворение сульфида никеля в растворах пероксида водорода сопровождается изменением состояния поверхности рабочего диска. Для его исследования методом СЗМ брали образец после взаимодействия с 1н раствором пероксида водорода в течении 30 минут при 298К и частоте вращения диска  $10 \text{ с}^{-1}$ .

Получены сканы поверхности и найдены значения средней шероховатости образца до взаимодействия с растворителем и после (рис. 3.17.).

Из рисунка видно, что при разрешении снимка  $90 \times 90 \text{ }\mu\text{m}$  и при продольном разрезе, средняя шероховатость поверхности принимает значение  $1447 \text{ nm}$ , что в 30 раз превышает исходную  $47.89 \text{ nm}$ . Однако, по результатам кинетических исследований можно сделать вывод о том, что такая разница не влияет на скорость перехода никеля в раствор пероксида водорода.

Исследование поверхности NiS (рис. 3.17 б) не показывает присутствия не ней серы, как возможного продукта промежуточного окисления сульфидной серы.

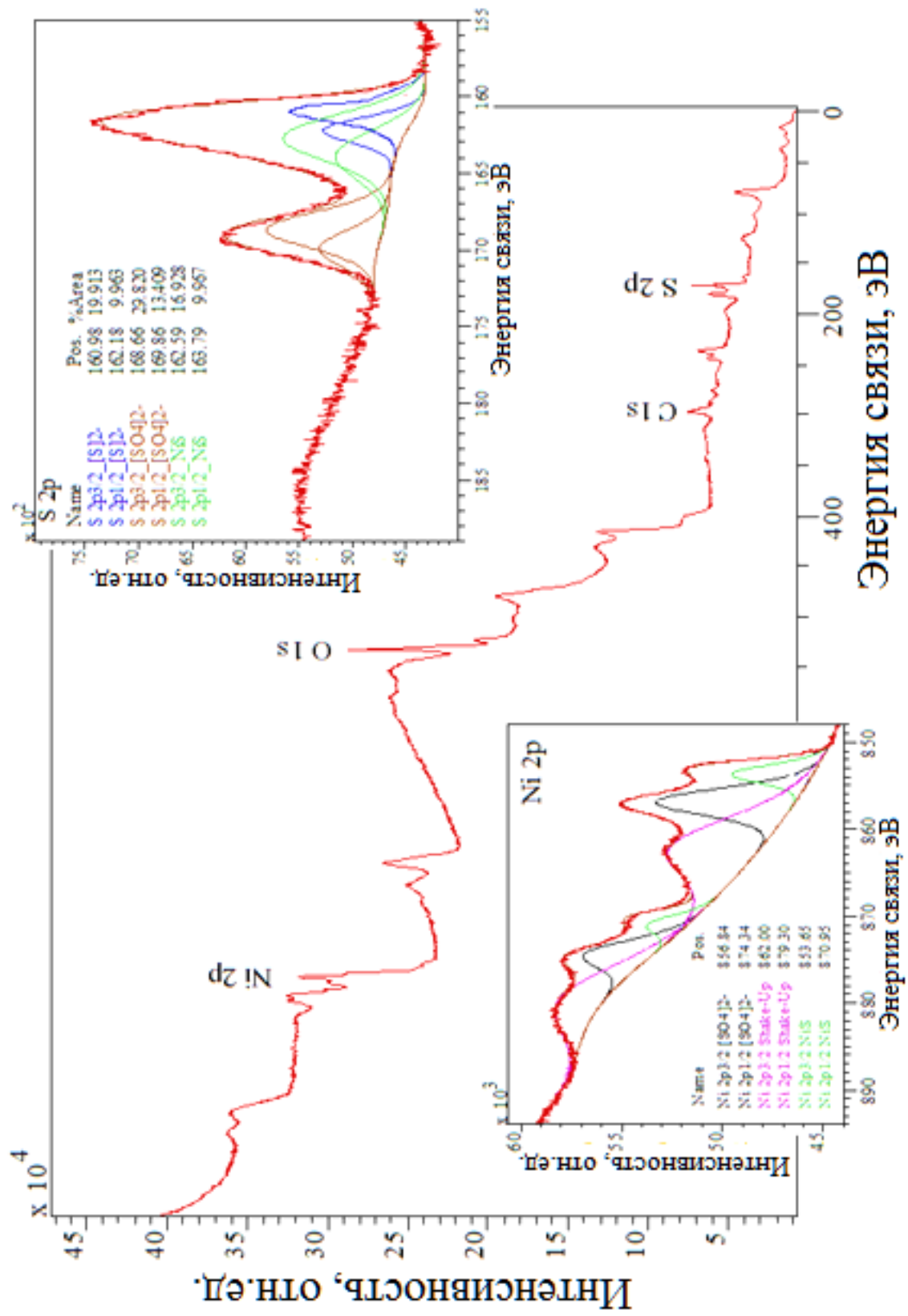
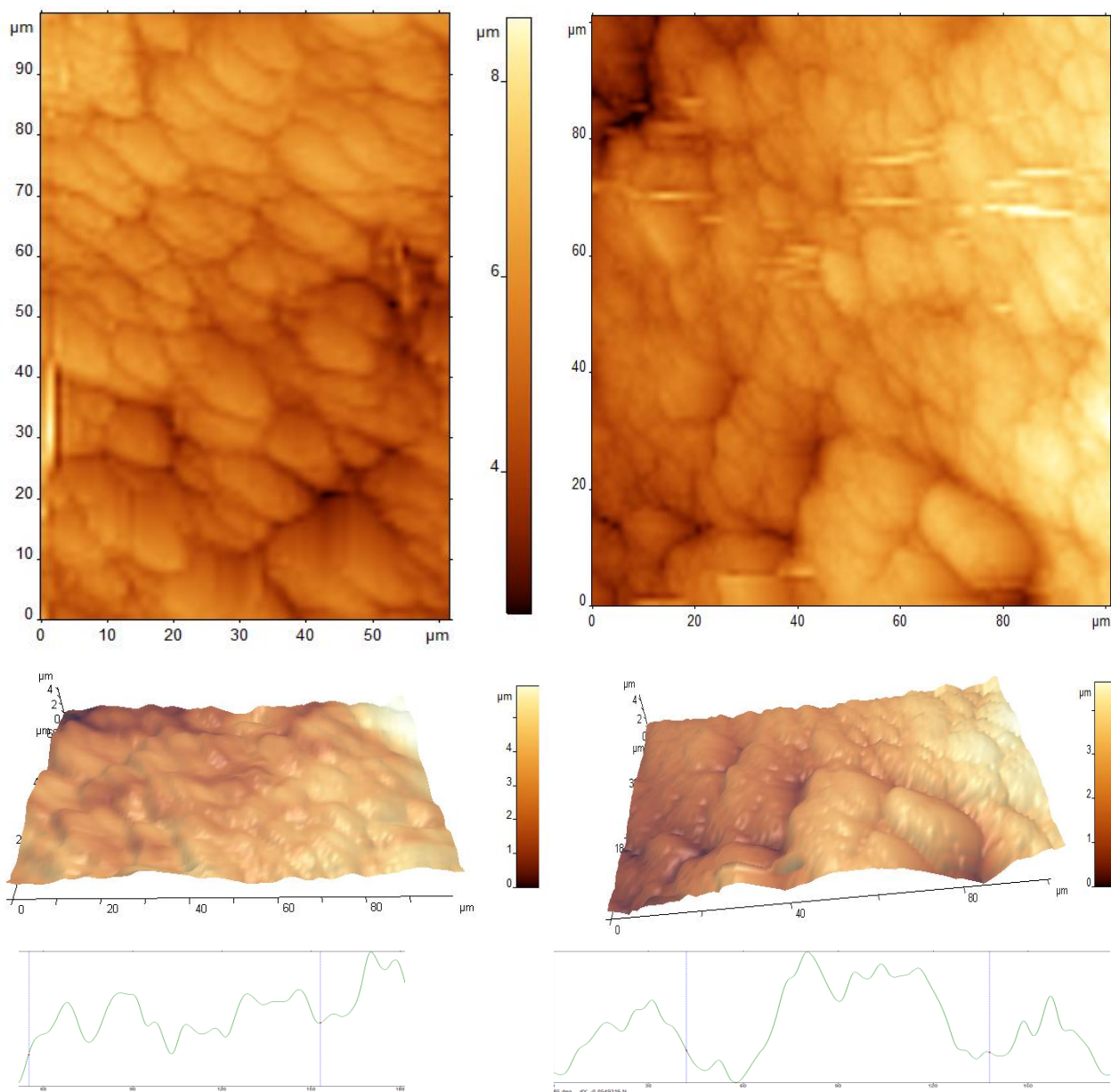


Рисунок 3.16 – Рентгенофотоэлектронный спектр сульфида никеля (II) после взаимодействия с пероксидом водорода.



$R_a = 47.89 \text{ nm}$

**A)**

$R_a = 1447 \text{ nm}$

**B)**

Рисунок 3.17 – Поверхность образца сульфида никеля  
 А - исходный образец; Б - после взаимодействия с 1 н раствором  
 пероксида водорода

### **3.3 Кинетические закономерности растворения сульфида никеля (II) в растворах азотной кислоты**

Азотная кислота из-за высокого окислительно-восстановительного потенциала является одной из самых распространенных окислителей. Часто применяется в гидрометаллургии, в технологии химического травления и полировки металлических изделий и сплавов. В концентрированных растворах  $\text{HNO}_3$  при взаимодействии с некоторыми металлами наблюдается некоторое пассивирующее действие, которое также нашло широкое применение на практике [155]. 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. Она также имеет небольшое значение изменения энергии Гиббса  $-54.7$  кДж, что характеризует ее как термодинамически не очень устойчивое соединение и говорит о зависимости динамического равновесия в системе от внешних условий [156].

#### ***3.3.1 Влияние окислительно-восстановительного потенциала раствора и концентрации кислоты на скорость растворения***

Исследована зависимость удельного количества никеля переходящего в раствор азотной кислоты от продолжительности опыта, показанная на рисунке 3.18. Из неё следует, что при значительной длительности опыта (100 мин) не наблюдается замедления процесса. Такие же результаты получены и для концентрации  $\text{HNO}_3$  до 6 моль/дм<sup>3</sup>. Следовательно, продолжительность опыта не влияет на скорость растворения NiS в азотной кислоте.

Изучена зависимость скорости растворения от концентрации и величины окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) азотной кислоты (табл. 3.18, рис. 3.19). ОВП раствора, измеряли потенциометром «АКВИЛОН рН-410».

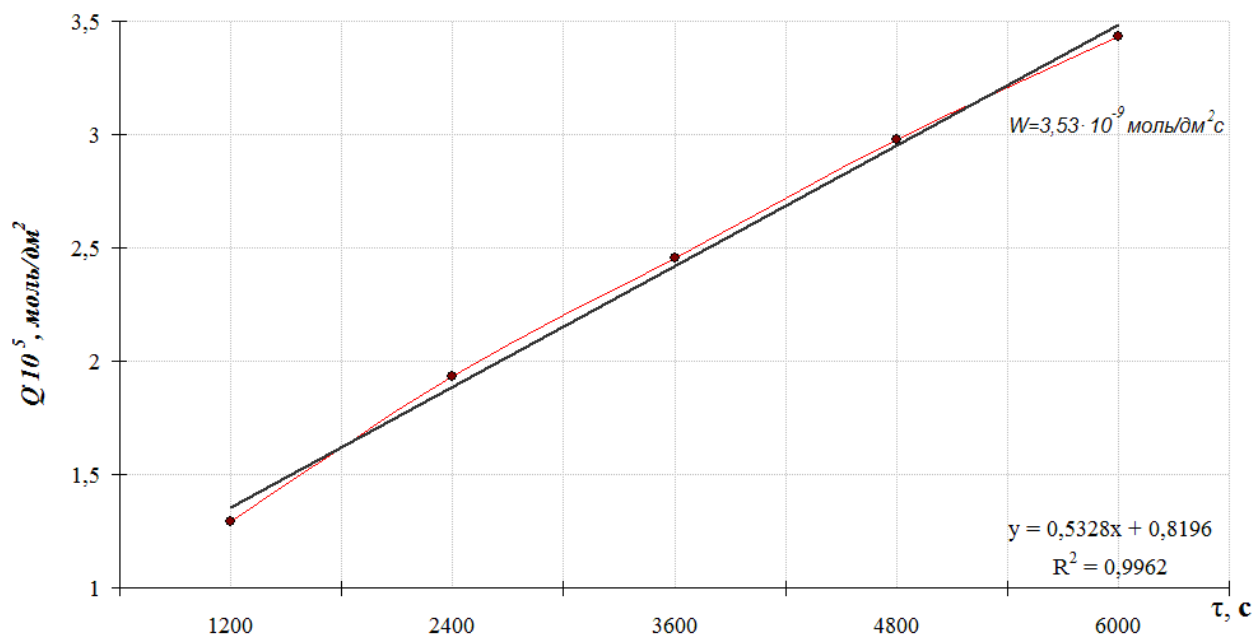


Рисунок 3.18 – Зависимость количества металла перешедшего в раствор от времени протекания процесса растворения при  $C_M(\text{HNO}_3) = 0.003$  моль/л,  $T=298$  К и  $\omega = 10.0$  с<sup>-1</sup>

На рисунке 3.19 можно выделить три характерные области: две области незначительного роста, соответственно при ОБП от 495 до 560 mV ( $C$  от 0.003 до 0.1 моль/дм<sup>3</sup>) и 575-665 mV ( $C$  от 0.5 до 6 моль/дм<sup>3</sup>), и резкое увеличение скорости в диапазоне 560-575 mV ( $C$  от 0.1 до 0.5 моль/дм<sup>3</sup>). Ход кривой свидетельствует о различии в механизме взаимодействия сульфида никеля с азотной кислотой в области низких значений  $C < 0.1$  моль/дм<sup>3</sup> и в области более высокой концентрации ( $C > 0.3$  моль/дм<sup>3</sup>).

В соответствии с этим выбраны две области построения математических моделей исследуемого процесса: при  $0.003 \leq C \leq 0.03$  моль/дм<sup>3</sup> и  $0.5 \leq C \leq 3$  моль/дм<sup>3</sup>.

Таблица 3.18 – Результаты опытов по изучению зависимости скорости реакции от концентрации азотной кислоты

№	$C, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$	$\lg(\text{HNO}_3)$	$W \cdot 10^9, \text{МОЛЬ} \cdot \text{ДМ}^{-2} \cdot \text{С}^{-1}$	$\lg(W)$	Eh, mV
1	0.003	-2.523	3.53	-8.452	495
2	0.01	-2.000	3.79	-8.421	505
3	0.03	-1.523	4.17	-8.379	535
4	0.1	-1.000	5.01	-8.299	560
5	0.2	-0.698	8.17	-8.087	565
6	0.3	-0.522	11.6	-7.935	570
7	0.5	-0.301	12.8	-7.892	575
8	1	0.000	12.6	-7.902	580
9	1.22	0.086	12.8	-7.891	587
10	3	0.477	12.7	-7.897	596
11	6	0.778	13.8	-7.860	665

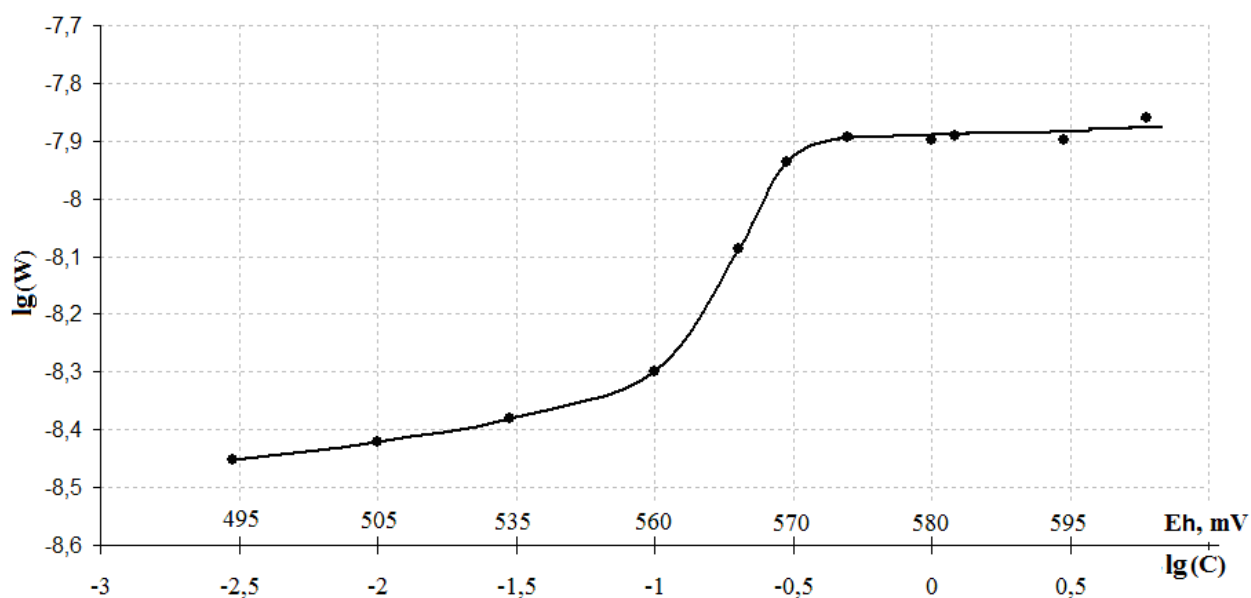


Рисунок 3.19 – Зависимость скорости растворения ( $W, \text{моль} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) от концентрации  $\text{HNO}_3$  ( $C, \text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ ) при  $T = 298 \text{ К}$  и  $\omega = 10 \text{ с}^{-1}$  и величины ОВП

### 3.3.2 Построение математических моделей процессов растворения сульфида никеля в растворах азотной кислоты

В соответствии с графиком 3.19, можно ожидать смены механизма растворения сульфида никеля при переходе от разбавленных растворов азотной кислоты ( $\lg C < -1$ ) к более концентрированным ( $\lg C > -0.5$ ).

Для получения кинетической модели процесса растворения сульфида никеля в области малых величин концентрации азотной кислоты выбрана следующая область эксперимента:  $0.003 \leq C \leq 0.03$  моль/дм<sup>3</sup>;  $298 \leq T \leq 323$  К;  $1.6 \leq \omega \leq 10.0$  с<sup>-1</sup>. Условия и результаты опытов для построения модели представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Условия и результаты опытов, выполненных для построения модели при низких концентрациях азотной кислоты

и	C, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$	T, К	$\omega$ , с <sup>-1</sup>	$W \cdot 10^9$ , МОЛЬ · ДМ <sup>-2</sup> · С <sup>-1</sup>	- lg(W)
1	0.003	323	10	6.60	8.180
2	0.003	323	1.6	6.48	8.188
3	0.003	293	10	4.31	8.365
4	0.003	293	1.6	3.32	8.478
5	0.03	323	10	13.28	7.878
6	0.03	323	1.6	12.01	7.920
7	0.03	293	10	8.33	8.079
8	0.03	293	1.6	7.86	8.104

По данным таблицы 3.19 построена матрица планирования ПФЭ 2<sup>3</sup>.



Таблица 3.20 – Матрица планирования ПФЭ  $2^3$ , а также результаты эксперимента и расчётные значения функции отклика по принятой полиномиальной модели (3.51)

u	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_2x_3$	$x_1x_2x_3$	$Y_u$ (практ)	$Y'$ (мод)
1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-8.180	-8.303
2	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-8.188	-8.303
3	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-8.365	-8.303
4	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-8.478	-8.303
5	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-7.878	-7.9956
6	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-7.920	-7.9956
7	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-8.079	-7.9956
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-8.104	-7.9956

Согласно формуле (2.12), найдены значения коэффициентов регрессии (таблица 3.21).

По четырем опытам в центре плана найдена величина дисперсии воспроизводимости  $S^2_{воспр} = 0.000685$ . Ей соответствует доверительный интервал для коэффициентов полиномиальной модели рассчитанный по уравнению (2.12) равный  $\left| b_{i(ij)} \right| \geq 0,034$ .

Таблица 3.21 – Расчётные значения коэффициентов полиномиальной модели (3.51)

$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
-7.5710	0.1317	-0.1192	0.0345	-0.0317	0.0027	-0.0283	-0.0103

Исходя из значения полученного доверительного интервала выбраны первые три коэффициента  $b_0$ ,  $b_1$  и  $b_2$ .

Для исследованной области влияющих факторов принята полиномиальная модель:

$$y = -7.57 + 0.13 \cdot x_1 - 0.119 \cdot x_2 \quad (3.51)$$

где  $y = \lg W$  ( $W$ , моль  $\cdot$  дм<sup>-2</sup>  $\cdot$  с<sup>-1</sup>);  $x_1 = \lg C + 2.02$ ;  $x_2 = \frac{\frac{1}{T} - 0.003}{0.0003}$ .

Проведена проверка гипотезы об адекватности модели (3.51). Дисперсия адекватности по результатам опытов в центре плана  $S^2_{ад} = 0.0049$  при  $\alpha = 0.95$ ,  $f = 6$ . Расчетное значение критерия Фишера  $F_{расч} = 4.56$ , что меньше табличного 9.01. Модель (3.51) признана адекватно представляющей процесс растворения NiS в разбавленной азотной кислоте.

Заменой переменных соответствующими натуральными значениями, потенцированием и дифференцированием по  $\tau$  из полинома получено уравнение скорости процесса растворения сульфида никеля в азотной кислоте, справедливое в выбранном диапазоне значений величин влияющих факторов:

$$W = 1.84 \cdot 10^{-7} \cdot c^{0.1} \cdot e^{-7816/T} \cdot \omega^0 \quad (3.52)$$

Из уравнения (3.52) следует, что интенсивность перемешивания и продолжительность опыта не влияют на скорость перехода никеля в раствор. Наблюдается кинетический режим протекания процесса растворения сульфида никеля (II). Порядок по азотной кислоте близок к нулю. Следовательно, наиболее вероятной лимитирующей стадией является процесс на поверхности сульфида – предположительно гидратация, предшествующая гидролитическому взаимодействию с кислотой. Этим же можно объяснить и низкое значение эффективной энергии активации процесса  $E_a = 6.5 \pm 0.2$  кДж  $\cdot$  моль<sup>-1</sup>. Из уравнения (3.52) следует, что константа скорости процесса растворения  $K$  равна  $1.34 \cdot 10^{-7}$  моль<sup>0.9</sup>  $\cdot$  дм<sup>-1.7</sup>  $\cdot$  с<sup>-1</sup> при 298 К.

По уравнению (3.52) построена поверхность значений скорости растворения сульфида никеля для различных сочетаний концентрации азотной кислоты и температуры (рисунок 3.20).

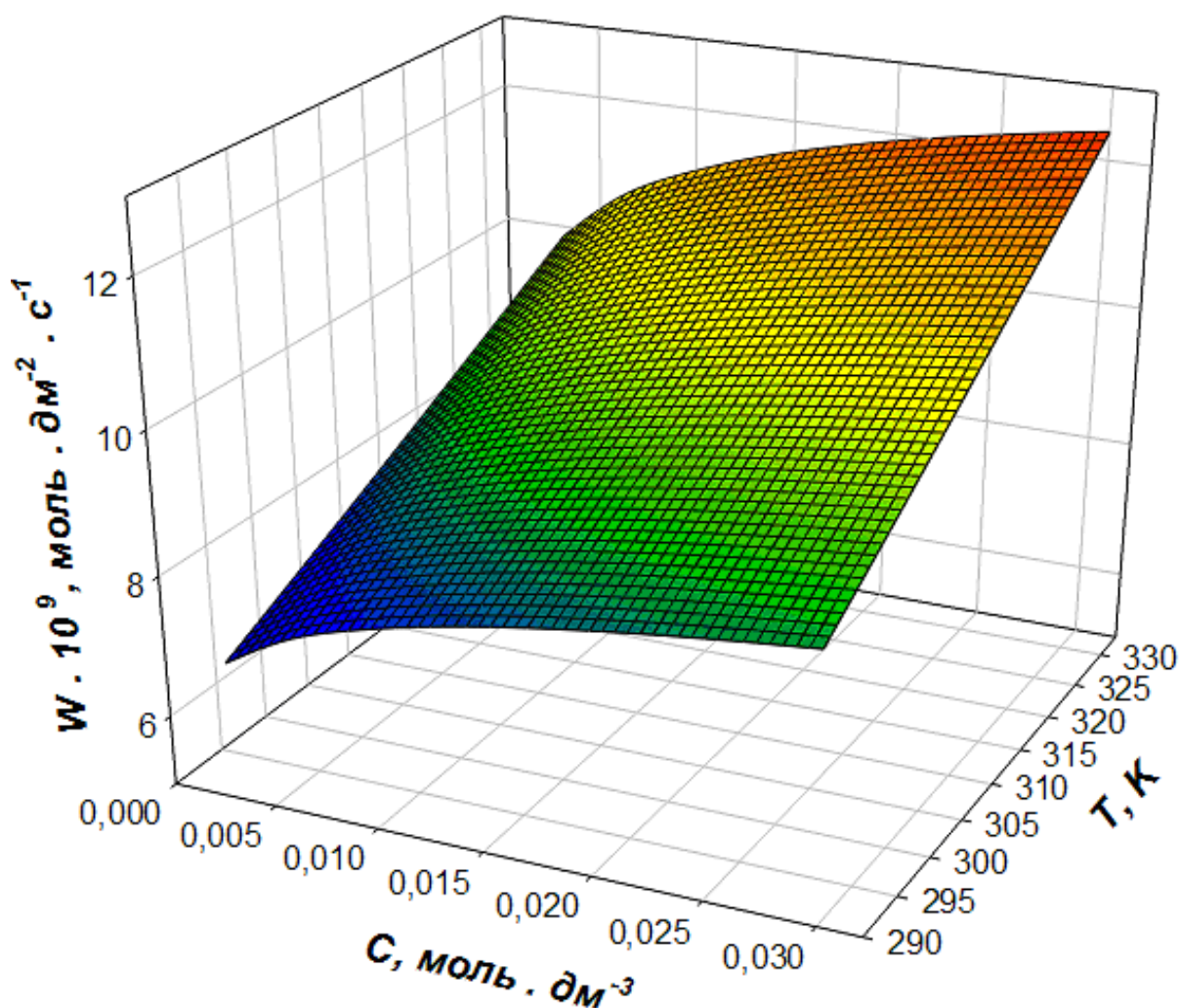


Рисунок 3.20 – Зависимость скорости растворения сульфида никеля от концентрации азотной кислоты и температуры Т по медали 3.52

Из рисунка 3.20 видно, что увеличение концентрации и температуры приводит к монотонному росту скорости. При этом максимальная скорость растворения в азотной кислоте в избранной области значений С и Т равна  $W_{\max} = 12.4 \cdot 10^{-9}$  моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>.

Дополнительно исследована зависимость скорости растворения в более широком диапазоне Т. (табл. 3.22, рис. 3.21). Из рисунка 3.21 видно, что в данных условиях в диапазоне температур от 20 до 80<sup>0</sup>С при концентрации азотной кислоты равной 0.01 моль/дм<sup>3</sup> энергия активации равна  $6.1 \pm 0.4$  кДж/моль, наблюдается линейная зависимость, что говорит о кинетическом режиме протекания процесса.

Таблица 3.22 – Результаты опытов по изучению зависимости скорости растворения от температуры при  $C(\text{HNO}_3) = 0.01$  моль/дм<sup>3</sup>

№	$W \cdot 10^9$ , моль·дм <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	lg(W)	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$ , К
1	3.78	-8.4225	293	3.413
2	4.35	-8.3615	303	3.300
3	4.97	-8.3033	313	3.195
4	5.59	-8.2519	323	3.096
5	6.74	-8.1714	333	3.003
6	8.11	-8.0907	343	2.915
7	10.16	-7.9931	353	2.833

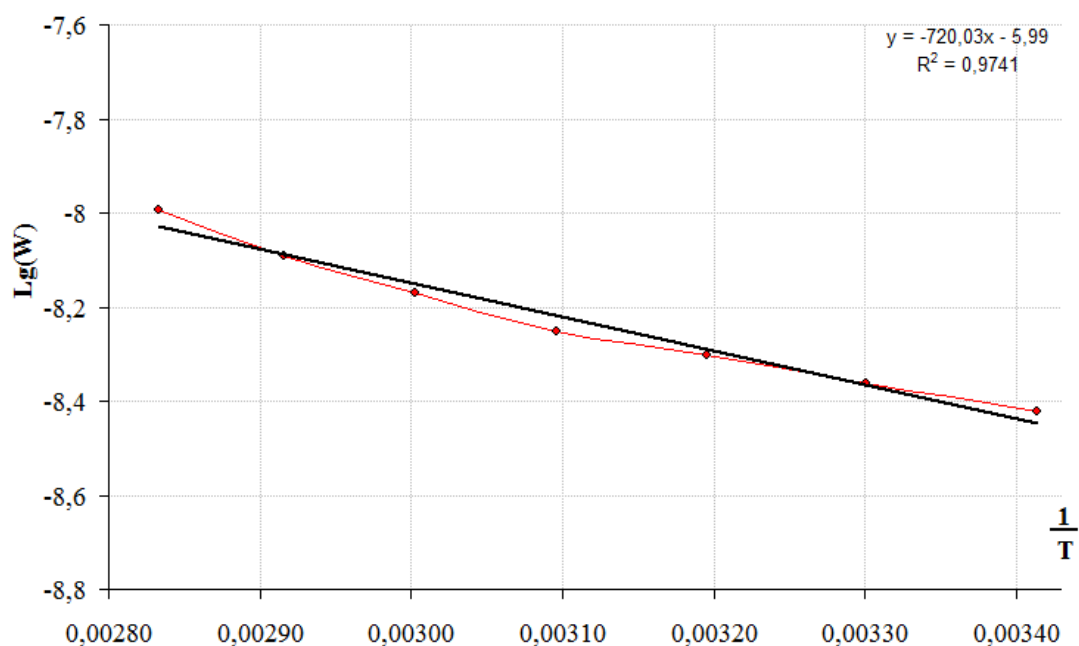


Рисунок 3.21 – Зависимость логарифма скорости от обратной температуры процесса в азотной кислоте с концентрацией 0.01 моль/дм<sup>3</sup>

Другую модель процесса растворения NiS в HNO<sub>3</sub> строили для концентрации кислоты выше 0.3 моль/дм<sup>3</sup> (область близкого к нулю порядка по кислоте на рис.3.19. Для этого выбран диапазон значений влияющих факторов  $C = 0.5 - 3$  моль/дм<sup>3</sup>,  $T = 323 - 293$  К, и  $\omega$  от 1.6 до 10 с<sup>-1</sup>.

Проведены опыты в соответствии с планом ПФЭ 2<sup>3</sup>, условия и результаты которых представлены в таблицах 3.23 и 3.24.

Таблица 3.23 – Условия и результаты опытов, выполненных для построения модели в при высоких концентрациях азотной кислоты

u	C, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$	T, К	$\omega, \text{с}^{-1}$	$W \cdot 10^8,$ МОЛЬ · ДМ <sup>-2</sup> · С <sup>-1</sup>	- lg(W)
1	0.5	323	10	4.91	7.309
2	0.5	323	1.6	4.16	7.382
3	0.5	293	10	3.92	7.407
4	0.5	293	1.6	3.85	7.414
5	3	323	10	10.65	6.973
6	3	323	1.6	6.85	7.164
7	3	293	10	4.61	7.336
8	3	293	1.6	4.36	7.360

Таблица 3.24 – Матрица планирования ПФЭ 2<sup>3</sup>, а также результаты эксперимента и расчётные значения функции отклика по модели (3.53)

u	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	Y <sub>u</sub> (практ)	Y' (мод)
1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-7.309	-7.348
2	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-7.382	-7.362
3	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-7.407	-7.415
4	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-7.414	-7.413
5	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-6.973	-7.072
6	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-7.164	-7.075
7	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-7.336	-7.354
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-7.360	-7.351

По данным таблицы 3.24 рассчитаны коэффициенты регрессии (табл. 3.25). Из них значимыми оказались  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_{12}$  (по опытам в центре плана  $S^2_{\text{воспр}} = 0.00069$ , отсюда  $\left| b_{i(ij)} \right| \geq 0,044$ ).

Таблица 3.25 Расчётные значения коэффициентов полиномиальной модели (3.53)

$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
-7.2917	0.0852	-0.0861	0.0332	-0.0531	0.0027	-0.0123	-0.0203

Получена полиномиальная модель, содержащая только значимые коэффициенты:

$$y = -7.29 + 0.085 \cdot x_1 - 0.086 \cdot x_2 - 0.053 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (3.53)$$

где  $y = \lg W$  ( $W$ , моль  $\cdot$  дм<sup>-2</sup>  $\cdot$  с<sup>-1</sup>);  $x_1 = \frac{\lg C + 0.09}{0.78}$ ;  $x_2 = \frac{\frac{1}{T} - 0.003}{0.0003}$ .

Проведена проверка ее адекватности ( $S^2_a = 0.0068$ ,  $F_{\text{расч}} = 4.89$  меньше  $F_{\text{табл}} = 9.01$ ). Полиномиальная модель (3.53) признана адекватно представляющей изучаемый процесс.

После замены переменных получено уравнение скорости процесса растворения сульфида никеля в азотной кислоте:

$$W = 3.3 \cdot 10^{-7} \cdot c^{0.82} \cdot e^{-(683+218 \ln C)/T} \omega^0, \quad (3.54)$$

или, что равноценно

$$W = 3.3 \cdot 10^{-7} \cdot c^{0.82-218/T} \cdot e^{-683/T} \omega^0. \quad (3.55)$$

Наличие в модели (3.54) парного взаимодействия  $x_{12}$  указывает на то, что повышение  $T$  приводит к изменению порядка по концентрации азотной кислоты. И наоборот – повышение концентрации в исследованных пределах приводит к изменению энергии активации.

Согласно модели (3.54, 3.55) порядок по кислоте 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  $3.6 \pm 0.3$  кДж·моль<sup>-1</sup> при  $C = 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> до  $6.8 \pm 0.3$  кДж·моль<sup>-1</sup> при  $C = 3.0$  моль/дм<sup>3</sup>.

Анализ данной модели показывает, что процесс растворения сульфида никеля в указанных условиях протекает в смешанном режиме. Вероятнее всего, в качестве лимитирующей стадии проявляется процесс окисления гидратированной поверхности сульфида, приходящий на смену гидролитическому растворению.

Характер совместного влияния концентрации азотной кислоты и температуры на удельную скорость растворения сульфида никеля согласно уравнению (3.55) виден на рисунке 3.22. Более интенсивным фактором, влияющим на скорость растворения, является температура процесса.

Таким образом, в области более высоких концентраций HNO<sub>3</sub> наибольшая величина скорости ( $5.2 \cdot 10^{-8}$  моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) достигается при  $C = 3$  моль/дм<sup>3</sup> и  $T = 323$  К.

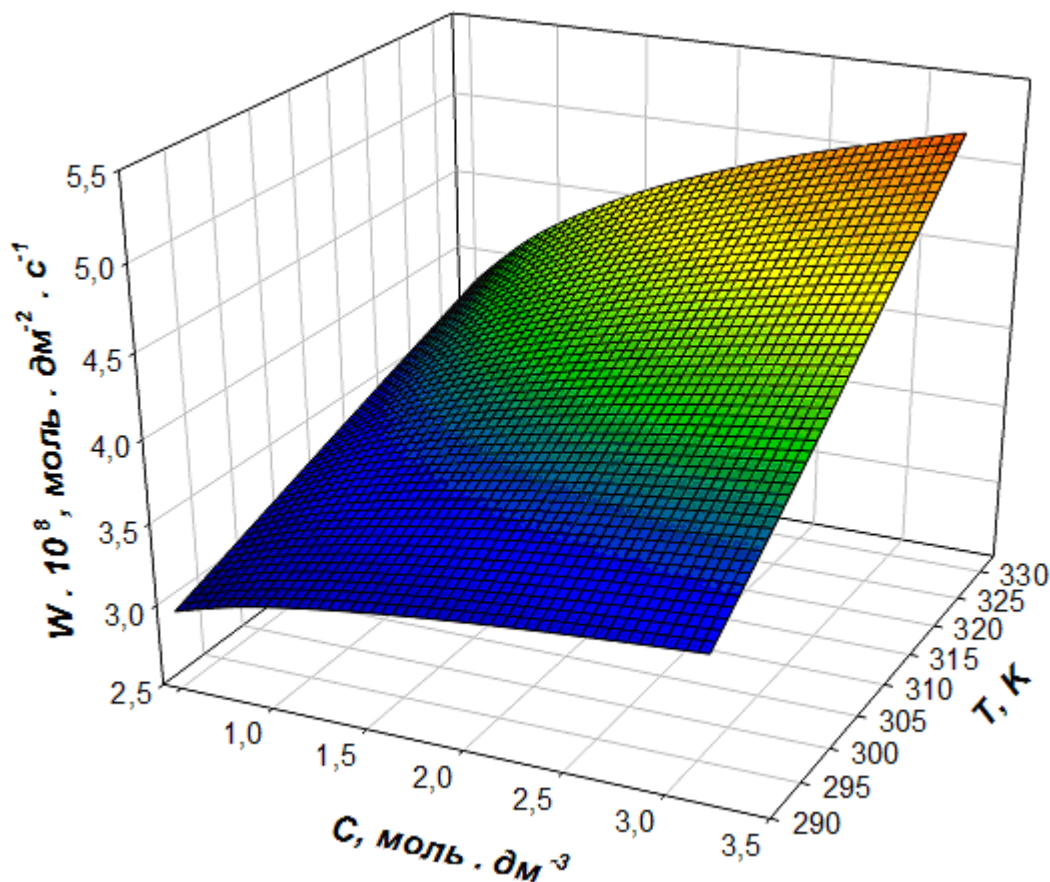


Рисунок 3.22 – Зависимость скорости растворения сульфида никеля от концентрации азотной кислоты и температуры  $T$  по модели (3.55)

### 3.3.3 Механизм растворения сульфида никеля в азотной кислоте

Для уточнения механизма процесса растворения NiS в азотной кислоте, проведено исследование влияния стадии гидратации поверхности сульфида на скорость перехода никеля в раствор. Изучена зависимость удельной скорости перехода никеля в раствор  $W$ , моль/дм<sup>2</sup>·с от концентрации кислоты в водном и спиртовом (этанольном) растворе (рис. 3.23, табл. 3.26).

Таблица 3.26 – Зависимость концентрации на скорость растворения сульфида никеля в спиртовом и водном растворе азотной кислоты

№	C, $\frac{\text{МОЛЬ} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{ДМ}^3}$	lg(HNO <sub>3</sub> )	W · 10 <sup>9</sup> ,	lg(W)	W · 10 <sup>9</sup> ,	lg(W)
			моль · дм <sup>-2</sup> · с <sup>-1</sup>		моль · дм <sup>-2</sup> · с <sup>-1</sup>	
			в водном растворе	в спиртовом растворе		
1	0.003	-2.523	3.53	-8.452	2.65	-8.576
2	0.1	-1.000	5.01	-8.299	3.50	-8.456
3	0.3	-0.523	11.6	-7.935	3.98	-8.400
4	1	0.000	12.5	-7.902	4.01	-8.397
5	3	0.477	12.7	-7.897	3.84	-8.415

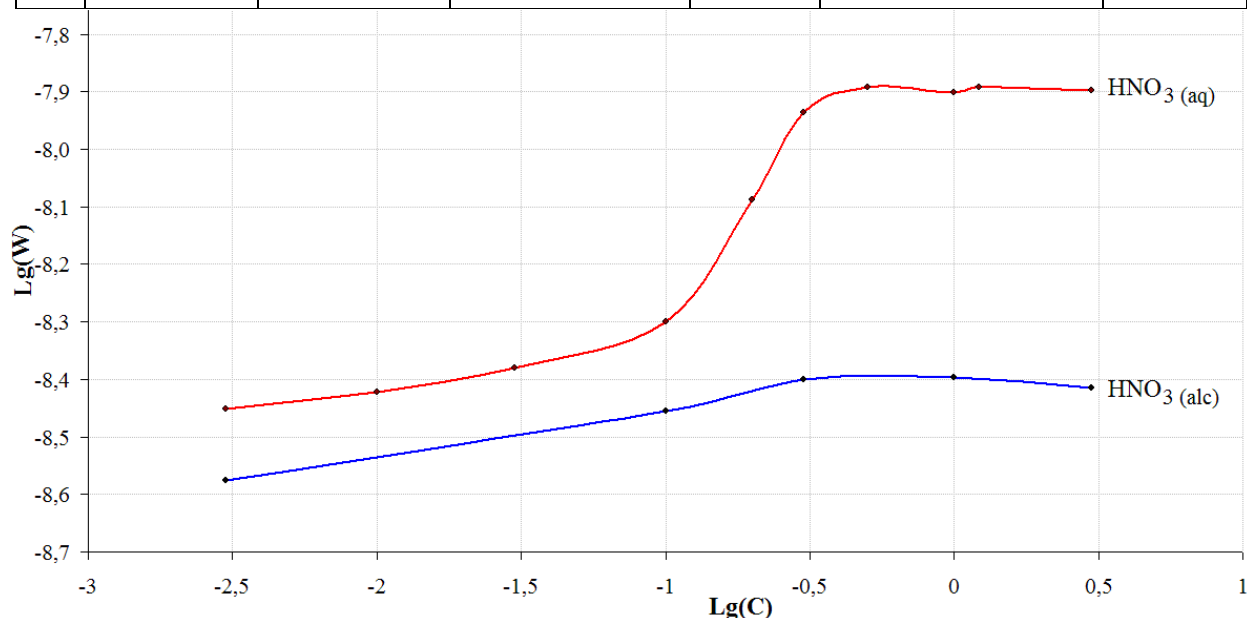


Рисунок 3.23 – Зависимость логарифма скорости растворения сульфида никеля от концентрации азотной кислоты, в водном и этанольном растворах



Растворы азотной кислоты в этаноле готовили путем добавления расчетного количества 96% этилового спирта в исходный 63%  $\text{HNO}_3$  плотностью  $1.3818 \text{ г/см}^3$ , с целью получения 200 мл раствора заданной концентрации. Они содержали некоторое количество воды, однако ее было недостаточно для гидратации поверхности сульфида. В результате, величины удельной скорости при одинаковых концентрациях кислоты в водных растворах существенно превышали наблюдаемые в этанольных растворах (рис. 3.23).

В области относительно высоких значений концентраций кислоты при  $C = 1 \text{ моль/дм}^3$  скорость растворения в спиртовом 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  $W = 1.25 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Проведенный эксперимент показывает, 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  $\text{HNO}_3$  методом РФЭС. Спектр (рис 3.24) записан для порошка NiS после его 30-ти минутного растворения в 0.01-молярной азотной кислоте при 298 К. Расшифровка спектра показывает, что в составе продуктов взаимодействия присутствуют сульфидная сера исходного NiS и сероводорода. В спектре отсутствуют линии серы элементной и окси-анионов.

Механизм процесса растворения NiS в разбавленных растворах  $\text{HNO}_3$  (участок  $C < 0.1$  на рис. 3.19, 3.23 и модель (3.55)) является гидролитическим. На это указывает и незначительное отличие в величинах удельной скорости для процессов растворения NiS в серной и азотной кислотах при  $C > 0.1$  (при  $C=0.01$ ,  $T=298 \text{ К}$  и  $\omega = 10 \text{ с}^{-1}$  для  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $W = 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , а для  $\text{HNO}_3$   $W = 3.8 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Выше в пункте 3.1.3 показано, что NiS растворяется в серной кислоте гидролитически.

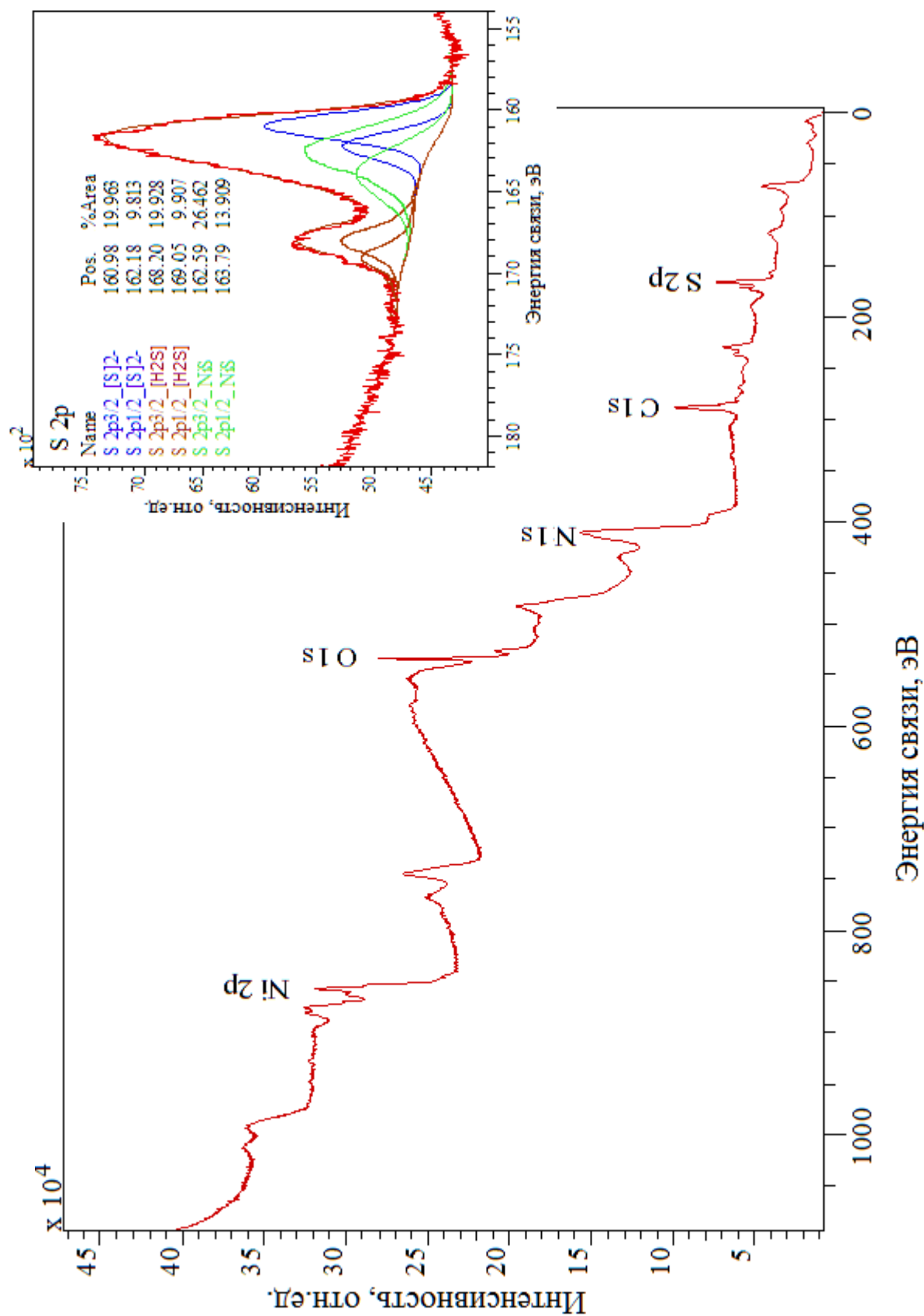
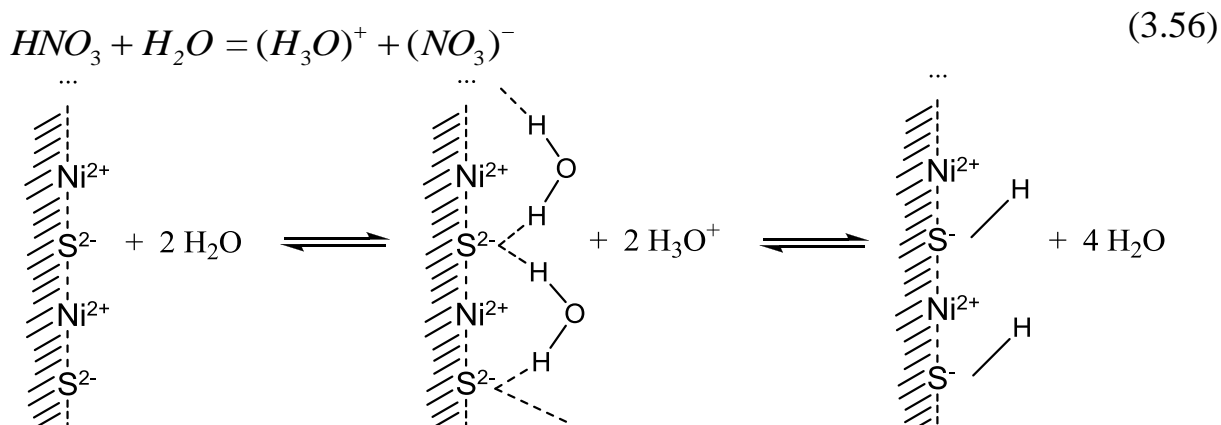
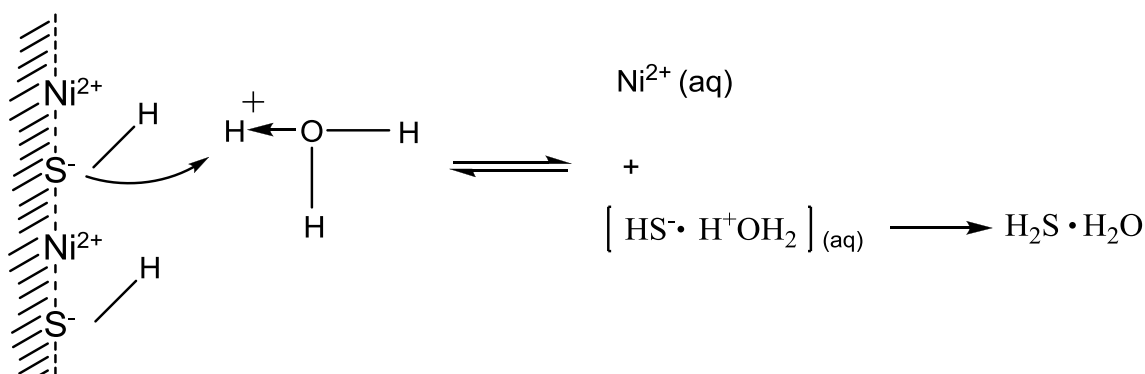


Рисунок 3.24 – Рентгенофотозлектронный спектр поверхности образца при взаимодействии с азотной кислотой в области низких концентраций

Для концентрации азотной кислоты от 0.003 до 0.03 моль/дм<sup>3</sup> при взаимодействии с сульфидом никеля вероятной лимитирующей стадией процесса является протонизация гидратированной поверхности сульфида ионами гидроксония по ниже проведенной схеме:

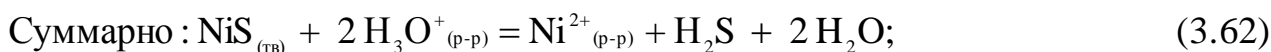
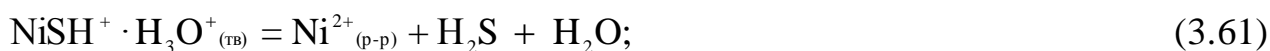
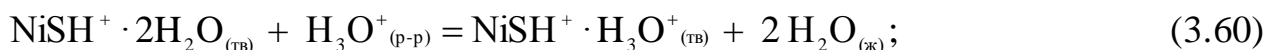
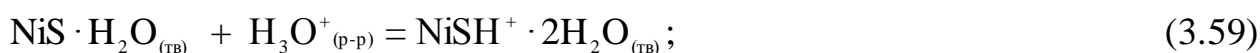


Последующей стадией процесса растворения NiS в разбавленной азотной кислоте является гидролитическое взаимодействие протонированной поверхности сульфида никеля ионами гидроксония, с образованием неустойчивых форм  $[HS^- \cdot H^+OH_2](aq)$ , и дальнейшим переходом в раствор в виде  $H_2S \cdot H_2O$  по схеме:

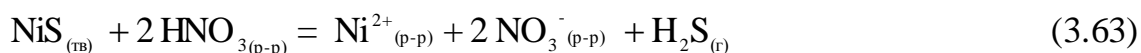


Из схемы (3.57) следует, что на один ион  $H_3O^+$  приходится один катион никеля, извлеченный из кристаллической решетки. Поскольку порядок по кислоте при ее концентрации ниже 0.03 моль/дм<sup>3</sup> близок к нулю, можно предполагать, что лимитирующей стадией растворения является взаимодействие ионов  $H_3O^+$  с протонированной поверхностью сульфида. Это взаимодействие включает стадию адсорбции  $H_3O^+$  и протекает в условиях адсорбционного насыщения.

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



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



Для него изменение энергии Гиббса уравнения (3.62) рассчитываем по формуле:

$$\Delta G^{\circ}_{298, f} = \Delta G^{\circ}_{298, f}(\text{Ni}^{2+}_{(р-р)}) + 2 \cdot \Delta G^{\circ}_{298, f}(\text{NO}_3^-_{(р-р)}) + \Delta G^{\circ}_{298, f}(\text{H}_2\text{S}_{(г)}) - \Delta G^{\circ}_{298, f}(\text{NiS}_{(тв)}) - 2 \cdot \Delta G^{\circ}_{298, f}(\text{HNO}_{3(р-р)}) \quad (3.64)$$

Подставляя в уравнение (3.64) справочные величины стандартных энергий Гиббса образования (табл. 3.27) в водном растворе получаем:

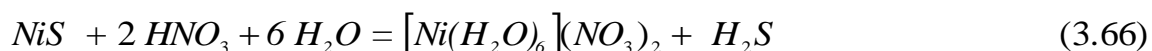
$$\Delta G^{\circ}_{298, f} = -45,6 - 2 \cdot 105,6 - 33,8 + 76,87 + 2 \cdot 79,9 = -53,93 \text{ кДж} \quad (3.65)$$

Таблица 3.27 – Стандартные энергии  $\Delta G^{\circ}_{298 \text{ обр.}}$  участников реакции

Участники реакции	$\Delta G^{\circ}_{298, f}$ кДж/моль	Источник
$\text{HNO}_{3(разб.)}$	-79.92	[152]
$\text{HNO}_{3(средн. конц.)}$	-111.60	[152]
$\text{NO}_3^-_{(р-р)}$	-105.60	[153]
$\text{NO}_{2(г)}$	+51.55	[153]
$\text{NO}_{(г)}$	+86.60	[153]
$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-237.20	[151]
$\text{H}_2\text{S}_{(г)}$	-33.80	[151]

Отрицательное значение изменения энергии Гиббса свидетельствует о термодинамической возможности протекания её при  $T=298\text{K}$  по предложенному механизму взаимодействия.

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  $HNO_3$  (рис 3.25).

Анализ спектра показывает наличие пиков элементов S, C, N, O и Ni. Для серы и кислорода получены записи увеличенного масштаба и выявлен вклад различных форм состояния этих элементов.

Для серы энергия связи S2p-состояний в пределах 162.5-164.0 эВ соответствует сульфидной сере в миллерите, а также ионам  $S^{2-}$  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  $SO_4^{2-}$  и других её форм. Отметим, однако, отсутствие визуально различимых промежуточных твердых продуктов. Таким образом, при  $C = 1$  моль/дм<sup>3</sup>, азотная кислота окисляет сульфидную серу до элементной.

Кислород в исследуемой фазе входит в состав молекулярного кислорода  $O_2$  (при 530.80 эВ). Такие энергии связи для него относят к растворенному в азотной кислоте, а не к нуклеофильному адсорбированному на поверхности образца [158]. Также O представлен хемосорбированной водой и оксидом углерода при энергии связи кислорода при 531.34-532.30 эВ.

Механизм процесса растворения NiS при  $C > 0.3$  моль/дм<sup>3</sup>  $HNO_3$  является окислительным (рис. 3.19, 3.23 и модель (3.55)). Этим объясняется тот факт, что при  $C=1$ ,  $T=298$  К и  $\omega = 10$  с<sup>-1</sup> скорость растворения сульфида никеля в азотной кислоте в 2.3 раза превышает наблюдаемую для серной кислоты (для  $H_2SO_4$   $W = 5.46 \cdot 10^{-9}$  моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, а для  $HNO_3$   $W = 1.26 \cdot 10^{-8}$  моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>).

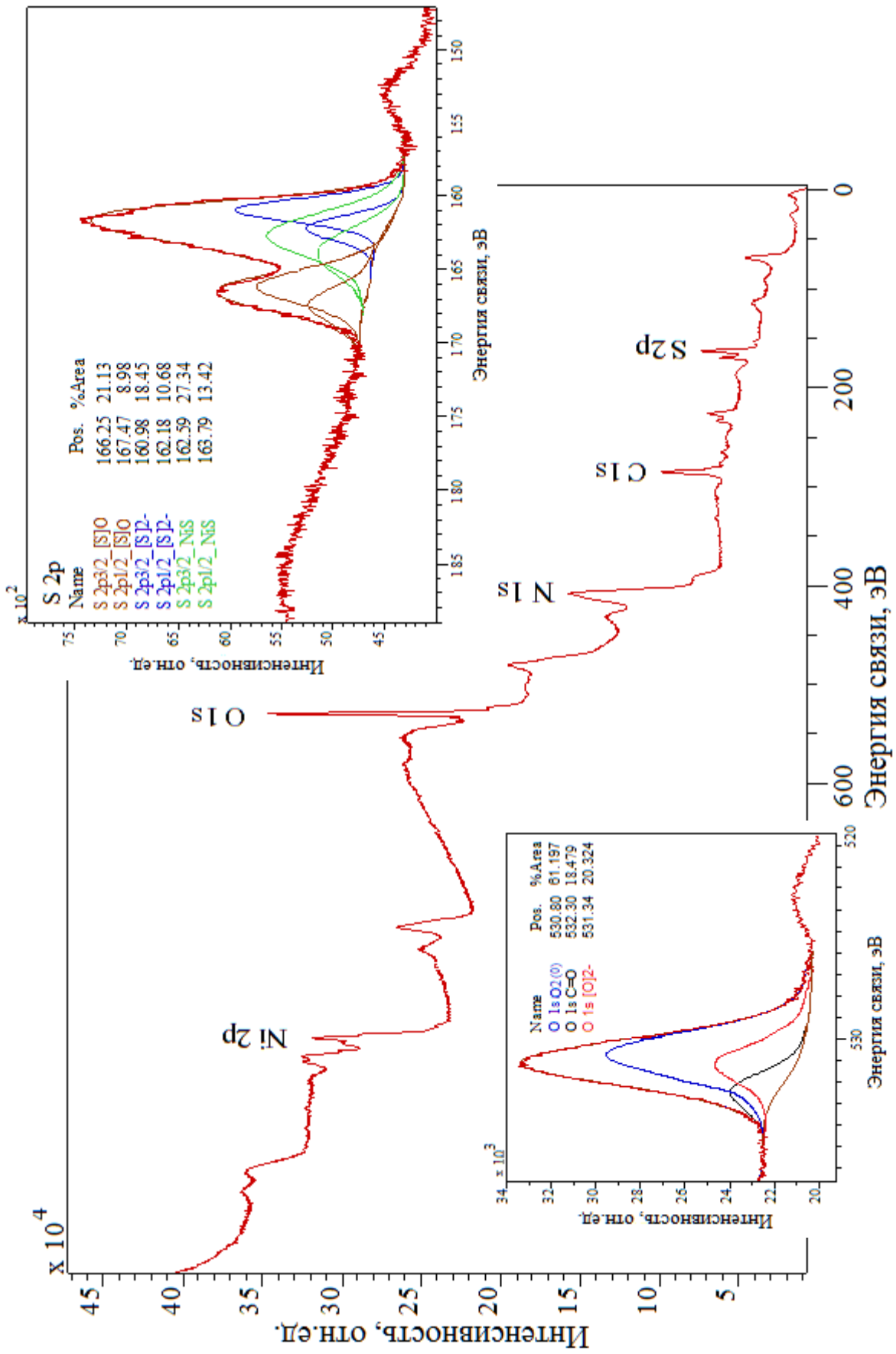
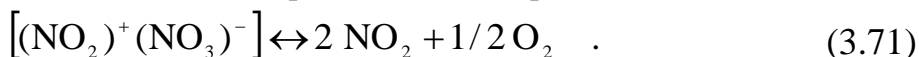
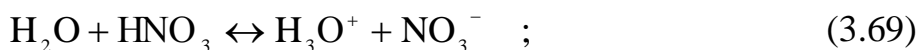
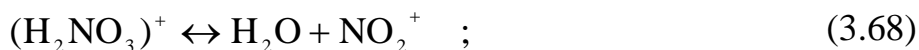
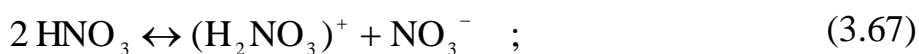


Рисунок 3.25 - Рентгенофотоэлектронный спектр образца в области высоких концентраций азотной кислоты

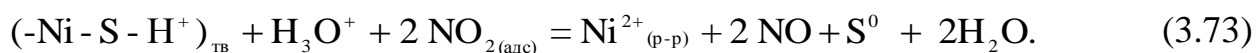
Как было показано выше (схема (3.56)), первой и необходимой стадией процесса растворения сульфида никеля при концентрации  $\text{HNO}_3$  0.5 – 3 моль/дм<sup>3</sup> является гидратация, за которой следует протонизация реакционной поверхности. В дальнейшем превращении преобладает окислительное взаимодействие с азотной кислотой. Известно, что окисление азотной кислотой протекает многостадийно, с участием разнообразных промежуточных соединений. Согласно [159, 160] при окислении азотной кислотой одним из наиболее сильных окислителей выступает  $\text{NO}_2$ , образующийся, например, согласно приведенным в [159, 160] схемам:



Суммарно: (3.72)



Окисление гидратированной и протонированной поверхности сульфида (схема (3.57)) можно представить уравнением:



Для существования этого процесса необходима стадия адсорбции  $\text{NO}_2$  на поверхность сульфида. Предположенный механизм соответствует наблюдаемым кинетическим закономерностям (рис. 3.19, модель 3.55).

Растворение  $\text{NiS}$  сопровождается изменением структуры поверхности. Поверхность образца сульфида никеля после 30 минутного взаимодействия с 1 моль/дм<sup>3</sup> раствором азотной кислоты при 298К и частоте вращения диска 10 с<sup>-1</sup> исследована методом СЗМ полуконтактной атомно-силовой микроскопии. Сканы поверхности и значения средней шероховатости до контакта с кислотой и после взаимодействия с ней, представлены на рисунке 3.26. Средний размер зерен составляет 13х6 μm во всех образцах.

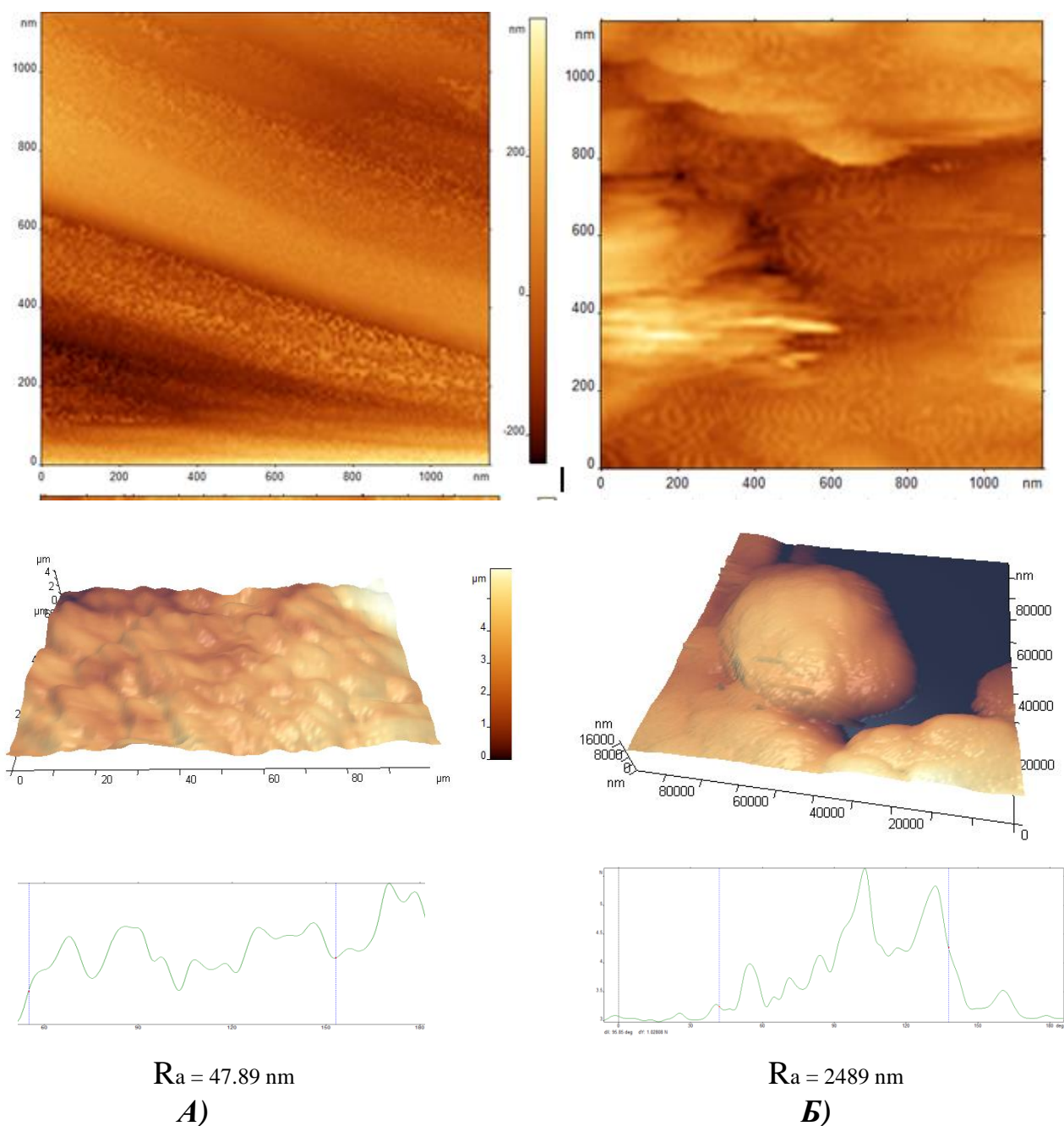


Рисунок 3.26 – Поверхность образца сульфида никеля  
а- исходный образец; б- после взаимодействия с 1 н раствором  
азотной кислоты

Появление полей с выраженными границами на верхнем скане Б может быть связано с образованием осадка серы на поверхности сульфида. Однако образование серы не приводит к замедлению растворения (по модели (3.55)).



Растворение приводит к увеличению шероховатости поверхности сульфида. При разрешении снимка  $90 \times 90 \text{ }\mu\text{m}$  и при продольном разрезе, средняя шероховатость поверхности увеличивается в 52 раза и принимает значение  $2489 \text{ nm}$  при исходной –  $47.89 \text{ nm}$ . Однако, такое увеличение шероховатости не приводит к росту удельной скорости растворения за период опыта.

### **3.4 Обобщение результатов по исследованию кинетики растворения сульфида никеля (II) в кислых средах**

Проведенное исследование кинетики растворения миллерита в среде серной кислоты, пероксида водорода и азотной кислоты показало, что у этих процессов наряду с общими чертами есть и существенные различия.

Общими для них являются стадии гидратации и протонизации поверхности сульфида как в случае гидролитического, так и окислительного растворения.

На рисунке 3.27 показаны логарифмические зависимости удельной скорости растворения NiS от молярной концентрации эквивалента  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HNO}_3$ . По результатам исследования эти процессы протекают в кинетическом режиме.

В области низких концентраций реагентов ( $C < 0.03$ ,  $\lg C < -1.5$ ) предполагаемой лимитирующей стадией для серной и азотной кислот является, вероятно, адсорбция  $\text{H}_3\text{O}^+$  на гидратированной и протонированной поверхности сульфида. Для растворов пероксида водорода при этой концентрации наиболее медленной стадией, вероятно, является адсорбция  $\text{H}_2\text{O}_2$  с последующим гидролитическим взаимодействием пероксида, как слабой кислоты с сульфидом (схема 3.28).

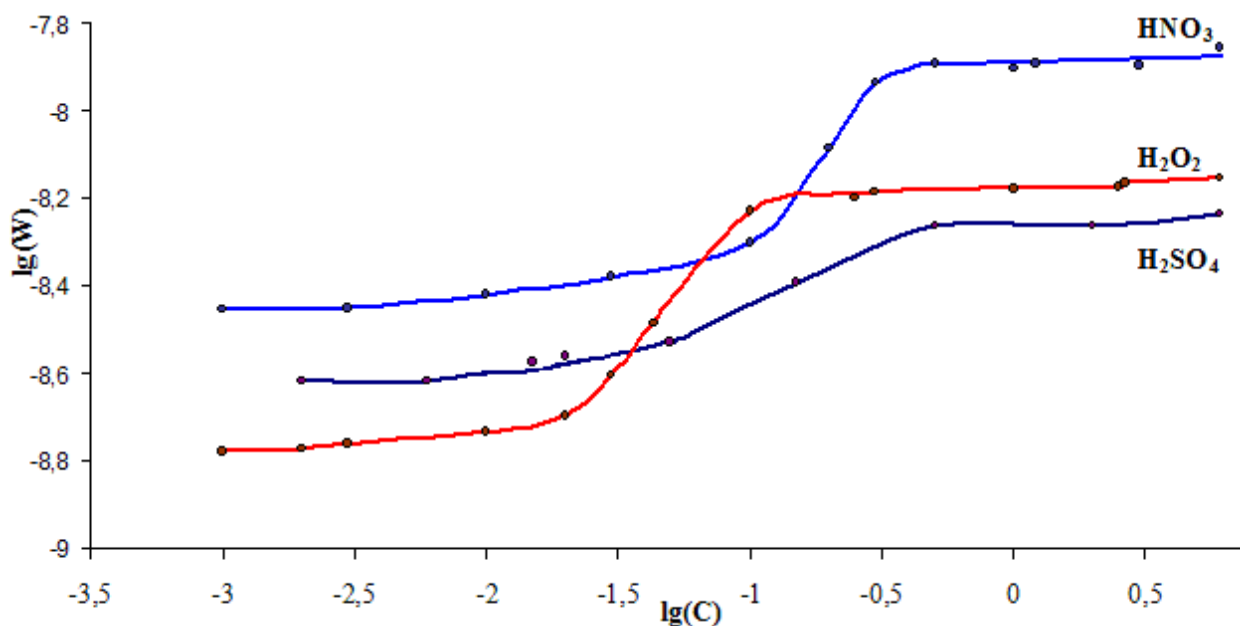


Рисунок 3. 27 - Влияние молярной концентрации эквивалента серной, азотной кислот и пероксида водорода на логарифм удельной скорости растворения ( $W$ , моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) NiS при 298 К и  $\omega = 10$  с<sup>-1</sup>

При концентрации реагентов выше 0.3 моль·эquiv/дм<sup>3</sup> ( $\lg C > -0.5$ ), в растворах азотной кислоты наблюдается окислительный механизм растворения, лимитирующей стадией которого, вероятно, является адсорбция NO<sub>2</sub>, образующегося в результате разложения HNO<sub>3</sub> (схема 3.73). В растворах пероксида водорода при этой концентрации механизм растворения окислительный. В этих условиях H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> существует в форме гидроксилгидроксония на поверхности сульфида (схема 3.41) при адсорбционном насыщении ( $W \sim C^0$  на рис.3.27). Механизм взаимодействия NiS с растворами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при  $C > 0.3$  моль·эquiv/дм<sup>3</sup>, вероятно, не отличается от предложенного для разбавленных растворов. Он остается гидролитическим с вероятной лимитирующей стадией адсорбции H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> в условиях адсорбционного насыщения.

## ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ $Fe^{3+}$ И $Cu^{2+}$ НА СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ СУЛЬФИДА НИКЕЛЯ (II) В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Известно, что в составе природного миллерита содержатся примеси Fe (1-2%), и Cu (до 1%) [63, 64]. Проведена оценка влияния этих ионов на удельную скорость растворения сульфида никеля в кислых средах.

Оценку влияния катионов  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  на скорость процесса растворения NiS проводили в растворах азотной кислоты с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>. Ранее показано (рис. 3.19), что эта концентрация приходится на диапазон нулевого порядка по HNO<sub>3</sub>. Концентрацию катионов меди и железа в исходном растворе кислоты обеспечивали добавлением расчётного количества соответствующих сульфатов.

### 4.1 Скорость растворения сульфида никеля (II) в азотной кислоте в присутствии катионов $Fe^{3+}$

#### 4.1.1 Влияние концентрации катионов $Fe^{3+}$ на скорость растворения сульфида никеля

Исследована зависимость удельного количества никеля переходящего в 1-молярный раствор азотной кислоты от продолжительности опыта в присутствии катионов  $Fe^{3+}$  (рис. 4.1).

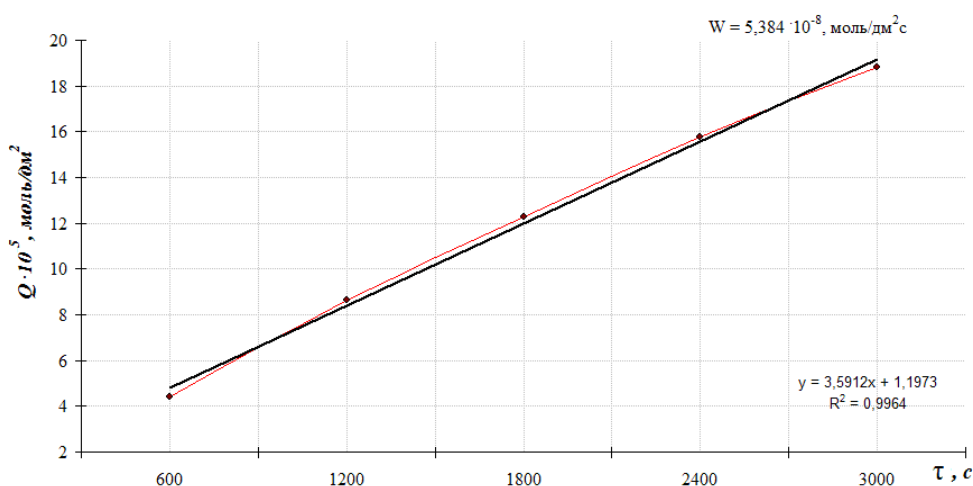


Рисунок 4.1 – Зависимость количества металла перешедшего в раствор от времени протекания процесса растворения при  $C(HNO_3) = 1$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C(Fe^{3+}) = 0.001$  моль·экв/дм<sup>3</sup>,  $T=298$  К и  $\omega = 10.0$  с<sup>-1</sup>

Начиная с первой экспериментальной точки, наблюдается линейная зависимость удельного количества переходящего в раствор никеля (Q) от времени и, соответственно, независимость удельной скорости растворения от  $\tau$ .

Изучено влияние концентрации ионов железа на удельную скорость растворения миллерита (рис. 4.2, табл. 4.1). Как видно из рисунка (рис. 4.1), добавление в раствор азотной кислоты соли железа(III) приводит к резкому повышению скорости перехода никеля в раствор, при  $C(\text{Fe}^{3+})$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  моль·экв/дм<sup>3</sup>. В диапазоне концентрации ионов железа от 0 до 0.002 моль·экв/дм<sup>3</sup> средний порядок скорости по этим ионам несколько превышает единицу, что характерно для каталитических процессов. Дальнейшее повышение концентрации катионов железа не приводит к существенному росту скорости растворения миллерита в азотной кислоте. Удельная скорость растворения миллерита в азотной кислоте в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$  при концентрациях  $C_{(\text{Fe}^{3+})} > 2 \cdot 10^{-3}$  моль·экв/дм<sup>3</sup> выше в 5 - 6 раз, чем в их отсутствие.

Таблица 4.1 – Условия и результаты опытов по изучению зависимости скорости реакции от концентрации катионов железа в 1-молярной азотной кислоте

№	$C(\text{Fe}^{3+})$ , МОЛЬ·ЭКВ дм <sup>3</sup>	$W \cdot 10^8$ , МОЛЬ·ДМ <sup>-2</sup> ·С <sup>-1</sup>	№	$C(\text{Fe}^{3+})$ , МОЛЬ·ЭКВ дм <sup>3</sup>	$W \cdot 10^8$ , МОЛЬ·ДМ <sup>-2</sup> ·С <sup>-1</sup>
1	0	1.254	7	0.001	5.384
2	$0.05 \cdot 10^{-4}$	1.379	8	0.002	6.411
3	$0.1 \cdot 10^{-4}$	1.821	9	0.004	6.883
4	$0.5 \cdot 10^{-4}$	2.762	10	0.01	7.132
5	$0.16 \cdot 10^{-3}$	3.249	11	0.02	7.100
6	$0.5 \cdot 10^{-3}$	4.452			

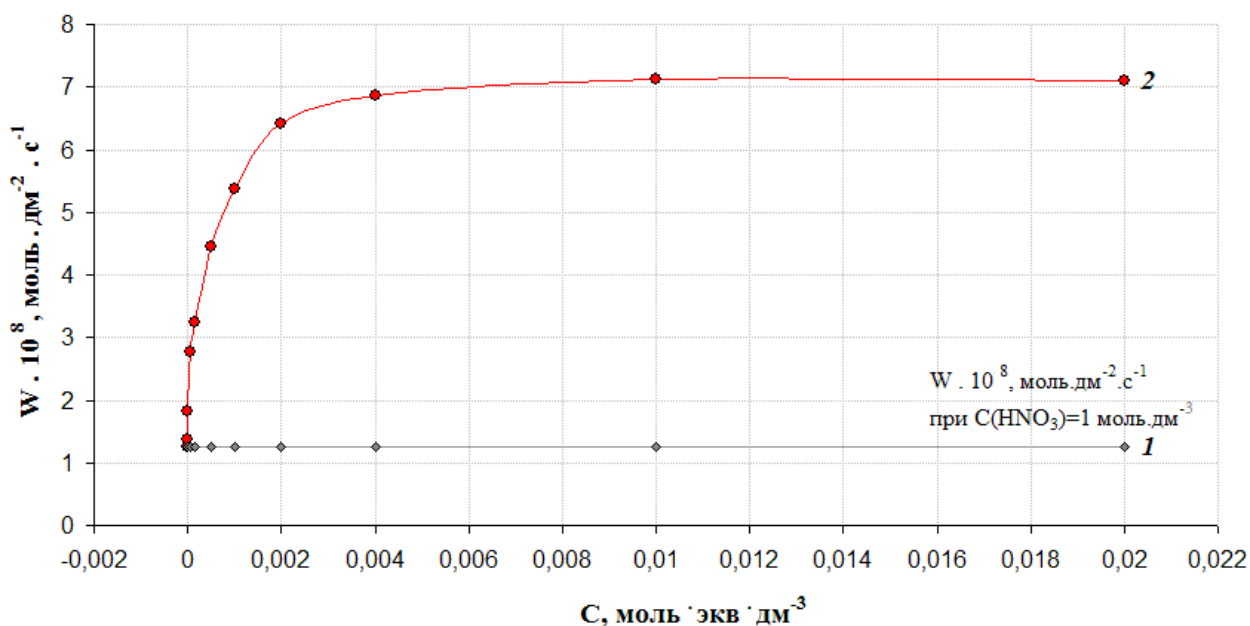


Рисунок 4.2 - Зависимость удельной скорости растворения сульфида никеля в азотной кислоте (1) от концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  (2) при 298 К и  $\omega = 10 \text{ с}^{-1}$

Нулевой порядок по ионам  $\text{Fe}^{3+}$  при их концентрации  $> 0.004$  моль · экв/дм<sup>3</sup>, вероятно связан с адсорбционным насыщением поверхности сульфида ионами железа.

#### 4.1.2 Математическая модель процесса растворения сульфида никеля в присутствии катионов Fe(III)

С целью получения более полной информации о процессе растворения NiS в азотной кислоте в присутствии катионов  $\text{Fe}^{3+}$  построена его математическая модель, которая описывает зависимость удельной скорости растворения с величинами влияющих факторов.

Для построения модели выбраны следующие условия. Концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  0.004 моль · экв/дм<sup>3</sup> оставалась постоянной. Согласно зависимости представленной на рисунке 4.2 начиная с этой концентрации, дальнейшее увеличение содержания железа в растворе не приводит к росту скорости.

Диапазон значений влияющих факторов при  $0.5 \leq C(\text{HNO}_3) \leq 3$  моль/дм<sup>3</sup>,  $323 \leq T \leq 293$  К и  $1.6 \leq \omega \leq 10 \text{ с}^{-1}$ . Проведены опыты в

соответствии с планом ПФЭ  $2^3$ , условия и результаты которых представлены в таблицах 4.2 и 4.3.

Таблица 4.2 – Условия и результаты опытов, выполненных для построения модели при концентрации ионов железа (III)  $0.004$  моль·экв/дм<sup>3</sup>

u	C, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$	T, К	$\omega, \text{с}^{-1}$	$W \cdot 10^7,$ МОЛЬ·ДМ <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	- lg(W)
1	0.5	323	10	1.541	6.812
2	0.5	323	1.6	1.342	6.872
3	0.5	293	10	1.131	6.947
4	0.5	293	1.6	1.013	6.994
5	3	323	10	3.300	6.481
6	3	323	1.6	1.921	6.716
7	3	293	10	1.453	6.839
8	3	293	1.6	1.414	6.852

Таблица 4.3 – Матрица планирования ПФЭ  $2^3$ , а также результаты эксперимента и расчётные значения функции отклика по модели (4.1)

u	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_2x_3$	$x_1x_2x_3$	$y_u$ (практ)	$y'$ (мод)
1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-6.812	-6.812
2	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-6.872	-6.812
3	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-6.947	-7.000
4	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-6.994	-7.000
5	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-6.482	-6.628
6	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-6.716	-6.628
7	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-6.839	-6.816
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-6.851	-6.816

По 4 опытам в центре плана получены значения  $\lg(W)$ , для которых рассчитали величину дисперсии воспроизводимости  $S^2_{воспр} = 0.00082$  (при  $f=3$  и  $\alpha=0.95$ ). При такой дисперсии воспроизводимости доверительный интервал для коэффициентов полиномиальной модели  $|b_{i(ij)}| \geq 0,06$ . Значения коэффициентов регрессии приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 - Расчётные значения коэффициентов полиномиальной модели (4.1)

$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
-6.8142	0.0921	-0.0939	0.0442	-0.0295	0.0174	-0.0293	-0.0261

Из данных таблицы 4.4 следует, что уровень фона ошибок превышают только три первых коэффициента  $b_0$ ,  $b_1$  и  $b_2$ . Остальные признаны незначимыми.

С учётом только значимых коэффициентов полиномиальная модель имеет вид:

$$y = -6.814 + 0.092 \cdot x_1 - 0.094 \cdot x_2, \quad (4.1)$$

где  $x_1 = \frac{\lg C - 0.09}{0.780}$ ,  $x_2 = \frac{1/T - 0.003254}{0.000317}$ ,

Проведена проверка гипотезы об адекватности модели. Найдено значение дисперсии адекватности  $S^2_a = 0.00622$ . Расчетное значение критерия Фишера  $F_{расч} = 7.58$  меньше табличного значения  $F_{табл} = 9.01$ . Полиномиальная модель (4.1) признана адекватно представляющей изучаемый процесс.

Адекватную полиномиальную модель с целью проведения ее физико-химической интерпретации преобразовали в соответствующее уравнение скорости процесса растворения.

$$W = 1.38 \cdot 10^{-6} \cdot C^{0.12} \cdot e^{\frac{-683}{T}} \cdot \omega^0. \quad (4.2)$$

Из (4.2) следует, что интенсивность перемешивания не влияет на скорость перехода никеля в раствор. Порядок по кислоте близок к нулю. Константа скорости растворения равна  $1.39 \cdot 10^{-7}$  моль<sup>0.9</sup>·дм<sup>-1.6</sup>·с<sup>-1</sup>. Энергия активации равна  $5.6 \pm 0.3$  кДж/моль. Наблюдается кинетический режим взаимодействия.

Характер совместного влияния концентрации азотной кислоты и температуры в присутствии катионов железа (III) на удельную скорость растворения сульфида никеля в соответствии с уравнением (4.2) представлен на рисунке 4.3. Наиболее существенным фактором, влияющим на скорость растворения, является температура процесса.

В области концентраций  $\text{HNO}_3$  от 0.5 до 3 моль/дм<sup>3</sup> наибольшая величина скорости ( $2.025 \cdot 10^{-7}$  моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) достигается при  $C = 3$  моль/дм<sup>3</sup> и  $T = 323$  К.

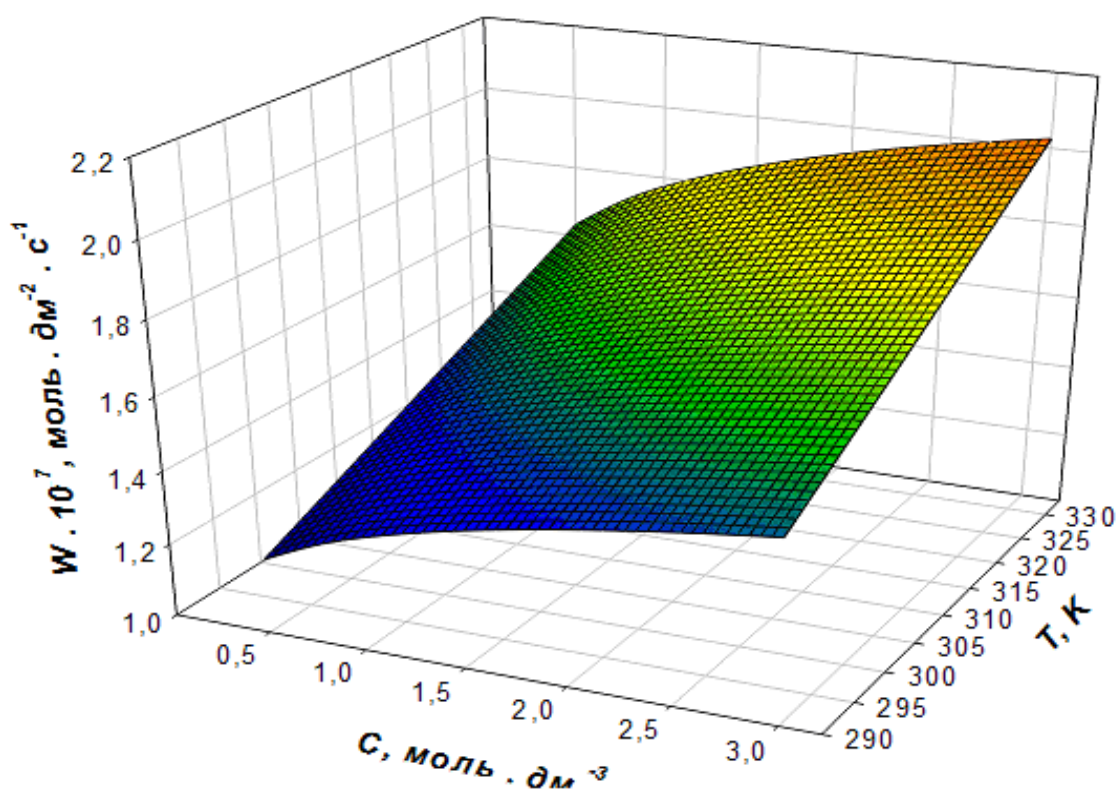


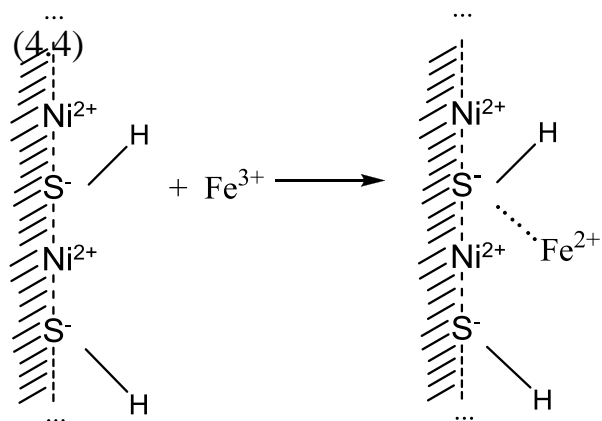
Рисунок 4.3 – Зависимость скорости растворения сульфида никеля от концентрации  $\text{HNO}_3$  и температуры  $T$  при  $C(\text{Fe}^{3+}) = 0.004$  моль·экв/дм<sup>3</sup> по модели (4.2)



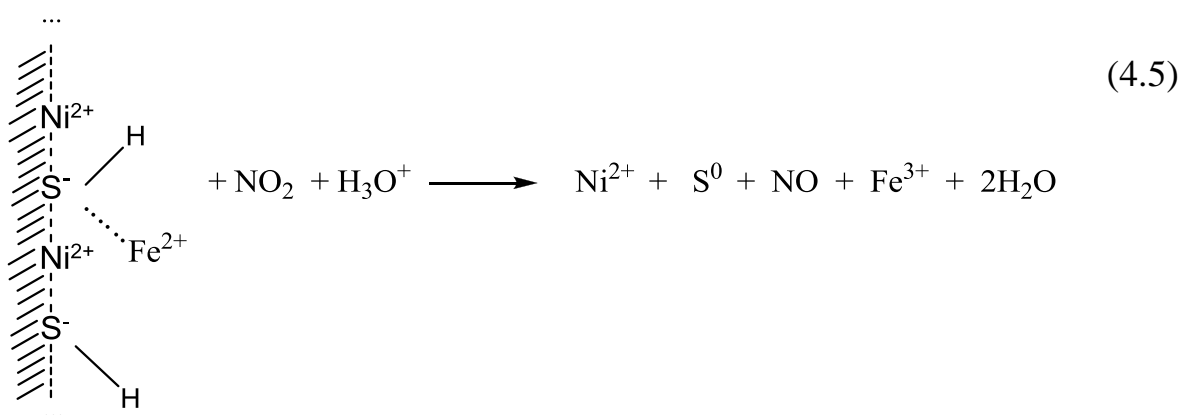
### 4.1.3 Механизм растворения сульфида никеля в присутствии катионов Fe(III)

Увеличение скорости растворения сульфида никеля связано с каталитическим влиянием катионов  $Fe^{3+}$ , вероятно, за счет облегчения переноса электронов от гидратированной поверхности миллерита к окислителю  $NO_2$ .

Предполагаемый механизм взаимодействия сульфида никеля (II) с растворами азотной кислоты в присутствии катионов  $Fe^{+3}$  можно представить следующим образом. Продукт протонирования гидратированной поверхности по схеме (3.56) адсорбирует ионы  $Fe^{3+}$ :



В результате ион железа принимает электрон от атома серы. Далее протекает окисление образовавшегося  $Fe^{2+}$  оксидом азота:



В результате, ионы железа остаются неизменными, выполняя роль катализатора окисления сульфида никеля азотной кислотой.

## 4.2 Скорость растворения сульфида никеля (II) в азотной кислоте в присутствии катионов $\text{Cu}^{2+}$

### 4.2.1 Влияние концентрации катионов $\text{Cu}^{2+}$ на скорость растворения сульфида никеля

Исследована зависимость удельного количества никеля ( $Q$ ) переходящего в 1-молярный раствор азотной кислоты от продолжительности опыта в присутствии катионов  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 4.4). При длительности опыта 50 мин не наблюдается замедления процесса растворения  $\text{NiS}$ . Такие же результаты получены и для всех концентраций катионов меди (II) в растворе  $\text{HNO}_3$ . Следовательно, продолжительность опыта не влияет на скорость растворения  $\text{NiS}$  в азотной кислоте.

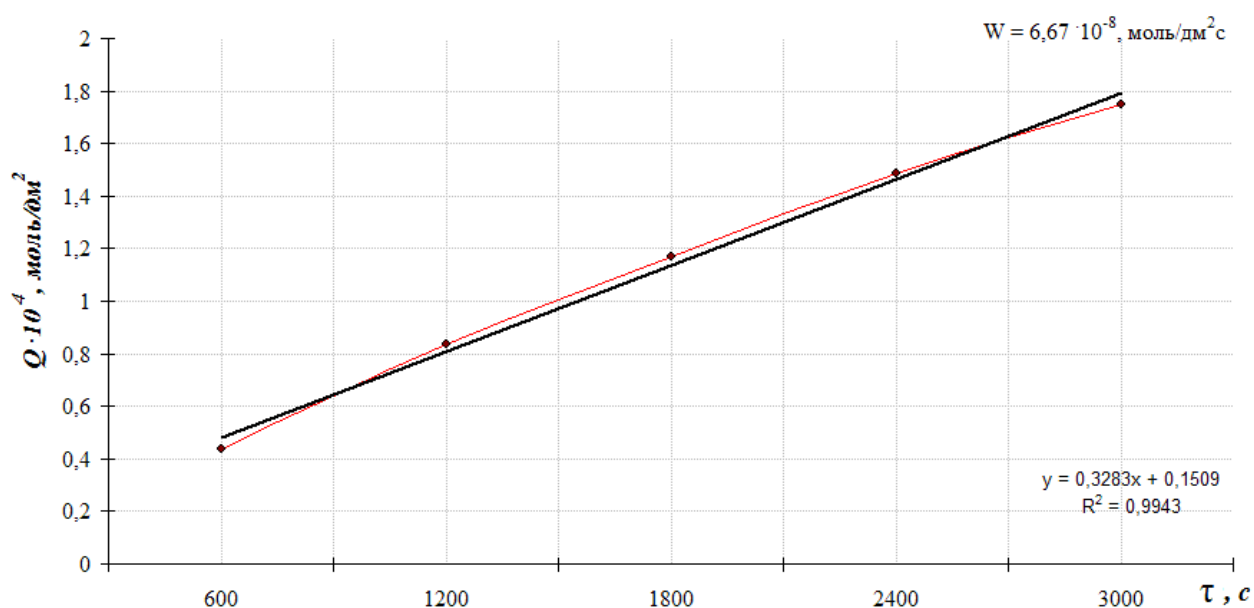


Рисунок 4.4 – Зависимость количества металла перешедшего в раствор от времени протекания процесса растворения миллерита при  $C(\text{HNO}_3)=1$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C(\text{Cu}^{2+})=0.002$  моль·экв/дм<sup>3</sup>,  $T=298$  К и  $\omega = 10.0$  с<sup>-1</sup>

Изучено влияние концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на удельную скорость растворения миллерита в 1-молярном растворе азотной кислоты. Результаты представлены на рисунке 4.5 и на рисунке 4.5.

Таблица 4.5 – Условия и результаты опытов по изучению зависимости скорости реакции от концентрации катионов меди в 1-молярной азотной кислоте

№	$C(\text{Cu}^{2+}),$ $\frac{\text{МОЛЬ} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{ДМ}^3}$	$W \cdot 10^8,$ $\text{МОЛЬ} \cdot \text{ДМ}^{-2} \cdot \text{С}^{-1}$	№	$C(\text{Cu}^{2+}),$ $\frac{\text{МОЛЬ} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{ДМ}^3}$	$W \cdot 10^8,$ $\text{МОЛЬ} \cdot \text{ДМ}^{-2} \cdot \text{С}^{-1}$
1	0	1.254	6	$0.5 \cdot 10^{-3}$	6.118
2	$0.05 \cdot 10^{-4}$	3.160	7	0.001	6.461
3	$0.1 \cdot 10^{-4}$	4.098	8	0.002	6.672
4	$0.5 \cdot 10^{-4}$	4.483	9	0.004	6.773
5	$0.16 \cdot 10^{-3}$	5.019	10	0.01	6.671

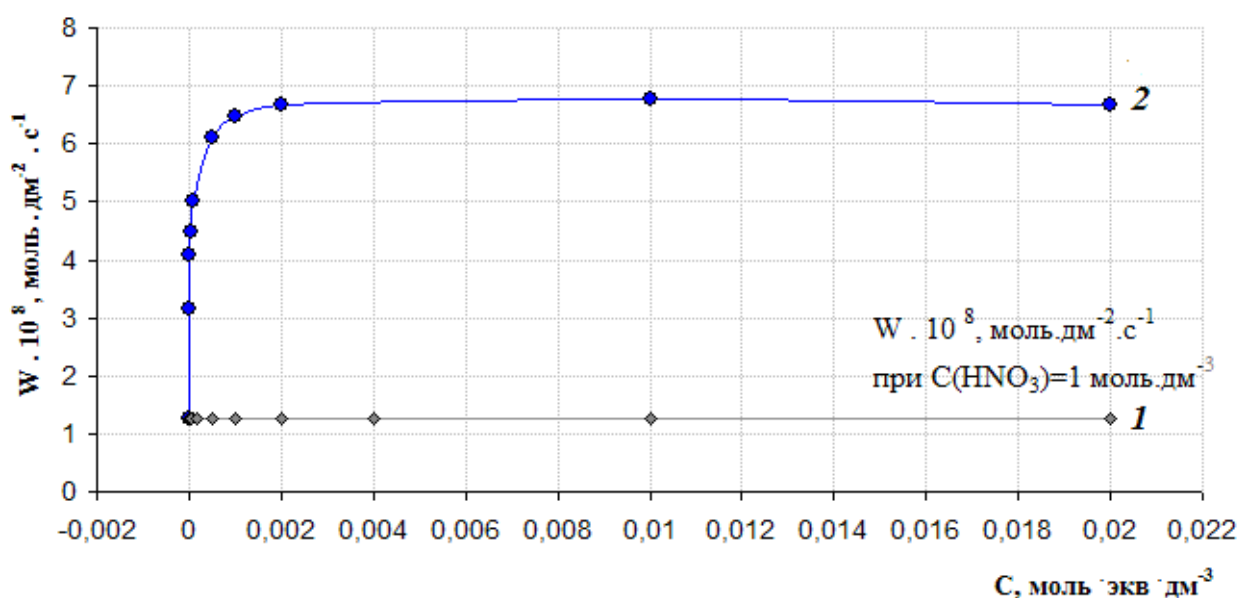


Рисунок 4.5 - Зависимость удельной скорости растворения сульфида никеля в азотной кислоте (1) от концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  (2) при 298 К и  $\omega = 10 \text{ с}^{-1}$

На рисунке 4.5 можно выделить две характерные области взаимодействия: область резкого увеличения скорости растворения сульфида никеля при  $C_{(\text{Cu}^{2+})} < 0,002$  моль·экв/дм<sup>3</sup>; и область отсутствия влияния концентрации ионов меди (II) на скорость растворения NiS при  $C_{(\text{Cu}^{2+})} > 0,002$  моль·экв/дм<sup>3</sup>. Нулевой порядок по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  обусловлен, вероятно, адсорбционным насыщением поверхности миллерита катионами меди. В

этой области, разница удельных скоростей растворения NiS в 1-молярной азотной кислоте с добавлением ионов меди выше в ~5 раз, чем без них (с  $\text{Cu}^{2+}$   $W = 6.672 \cdot 10^{-8}$  моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> и  $W = 1.254 \cdot 10^{-8}$  моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> без добавления катионов).

#### **4.2.2 Математическая модель процесса растворения сульфида никеля в присутствии катионов Cu(II)**

Для получения кинетической модели процесса растворения сульфида никеля в присутствии катионов  $\text{Cu}^{2+}$  выбран диапазон влияющих факторов ( $0.5 \leq C(\text{HNO}_3) \leq 3$  моль/дм<sup>3</sup>;  $298 \leq T \leq 323$  К;  $1.6 \leq \omega \leq 10.0$  с<sup>-1</sup>). Условия и результаты опытов для построения модели представлены в таблицах 4.6 и 4.7. Концентрация ионов меди во всех опытах постоянна – 0.002 моль·экв/дм<sup>3</sup>. Она соответствует области нулевого порядка по  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 4.5).

Таблица 4.6 – Условия и результаты опытов, выполненных для построения модели при концентрации ионов меди (II) 0.002 моль·экв/дм<sup>3</sup>

и	$C(\text{HNO}_3)$ , моль/дм <sup>3</sup>	T, К	$\omega$ , с <sup>-1</sup>	$W \cdot 10^7$ , моль·дм <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$-\lg(W)$
1	0.5	323	10	0.883	7.053
2	0.5	323	1.6	0.735	7.133
3	0.5	293	10	0.569	7.244
4	0.5	293	1.6	0.539	7.268
5	3	323	10	1.851	6.731
6	3	323	1.6	1.405	6.852
7	3	293	10	1.395	6.855
8	3	293	1.6	1.303	6.885

Таблица 4.7 – Матрица планирования ПФЭ  $2^3$ , а также результаты эксперимента и расчётные значения функции отклика по принятой полиномиальной модели (4.5)

u	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	У <sub>и</sub> (практ)	у' (мод)
1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-7.053	-7.115
2	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-7.133	-7.115
3	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-7.244	-7.235
4	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-7.268	-7.235
5	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-6.731	-6.770
6	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-6.852	-6.770
7	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-6.855	-6.891
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-6.885	-6.891

Для нахождения значения дисперсии воспроизводимости проведены опыты в центре плана,  $S^2_{воспр} = 0.00082$ . ( $f=3$ ,  $\alpha=0.95$ ). При такой дисперсии воспроизводимости доверительный интервал для коэффициентов полиномиальной модели  $\left| b_{i(ij)} \right| \geq 0,054$ . Значения коэффициентов регрессии приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 - Расчётные значения коэффициентов полиномиальной модели (4.5)

b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>	b <sub>23</sub>	b <sub>123</sub>
-7.0032	0.1721	-0.0602	0.0317	0.0211	0.0058	-0.0184	-0.0043

Из данных таблицы 4.8 следует, что уровень фона ошибок превышают коэффициенты b<sub>0</sub>, b<sub>1</sub> и b<sub>2</sub>. Остальные признаны незначимыми.

С учётом только значимых коэффициентов полиномиальная модель

имеет вид:

$$y = -7.003 + 0.172 \cdot x_1 - 0.060 \cdot x_2, \quad (4.5)$$

где  $x_1 = \frac{\lg C - 0.09}{0.780}$ ,  $x_2 = \frac{1/T - 0.003254}{0.000317}$ ,

Найдено расчетное значение дисперсии адекватности модели (4.5)  $S_a^2 = 0.002463$ . Проведена проверка гипотезы об адекватности модели по критерию Фишера. Расчетное значение  $F_{\text{расч}} = 2.99$  меньше его табличного значения  $F_{\text{табл}} = 9.01$ . Полиномиальная модель (4.5) признана адекватно представляющей изучаемый процесс.

Адекватную полиномиальную модель преобразовывали в соответствующее уравнение скорости процесса растворения:

$$W = 3.98 \cdot 10^{-7} \cdot C^{0.22} \cdot e^{\frac{-437}{T}} \cdot \omega^0. \quad (4.6)$$

Согласно модели (4.6) интенсивность перемешивания не влияет на скорость перехода никеля в раствор. Порядок по кислоте близок к нулю. Константа скорости растворения равна  $9.18 \cdot 10^{-8}$  моль<sup>0.8</sup>·дм<sup>-1.3</sup>·с<sup>-1</sup>. Энергия активации равна  $3.6 \pm 0.3$  кДж/моль. Наблюдается кинетический режим взаимодействия.

Влияние концентрации азотной кислоты и температуры в присутствии катионов меди (II) на удельную скорость растворения сульфида никеля согласно уравнению (4.5) отражает поверхность, изображенная на рисунке 4.6. Видно, что более существенным фактором, влияющим на скорость растворения миллерита, является температура процесса. В исследованной области в присутствии катионов  $\text{Cu}^{2+}$  наибольшая величина скорости ( $1.36 \cdot 10^{-7}$  моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) достигается при  $C(\text{HNO}_3) = 3$  моль/дм<sup>3</sup> и  $T = 323$  К.

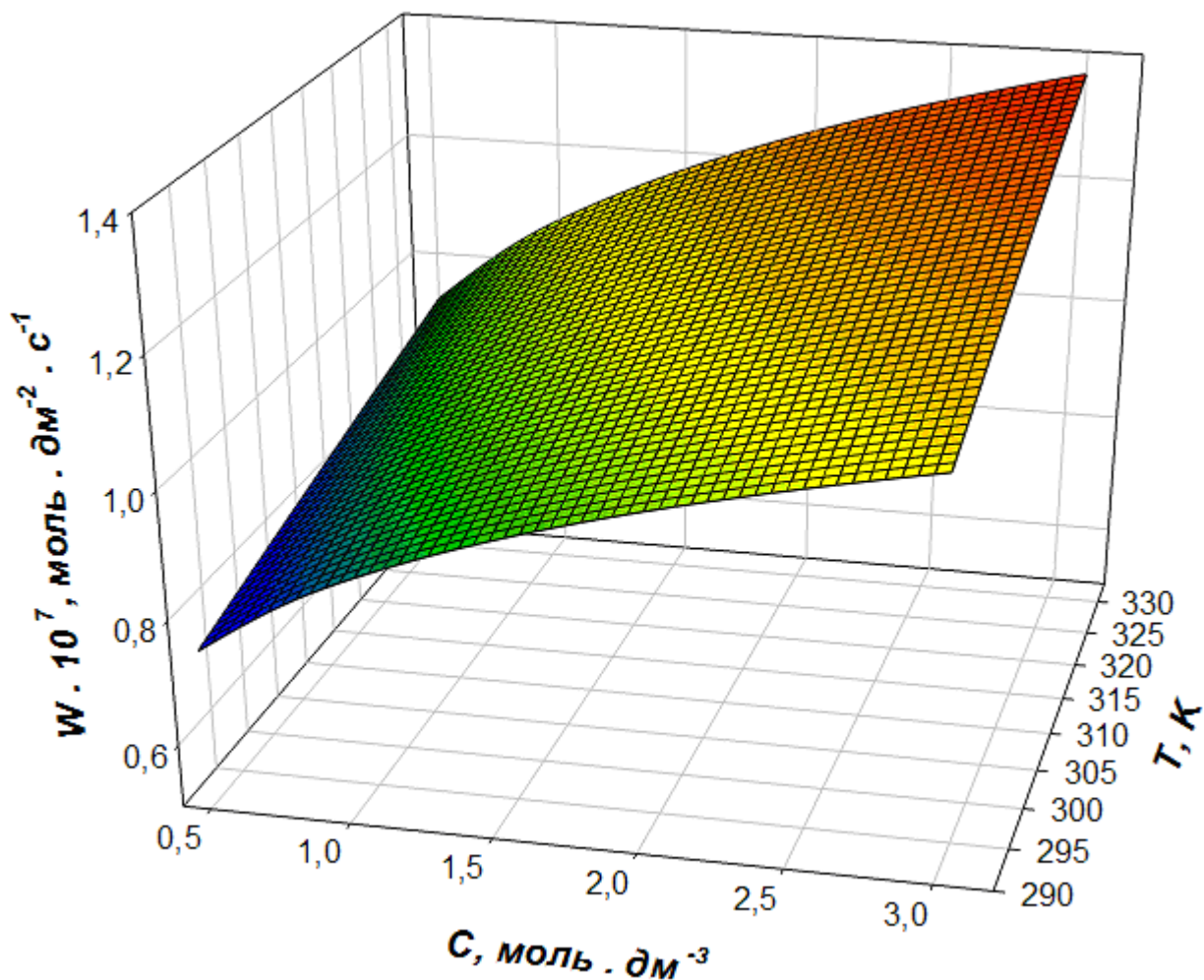


Рисунок 4.6 – Зависимость скорости растворения сульфида никеля от концентрации  $\text{HNO}_3$  и температуры  $T$  при  $C(\text{Cu}^{2+}) = 0.002$  моль·экв/дм<sup>3</sup> по модели (4.5)

Дополнительно исследована зависимость скорости растворения в более широком диапазоне  $T$ . (табл. 4.9, рис. 4.7). Из рисунка 4.7 видно, что в данных условиях в диапазоне температур от 20 до 80<sup>0</sup>С при концентрации азотной кислоты равной 1 моль/дм<sup>3</sup> энергия активации равна  $3.77 \pm 0.3$  кДж/моль, наблюдается линейная зависимость, что говорит о кинетическом режиме протекания процесса.

Таблица 4.9 – Результаты опытов по изучению зависимости скорости растворения от температуры при  $C(\text{HNO}_3) = 1$  моль/дм<sup>3</sup> и  $C(\text{Cu}^{2+}) = 0,002$  моль·экв/дм<sup>3</sup>

№	$W \cdot 10^8$ , моль·дм <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	lg(W)	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$ , К
1	6,671	-7,176	293	3.413
2	7,170	-7,144	303	3.300
3	8,462	-7,072	313	3.195
4	9,131	-7,039	323	3.096
5	1,001	-6,998	333	3.003
6	1,113	-6,954	343	2.915
7	1,123	-6,949	353	2.833

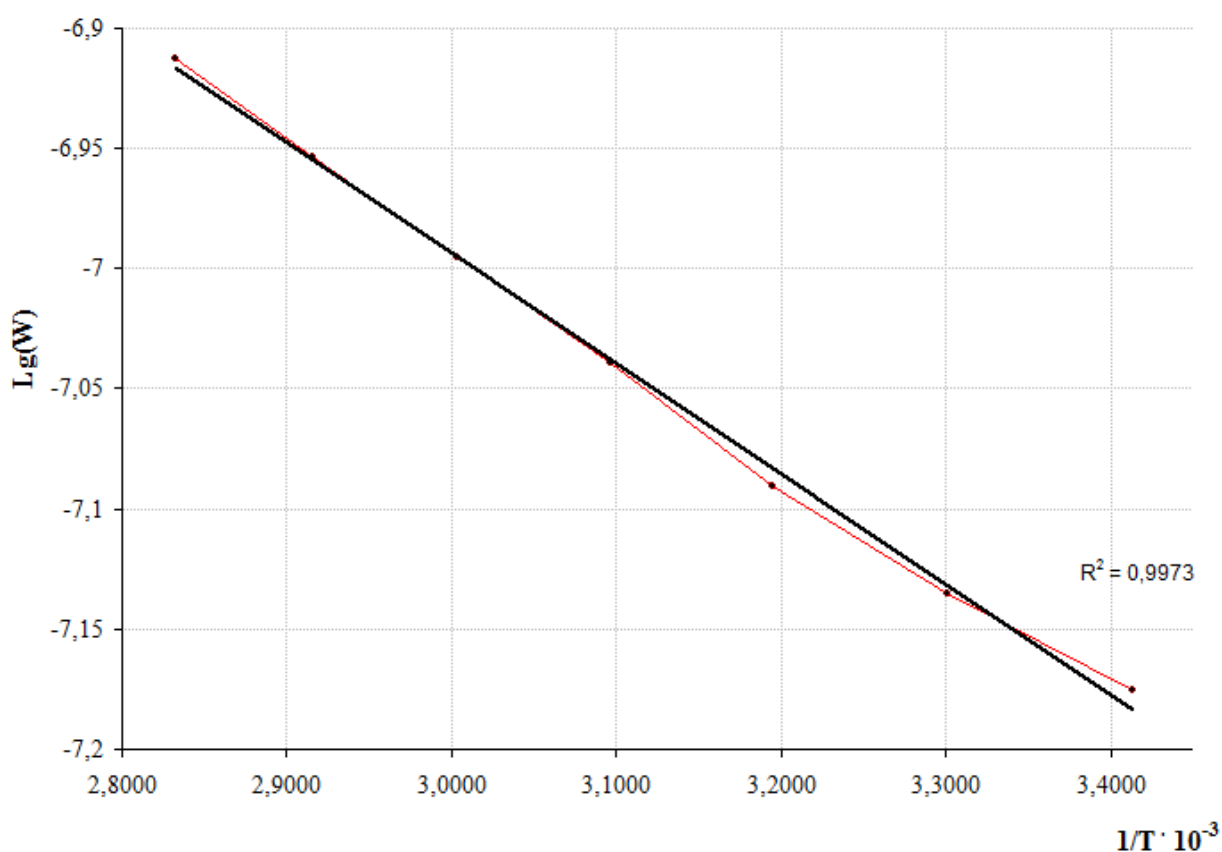


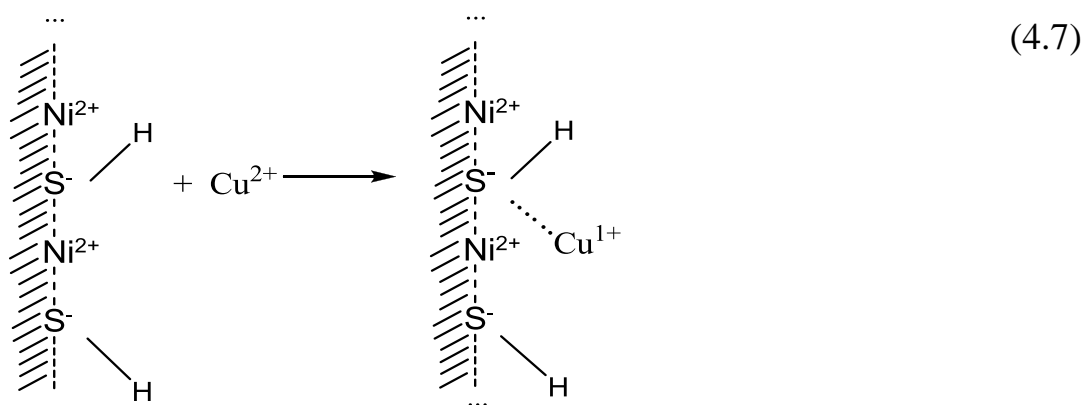
Рисунок 4.7 – Зависимость логарифма скорости от обратной температуры процесса в азотной кислоте с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> и  $C(\text{Cu}^{2+}) = 0,002$  моль·экв/дм<sup>3</sup>



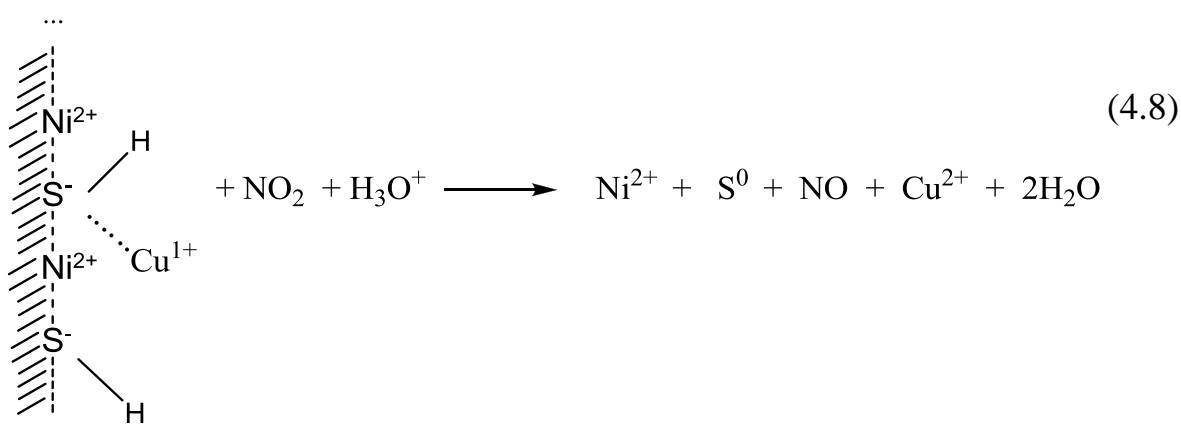
### 4.2.3 Механизм растворения сульфида никеля в присутствии катионов $Cu(II)$

Увеличение скорости растворения сульфида никеля связано с каталитическим влиянием катионов  $Cu^{2+}$ , вероятно, за счет облегчения переноса электронов от гидратированной поверхности миллерита к окислителю  $NO_2$ .

Предполагаемый механизм взаимодействия сульфида никеля (II) с растворами азотной кислоты в присутствии катионов  $Cu^{2+}$  можно представить следующим образом. Продукт протонирования гидратированной поверхности по схеме (3.56) адсорбирует ионы  $Cu^{2+}$ :



В результате ионы меди принимают электрон от атома серы. Далее протекает окисление образовавшегося  $Cu^{1+}$  оксидом азота:



В результате, ионы меди остаются неизменными, выполняя роль катализатора окисления сульфида азотной кислоты.

### **4.3 Обобщение результатов по растворению сульфида никеля (II) в азотной кислоте в присутствии катионов Fe(III) и Cu(II)**

Проведенное исследование кинетики растворения миллерита в растворах азотной кислоты в присутствии ионов металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) показало, что эти процессы характеризуются общими чертами.

В 1-молярном растворе азотной кислоты при концентрации катионов железа (III) и меди (II) больше  $0.003$  моль·экв/дм<sup>3</sup> удельная скорость растворения сульфида никеля увеличивается в 5-6 раз от исходной. По результатам исследования эти процессы протекают в кинетическом режиме.

Для обоих видов ионов отмечен нулевой порядок по их концентрации при  $C > 0.004$  моль·экв/дм<sup>3</sup>.

Ионы железа и меди могут находиться в устойчивой степени окисления +3 и +2 для Fe и +1 и +2 для Cu. Что позволяет им выступать в роли катализаторов – облегчать перенос электронов в процессах окисления. Предположенные схемы механизма растворения миллерита в азотной кислоте в присутствии ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  объясняют наблюдаемые кинетические зависимости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Исследована кинетика гидролитического и окислительного растворения синтезированного сульфида никеля (II) в растворах серной кислоты, пероксида водорода, азотной кислоты (в том числе в присутствии катионов железа и меди) методом вращающегося диска в условиях равнодоступной поверхности.

Изучены зависимости удельной скорости этих процессов от концентрации реагента, pH раствора, температуры, интенсивности перемешивания и продолжительности взаимодействия.

Получены математические модели, позволяющие рассчитать удельную скорость растворения сульфида никеля при одновременном изменении перечисленных параметров, дана их физико-химическая интерпретация.

Установлены режимы взаимодействия, выявлены детали механизма изученных процессов. Предложены соответствующие наблюдаемым кинетическим зависимостям обоснованные схемы взаимодействия.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

1. Взаимодействию миллерита с кислотами предшествуют быстрая гидратация поверхности сульфида и её протонизация.

2. Растворение миллерита в растворах серной кислоты при её концентрации от 0.005 до 5.0 моль·экв/дм<sup>3</sup> протекает в кинетическом режиме по гидролитическому механизму. Наиболее вероятной лимитирующей стадией процесса является адсорбция  $H_3O^+$  на гидратированной и протонированной поверхности сульфида.

3. В растворах пероксида водорода миллерит растворяется в кинетическом режиме по гидролитическому механизму при малых концентрациях пероксида (до 0.01) и окислительному – при более высоких. Наиболее вероятной лимитирующей стадией при окислительном механизме является адсорбция гидроксилгидроксония ( $H_3O_2^+$ ) на гидратированной и протонированной поверхности сульфида.

4. Взаимодействие NiS с растворами азотной кислоты протекает в кинетическом режиме по гидролитическому механизму при концентрации кислоты до 0.1 моль/дм<sup>3</sup>. В более концентрированных растворах наблюдается окислительный механизм растворения, при этом одним из продуктов является элементарная сера. Однако её появление не приводит к замедлению перехода никеля в раствор. Вероятной лимитирующей стадией является адсорбция окислителя (например, продукта превращения кислоты - NO<sub>2</sub>) на гидратированной и протонированной поверхности сульфида.

5. Добавление в раствор азотной кислоты ионов Fe<sup>3+</sup> или Cu<sup>2+</sup> приводит к ускорению перехода никеля с поверхности миллерита в раствор. Эти ионы являются катализаторами изученного процесса. Увеличение концентрации ионов меди и железа сверх 0.004 моль·экв/дм<sup>3</sup> не приводит к дальнейшему ускорению процесса растворения миллерита, вероятно, вследствие адсорбционного насыщения поверхности сульфида катализирующими ионами.

6. Построенные адекватные математические модели процессов растворения миллерита и полученные при их физико-химической интерпретации кинетические характеристики могут быть использованы для разработки перспективных технологий гидрохимического извлечения никеля из сульфидного сырья.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кинетика электродных процессов. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов М. – МГУ: 1952. - 319 с. с ил.
2. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Физматгиз, 1959. - 699 с. с ил.
3. Аксельруд Г.А. Растворение твердых веществ / Г.А. Аксельруд, А.Д. Молчанов. – М.: Химия, 1977. - 272 с.
4. Г. М. Вольдман, А.Н. Зеликман . Теория гидрометаллургических процессов. - М.: Интермет Инжиниринг, 2003. - 464 с.: ил.
5. Вигдорчик Е.М., Шейнин А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. - Л.: Химия, 1971. - 248 с.
6. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. – М.: Наука, 1972. – 344 с.
7. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика). - М.: Наука, 1980. - 324 с.
8. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. - М.: Высш. шк., 1975. - 400 с.
9. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. - М.: Высш. шк., 1976. - 374 с.
10. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. - М.: Мир, 1972. - 554 с.
11. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. - М.: Мир, 1976. - 399 с.
12. Каковский И.А., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. - М.: Metallurgia, 1975. - 224 с.
13. Каражанов Н.А. Основы кинетики растворения солей. — Алма-Ата: Наука, 1989.-189 с.
14. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высш. шк., 1999.-527 с.

- 15.** Денисов Б.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. — М.: Высш. шк., 1978.-367 с.
- 16.** Мелвин-Хьюз Б.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. — М.: Химия, 1975. - 470 с.
- 17.** Щукарев А.Н. Распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями // Журн. Российского физ.-хим. общества. — Т. 28. —1896.-С. 604-618.
- 18.** Schukarew A. Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Metallen und Haloiden //Z. phys. Chem. -Bd. 8. - 1891. - S. 76-81.
- 19.** Ericson A.T. Uber die Losungsgeschwindigkeit des Zinkes in sauren Losungen// Z. anorg. Chem. - Bd. 18. - 1898. - S. 83-91.
- 20.** Ericson A.T. Uber Auflosungsgeschwindigkeit von Zink in sauren Losungen //Z. anorg. Chem. - Bd. 27. - 1901. - S. 209-219.
- 21.** Ericson A.T., Palmer W. Auflosung von Metallen // Z. phys. Chem. - Bd. 45.-1903.-S. 182-190.
- 22.** Ericson A.T., Palmer W. Uber die Auflosung von Metallen // Z. phys. Chem. —Bd. 56. - 1906. - S. 689-697.
- 23.** Dricker R. Zur Geschwindigkeit und Katalyse in inhomogenen Systeme // Z. 194 phys. Chem. - Bd. 36. - 1901. - S. 693-701.
- 24.** Wildermann M. Uber die Geschwindigkeit Reaktion vor vollstndigem Gleichgewichte und vor dem Ubergangspunkte // Z. phys. Chem. - Bd. 30. - 1899.-S. 348-356.
- 25.** Wildermann M. Uber die Geschwindigkeit molekularer und chemischer Reaktionen in heterogenen Systemen // Z. phys. Chem. -Bd. 66. -1909. - S. 445-453.
- 26.** Гапон Е.Н. Растворимость и скорость растворения твердых веществ // Журн. Российского физ.-хим. общества. - Т. 61. -1929. - № 13. - С. 369-380.
- 27.** Gapon E.N. Die Loslichkeit und Auflosungsgeschwindigkeit Fester Korper //Z. Elektrochem. - Bd. 34. - 1928. - S. 803-809.

- 28.** Miyamoto S. A theory of the rate of solution of solid into liquid // Trans. Faraday Soc. - Vol. 29. - 1933. - No. 7. - Pp. 789-802.
- 29.** Франк-Каменецкий Д.А. К диффузионной теории гетерогенных процессов// Журн. физ. химии. - Т. 13. - 1939. - № 8. - С. 756-764.
- 30.** Davion M. Etude sur la Vitesse de Dissolution des sels Cristallises // Annales de Chemie. - Vol. 8. - 1953. - № 12. - Pp. 259-266.
- 31.** Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.- М.: Наука, 1967. - 491 с.
- 32.** Berthoud A. Theorie de la formation des faces d'un crystal // J. Chem. Phys. — Vol. 10.- 1912.-Pp. 624-630.
- 33.** Scott P.D., Nicol M.J. The kinetics and mechanisms of the non-oxidative dissolution of metal sulphides// In: Trends in electrochemistry. Eds. J. O'M Bockris, D.A.J. Rand, B.J. Welsh. New York - London: Plenum Press, 1977. P.303-316.
- 34.** Nicol M.J. The non-oxidative leaching of oxides and sulfides: an electrochemical approach//In: K. Ossa-Asare, J.D. Miller (Eds.). Hydrometallurgy: Res., develop, and plant practice. Proceedings 3<sup>rd</sup> Intern. Symp. Hydromet. AIME, Metallurgical Society. Warrendale, PA. 1983.Pp. 177-195.
- 35.** Engell H.J. Solution of oxides in dilute acid// Z. Phys. Chem. (Frankfurt). 1956. V.8. P.158-181.
- 36.** Janicke M. The electrochemistry of ionic crystals// Z. Electrochem. 1952. Bd.56. P.473.
- 37.** Vermilyea D.A. The dissolution of ionic compounds in aqueous media// J. Electrochem. Soc. 1966. V.113. P.1067-1070.
- 38.** Buckley A.N., Hamilton I.C, Woods R. Investigation of the surface oxidation of sulfide minerals by linear potential sweep voltammetry and x-ray photoelectron spectroscopy// In: Ed. K.S.E. Forssberg. Flotation of sulfide minerals. Elsevier: Amsterdam, 1985. P.41- 60.

**39.** Hering J.G., Stumm W. Oxidative and reductive dissolution of minerals// In: Mineral-Water Interface Geochemistry (eds. M.F. Hochella .Ir., A.P. White). Mineral. Soc. Am. Reviews in mineralogy, 1992. V.23.

**40.** Stumm W. The inner-sphere surface complex. A key to understanding surface reactivity//In: Aquatic chemistry. Interfacial and interspecies processes. Advances in chemistry series 244. Eds C P. Huang, CR. O'Melia, J.J. Morgan. AChS: Washington, DC, 1995. P.1-57.

**41.** Горичев И.Р., Киприянов Н.А. Кинетические закономерности процесса растворения оксидов металлов в кислых средах//Усп. химии. 1984. Т.43. С.1790-1826.

**42.** Соболев А.Е., Луцик В.И., Поташников Ю.М. Механизм взаимодействия пирита с кислыми растворами пероксида водорода // Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях. - Вып. 3. - Тверь: ТГГУ, 2001. -С. 7-9.

**43.** Соболев А.Е., Луцик В.И., Поташников Ю.М. Кинетика гидрохимического окисления персульфида железа (II) (пирита) азотной кислотой // Журн. физ. химии. - Т. 75. - 2001. - № 5. - С. 850-853.

**44.** Crundwell F.K., Verbaan B. Kinetics and mechanisms of the non-oxidative dissolution of sphalerite (zinc sulphide) // Hydrometallurgy. - Vol. 17. - 1987. - Pp. 369-384.

**45.** Луковцев П. Д. О роли протонов в электрохимических превращениях окислов/П. Д. Луковцев // Электрохимия. 1968. - №.4. - С.379-384.

**46.** Bard A.J., Parsons R., Jordan J. Standard potentials in aqueous solution. - New York: Marcel Dekker, 1985. - 834 pp.

**47.** Nowak P. On the rate equation of the oxidative dissolution of metal sulfides// Transactions of the Strata Mechanics Research Institute. - Vol. 3. - 2001. - No. 1. - P p . 1-18.

**48.** Тюрин Н.Г. К вопросу о составе гидротермальных растворов // Геология рудных месторождений. - Т. 5. - 1963. - № 4. - С. 24-42.



- 49.** Sato M. Oxidation of sulfide ore bodies. II. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25 °C // *Econ. Geol.* - Vol. 55. - 1960. - No. 6. - Pp. 1202-1231.
- 50.** Тюрин Н.Г., Каковский И.А. О поведении золота и серебра в зоне окисления сульфидных месторождений // *Изв. вузов. Цветная металлургия.* - 1960.-№ 2. - С. 6-13.
- 51.** Tromans D. Modeling oxygen solubility in water and electrolyte solutions // *Ind. Eng. Chem. Res.* - Vol. 39.-2000. - Pp. 805-812.
- 52.** Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов// *Усп. химии.* 1962. Т.31, вып. 3. С. 322-335.
- 53.** Sato M. Oxidation of sulfide ore bodies. I. Geochemical environments in terms of Eh and pH // *Econ. Geol.* - Vol. 55. - 1960. - Pp. 928-947.
- 54.** Habashi F. The mechanism of oxidation of sulfide ores in nature // *Econ. Geology.*-Vol. 61 . - 1966.-NO. 3.-Pp. 587-591.
- 55.** Sohn H.Y., Wadsworth M.E. Rate processes in extractive metallurgy. - New-York: Plenum, 1979.-Pp. 1-51.
- 56.** Sato M; Persistency field Eh-pH diagrams for sulfides and their application to supergene oxidation and enrichment of sulfide ore bodies // *Geochim. Cosmochim. Acta.* - Vol. 56. - 1992. - Pp. 3111-3156.
- 57.** Sato M. Half-cell potentials of semiconductive simple binary sulfides in aqueous solution // *Electrochim. Acta.* - Vol. 11. - 1966. — Pp. 361-373.
- 58.** Gerischer H. Electrolytic decomposition and photodecomposition of compound semiconductors in contact with electrolytes// *J. Vac. Sei. Technol.* 1978. V.15, No.4. P. 1422-1428.
- 59.** Каковский И.А., Косиков В.М. О количественной оценке кинетики окисления сульфидных минералов в растворе // *Обогащение руд.* — 1974. - №1. с. 28-31.
- 60.** Каковский И.А. К вопросу об использовании термодинамического метода в исследованиях по теории флотации // *Изв. вузов. Цветная металлургия.* - 1977. - № 6. - С. 3-7.

- 61.** Каковский И.А., Косиков Е.М. Изучение кинетики окисления некоторых сульфидных минералов // Обогащение руд. - 1975. — № 3. - С. 18-21.
- 62.** Справочное руководство гидрогеолога. 3-е изд., Т. 1// В. М. Максимов, В. Д. Бабушкин, Н. Н. Веригин и др. Под ред. В. М. Максимова. Л., Недра, 1979. 512 с.
- 63.** Булах А.Г. Общая минералогия: Учебник. — 3-е изд. — СПб.: Изд-во С- Петерб. ун-та, 2002.— 356 с.
- 64.** Бетехтин А.Г. Курс минералогии. Государственное Издательство геологической литературы, Москва, 1951. - 542 с.
- 65.** Короновский Н.В. Общая геология. Издательство Московского университета, 2002. – 542 с.
- 66.** Уэлс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т. 1: Пер-с англ. —М.: Мир, 1987. —408 с.
- 67.** Rajamani V. and Prewitt C. T. The crystal structure of millerite// Canadian Mineralogist, New York. - Vol. 12. - 1974. - Pp. 253-257.
- 68.** Янушкевич К.И. Твердые растворы монохалькогенидов 3d-металлов. —Мн.: Изд.центр, 2009. – 230 с.
- 69.** Уэлс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т. 2: Пер-с англ. —М.: Мир, 1987. —696 с.
- 70.** Немойтин М.А. Рентгенографическое исследование полиморфизма моносulfида никеля. Порошкограммы  $\alpha$ - и  $\beta$  – модификаций / М.А. Немойтин, Р.А. Звинчук // Вестник ЛГУ. – 1969. – №10, вып.2, физика-химия. – С.88-92.
- 71.** The kinetic of the  $\alpha$  –  $\beta$  transition in synthetic nickel monosulfide / H. Wang // American Mineralogist. – V. 91. – 2006. - Pp. 171-181.
- 72.** Wang, H. Decomposition and phase transition of NiS/Ni<sub>1-x</sub>S in the temperature range 323 – 973 K / H. Wang // J.Sulfur. Chem. – 2005. – Vol. 26, N.3. – Pp. 233-243.

**73.** Маковецкий, Г.И., Янушкевич К.И. Рентгенографическое исследование сплавов квазибинарной системы сульфид хрома – сульфид никеля / Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич // ДАН БССР. – 1979. – Т.23, №9. – С.798-800.

**74.** Krishnakumar S. R., Shanthi N. and Sarma D. D. Electronic structure of Millerite NiS//Physical Review B. - Vol. 66, - 2002. - Pp. 115105-11510.

**75.** Black, S. N. An electron-optical study of nickel monosulfide / S. N. Black, D. A. Jefferson, P. Henderson // Journal of Solid State Chemistry. – Vol. 53–1984., N.1. – Pp. 76-86.

**76.** Mechanism and kinetics of the oxidation of synthetic  $\alpha$ -NiS / N. Strbac [et al.] // J.Serb.Chem.Soc. – Vol. 70.– 2008., N.2. – Pp. 211-219.

**77.** Wang, H. Decomposition and phase transition of NiS/Ni<sub>1-x</sub>S // J.Sulfur. Chem. – 2003. – Vol. 21, N.23. – Pp. 346-377.

**78.** Metal-non metal transition of Ni<sub>1-x</sub>S and NiS substituted by Se, As and Fe: transport properties and structural aspect / F. Barthelemy [et al.] // Journal de Physique.– 1976. – Vol. 37, N.10. – Pp.C4-17 - C4-22.

**79.** Gibbs G. V., Downs R. T., Prewitt C. T. Electron Density Distributions Calculated for the Nickel Sulfides Millerite, Vaesite, and Heazlewoodite and Nickel Metal: A Case for the Importance of Ni-Ni Bond Paths for Electron Transport// J. Phys. Chem. B. - 2005, - Vol. 109, - Pp. 21788-21795.

**80.** Shanshan Huang, Kenneth Harris D. M. Optical phonons in millerite (NiS) from single-crystal polarized Raman spectroscopy//J. Raman Spectrosc. – 2008, Vol. 39, – Pp. 1419–1422.

**81.** Legrand D.L., Nesbitt H. W. and Bancroft G. M. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine millerite (NiS) surface and the effect of air and water oxidation// American Mineralogist. – 1998. – Vol. 83, – Pp. 1256–1265.

**82.** Klein H. and Schwarzer R.A. Determination of the Orientation Relations between the Low- and High-Temperature Phases of NiS// Solid State Phenomena. - 2010. – Vol. 160, N.145. – Pp. 177-182.

**83.** Trahan, Y. X-ray diffraction measurements of metallic and semiconducting hexagonal NiS / Y. Trahan, R. Goorlich, S. Watkins // Phys. Rev. – 1970. – Vol. 122, N.8. – Pp.2859-2862.

**84.** Sparks J.T. Metal-to-semiconductor transition in hexagonal NiS// J.T. Sparks, T. Komoto // Rev. Mod. Phys. – 1968. – Vol. 40, N.4. – Pp.752-754.

**85.** Jeng-Han Wang, Zhe Cheng, Jean-Luc Brédas. Electronic and vibrational properties of nickel sulfides from first principles//J. Chem. Phys. . – 2007. – Vol. 127, №10. – Pp. 10-28.

**86.** Маковецкий Г.И. Расчет энергии фононов и удельной теплоемкости кристалла NiS// Г.И. Маковецкий, Т.Д. Соколовский, К.И. Янушкевич// Весці акадэміі навук Беларусі, серыя фіз.-мат.навук. – 1996. – №4. – С.107

**87.** Putnis A.V. Observations of transformation behavior in Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub>, by transmission electron microscopy// American Mineralogist. – 1976. – Vol. 61. – Pp. 322-325.

**88.** Cheng Z., Abernathy H., Meilin L. Raman Spectroscopy of Nickel Sulfide Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>// Georgia Institute of Technology. – 2007. – Vol. 111. – Pp. 17997-18000.

**89.** Jeng-Han Wang, Zhe Cheng, Jean-Luc Brédas, and Meilin Liu. Electronic and vibrational properties of nickel sulfides from first principles// J. Chem. Phys. . – 2007. – Vol. 127. – Pp. 214705.

**90.** Soong R. and Farmer V. C. The identification of sulphide minerals by infra-red spectroscopy// Mineralogical. – 1978. – Vol. 42. – Pp. 277-282.

**91.** Buckley, A. & Woods, R. Electrochemical and XPS studies of the surface oxidation of synthetic heazlewoodite (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) // Journal of Applied Electrochemistry 21. – 1991. – Vol. 17. – Pp. 575-582.

**92.** Filmer, A. & Nicol, M. The non-oxidative dissolution of nickel sulphides in aqueous acidic solutions // Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy (12). – 1980. – Vol. 29. – Pp. 415-424.

**93.** Mihajlovi I., Štrbac N., Živkovi Ž., Mechanism of synthetic NiS oxidation process// J.Serb.Chem.Soc. – 2005. – Vol. 70., N.22. – Pp. 869-874.

**94.** Muir, D. & Ho, E. Process review and electrochemistry of nickel sulphides and nickel mattes in acidic sulphate and chloride media // Transactions of the Institute of Mineral and Metallurgy. – 2006. – Vol. 115. – Pp. 57-65.

**95.** Chu Yong Cheng, Frank Lawson. Hydrometallurgy. – 1991. – Vol. 27. – Pp. 249-268.

**96.** Joseph A. Caruso and maria Montes-Bayon. Elemental speciation studies – new directions for trace metal analysis // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2003. – Vol. 56. – Pp. 148-163.

**97.** Senaputra, G. Senanayake, M.J. Nicol, A. Nikoloski. Leaching nickel and sulfides in ammonia/ammonium carbonate solutions // Hydrometallurgy 2008 Proceedings of the Sixth International Symposium. – 2008. – Vol. 1186. – Pp. 551-560.

**98.** Flavia M.R.S. Xavier, Virginia S.T. Ciminelli. Development of a model for the assessment of technical and economic parameters affecting process selection to treat nickel laterite ores// Hydrometallurgy 2008 Proceedings of the Sixth International Symposium. – 2008. – Vol. 1186. – Pp. 532-550.

**99.** Power G.P. The Electrochemistry of Nickel Sulfides – NiS // Australian Journal of Chemistry. – 1981. – Vol. 2287. – Pp. 34-45.

**100.** D.M. Muir, A.J. Parker, A.O. Filmer, L.G. Wadley, B.W. Clare. Formation of Sulfur From the Ammonia/Oxygen Leach of Copper and Nickel Sulfides// Proceeding of Hydrometallurgy'81, Manchester, UK. Society of Chemical Industry. – 1981. Vol. – 291. – Pp. 75-86.

**101.** K. Fueki, Y. Oguri, T. Mukaibo. Determination of the self-diffusion coefficient of nickel atoms in nickel sulfide // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1968. Vol. – 798. – Pp. 569-572.

**102.** D. Pugaev, M. Nicol, G. Senanayake. The mechanisms of the passivation of sulfide minerals in oxidative leaching processes // The Southern

African Institute of Mining and Metallurgy 6<sup>th</sup> Southern African Base Metals Conference. – 2011. Vol. –349. – Pp. 39-48.

**103.** Михлин Ю.Л. Неравновесный нестехиометрический поверхностный слой в реакциях сульфидов металлов // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2001. Т. XLV, № 3. С.80-85.

**104.** Михлин Ю.Л., Томашевич Е.В., Окотруб А.В., Асанов И.П. Электронная структура сфалерита с металлдефицитным поверхностным слоем// Поверхность. Рентген., нейтрон., синхротрон. исслед. 1998. №12. С.21-30.

**105.** E.N. Selivanov, O.V. Nechvoglod, A. A. Pankratov. Electrochemical Oxidation of Sulfide Copper-Nickel Alloys: Thermodynamics, Passivating Films and Chemism // Establishment of the Russian Academy of Sciences Institute of Metallurgy of Ural Division RAS. Amundsen St., Ekaterinburg, Russia. – 2010. Vol. – 315. – Pp. 299-309.

**106.** L. Gerlach, F. Pawlek, H. Rictesel. Erzmetall. The effect of the microstructure on oxidation of sulfide-metal alloys of nickel // Defect and Diffusion Forum. – 1970. Vol. –486. – Pp. 306–311.

**107.** L.A. Sinev, T.R. Soboleva, E.A. Sharmo. Oxidation of low nickel sulfide in sulfate solutions // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Tsvetn. Metall. – 1975. №. 4. – Pp. 35-48.

**108.** Peters E. Direct leaching of sulfides: chemistry and application // Metallurgical Transactions B. V 7B. – 1976. –Pp. 505-517.

**109.** D.C. Price, W.G. Davenport, K. Aral. Anodic reactions of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, β-NiS and nickel matte // Journal of Applied Electrochemistry. – 1982. № 12. – Pp. 281-290.

**110.** W. Mulak. The catalytic action of cupric and ferric ions in nitric acid leaching of Ni(III)S(II) // Hydrometallurgy № 17. – 1983. – Pp. 201-241.

**111.** W. Mulak. Kinetics of dissolution of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> in acidic potassium dichromate solutions // Hydrometallurgy № 28. – 1992. – Pp. 309-322.

**112.** W. Mulak, M. Chojnacka, D. Wawarzak. Mechanism of catalytic action of cupric ions in ferric salts leaching of millerite // Physicochemical Problems of Mineral Processing. – 2001. №35. – Pp. 67-72.

**113.** D. Muir, E. Ho. Process review and electrochemistry of nickel sulphides and nickel mattes in acidic sulphate and chloride media // Transactions of the Institute of Mineral and Metallurgy. – 2006. Vol. – 115. –Pp. 57-65.

**114.** A. Palant, V. Bryukvin, T. Vinetskaya, T. Makarenkova. Kinetics of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Sulfide Dissolution in Solutions of Sulfuric and Hydrochloric Acids // Russian Metallurgy (Metally)(1) . – 2008. Vol. – 152. –Pp. 22-24.

**115.** P.D. Scott, M.J Nicol. The kinetics and mechanism of the non-oxidative dissolution of some metall sulphides in aqueous acidic solutions // National institute for Metallurgy Report №1858, – 1976. Vol. – 65.

**116.** Jari Aromaа. Electrochemical dissolution of synthetic heazlewoodite (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) // Physicochemical Problems of Mineral Processing. – 2011. №46. – Pp. 51-64.

**117.** Руководство по неорганическому синтезу /под ред. Г.Брауэра в 6 томах, Т.5, перевод с нем. М.: Мир, 1985. – 360 с.

**118.** Ngothai Y., Wang H., Pring A. Mechanism and kinetics of the oxidation of synthetic  $\alpha$ -NiS. / Wang H. // Hydrometallurgy. Vol. 249. 2007. P. 211-219.

**119.** Луцик В.И. Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов / В.И. Луцик, А.Е. Соболев. Тверь.: ТГТУ, 2009. – 140 с.

**120.** А. П. Крешков. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа, Изд. «Химия», 1970.– 472с.

**121.** Каплан, Б.Я. Вольтамперометрия переменного тока / Б.Я. Каплан, Р.Г. Пац, Р.М.-Ф. Салихджанова. М.: Химия, 1985. – 264 с.

**122.** Брук Б.С. Полярографические методы. изд. 2 –е, переработанное. М., «Энергия», 1972. – 160 с.

- 123.** Крюкова Т.А. Полярографический анализ / Т.А. Крюкова, С.И. Синякова, Т.В. Арефьева. М.: Госхимиздат, 1959. – 772 с.
- 124.** Каковский, И.А. Кинетика процессов растворения / И.А. Каковский, Ю.М. Поташников. М.: Metallurgia, 1975. –224 с.
- 125.** Каковский, И.А. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов / И.А. Каковский, С.С. Набойченко. Алма-Ата: Наука, 1986. – 272 с.
- 126.** Osseo-Asare, K. Semiconductor electrochemistry and hydrometallurgical dissolution processes / K. Osseo-Asare // Hydrometallurgy. Vol. 29. 1992. P. 61-90.
- 127.** Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М: Техносфера, 2009. – 784 с.
- 128.** Брицке М. Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ (Методы аналитической химии). – М.: Химия, 1982. – 224 с.
- 129.** Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. –М.: Мир, 1976. – 358с.
- 130.** Пешкова В.М. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии / В.М.Пешкова, М.И.Громова. – М.: Высшая школа, 1976. – 280 с.
- 131.** Жуков А.Ф. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа / И.Ф. Колосова, В.В. Кузнецов, А.Ф. Жуков и др. – М.: Химия, 2001.– 496 с.
- 132.** Круглов А.В., Голубок А.О. Сканирующая зондовая, спектроскопия и литография. – Москва, НИИФП, ЗАО «НТ-МДТ». – 108 с.
- 133.** Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ: Индексирование рентгенограмм: Справочное руководство / Л. И. Миркин. – М.: Наука, 1981. – 495с.
- 134.** Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков / Под ред. Л.Н. Расторгуева. – М.: Metallurgia, 1975. – 423с.
- 135.** Осьмушко И. С., Вовна В. И., Короченцев В. В. Рентгеновская



фотоэлектронная спектроскопия твёрдых тел: теория и практика: Учебное пособие. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2010. – 42 с.

**136.** М.В. Кузнецов. Современные методы исследования поверхности твердых тел: фотоэлектронная спектроскопия и дифракция, СТМ-микроскопия. – Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 2010. – 43 с.

**137.** Луцик В.И. Физико-химические методы анализа. /В.И. Луцик, А.Е. Соболев, Ю.В. Чурсанов // Учебное пособие. Тверь: ТГТУ, 2008. – 208 с.

**138.** Васильев, В.П. Аналитическая химия: в 2 т./ В.П. Васильев. – М.: Высшая школа, 1989. Т. 1, 2 .

**139.** Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. – Москва: Наука, 1966. - 204 с.

**140.** Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М., Техносфера, 2005. – 144 с.

**141.** Налимов, В.В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В.В. Налимов, Н.А. Чернова. – М.: Наука, 1965. – 340 с.

**142.** Финни, Л. Введение в теорию планирования экспериментов / Л. Финни. – М.: Наука, 1970. – 287 с.

**143.** Бродский, В.З. Введение в факторное планирование эксперимента / В.З. Бродский. – М.: Наука, 1976. – 223 с.

**144.** Луцик, В.И. Поведение сульфидов металлов в процессах гидрохимического окисления / В.И. Луцик, А.Е. Соболев // Труды Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» (Тюмень, 26-28 мая 2005 года). Тюмень: ТюмГУ, 2005. С. 25-28.

**145.** Lutsik, V.I. The kinetic models of dissolution processes of oxide and sulphide minerals / V.I. Lutsik, A.E. Sobolev // 10th Conference on Environment and Mineral Processing (VŠB-TU Ostrava, Czech Republic; 22-24 June 2006): Proceedings / ed. by Prof. Peter Fečko. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2006. Part II. P. 137-143.

- 146.** Соболев, А.Е. Поведение сульфидов металлов в процессах окислительного растворения / А.Е. Соболев, В.И. Луцки, Ю.М. Поташников // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Казань, 2003. Т. 2. С. 269.
- 147.** Перекись водорода и перекисные соединения/ Под ред. М.Е. Позина. – М.: ГНТИ ХЛ, 1951. – 478 с.
- 148.** Химия перекисных соединений / Под ред. И. И. Черняев и др. – Москва : Изд-во Акад. наук СССР, 1963 . – 316 с.
- 149.** Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии, изд.-6<sup>е</sup> изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
- 150.** Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 578 с.
- 151.** Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник.- Л.: Химия, 1991.-432 с.
- 152.** Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. - СПб.: Специальная Литература, 1998.—463 с.
- 153.** Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. - М.: Химия, 1968. - С. 108.465
- 154.** Willamson M.A., Rimstidt J.D. Correlation between structure and thermodynamic properties of aqueous sulfur species // *Geochim. Cosmochim. Acta.* - Vol. 56. - 1992. - Pp. 3867-3880.466
- 155.** Холмогоров А.Г., Михлина Е.В., Пашков Е.Л., Патрушев В.В., Дроздов СВ., Зрячих Л.В. Влияние концентрации азотной кислоты и температуры процесса на вскрытие свинцового концентрата// *Журн, прикл. химии.* 1998. Т.71. С.353-356.
- 156.** Majima H., Awakura Y. Non-oxidative leaching of base metal sulphide ores// In: *Pap. XIII<sup>th</sup> Int. Min. Process. Congr., Warszawa.* 1979. V. 1 . P.665-689.
- 157.** Хартман К., Лецкий Э., Шефер В. Планирование эксперимента

в исследованиях технологических процессов / Пер. с нем. Фомин Г.К., Лецкая Н.С.; Ред. Лецкий Э.К. - М.: Мир, 1977. - 544 с.

**158.** Demidov, D.V., Prosvirin, I.P., Sorokin, A.M., Bukhtiyarov V.I. Model Ag/HOPG catalysts: preparation and STM/XPS study // Catal. Sci. Technol. – 2011. – V. 1. – P. 1432-1439.

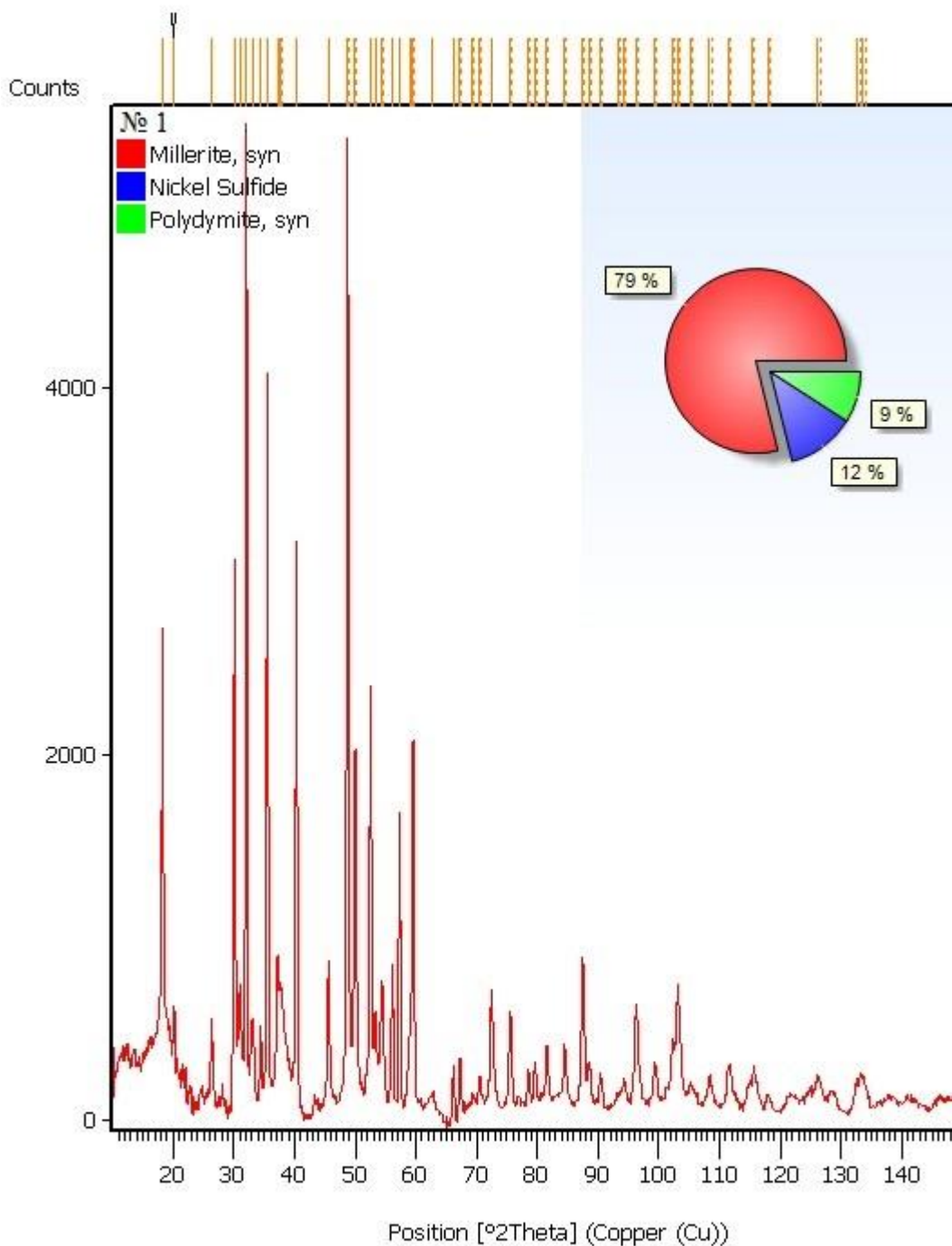
**159.** Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов. Неорганическая химия: В 3-х т. Т. 2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений./Под ред. Ю.Д.Третьякова.-М.: Издательский центр "Академия", 2004. - 368 с.

**160.** Красицкий В.А. Взаимодействие азотной кислоты с металлами// Красицкий В.А.//Химия и Химики №6. 2009. С. 45-62.

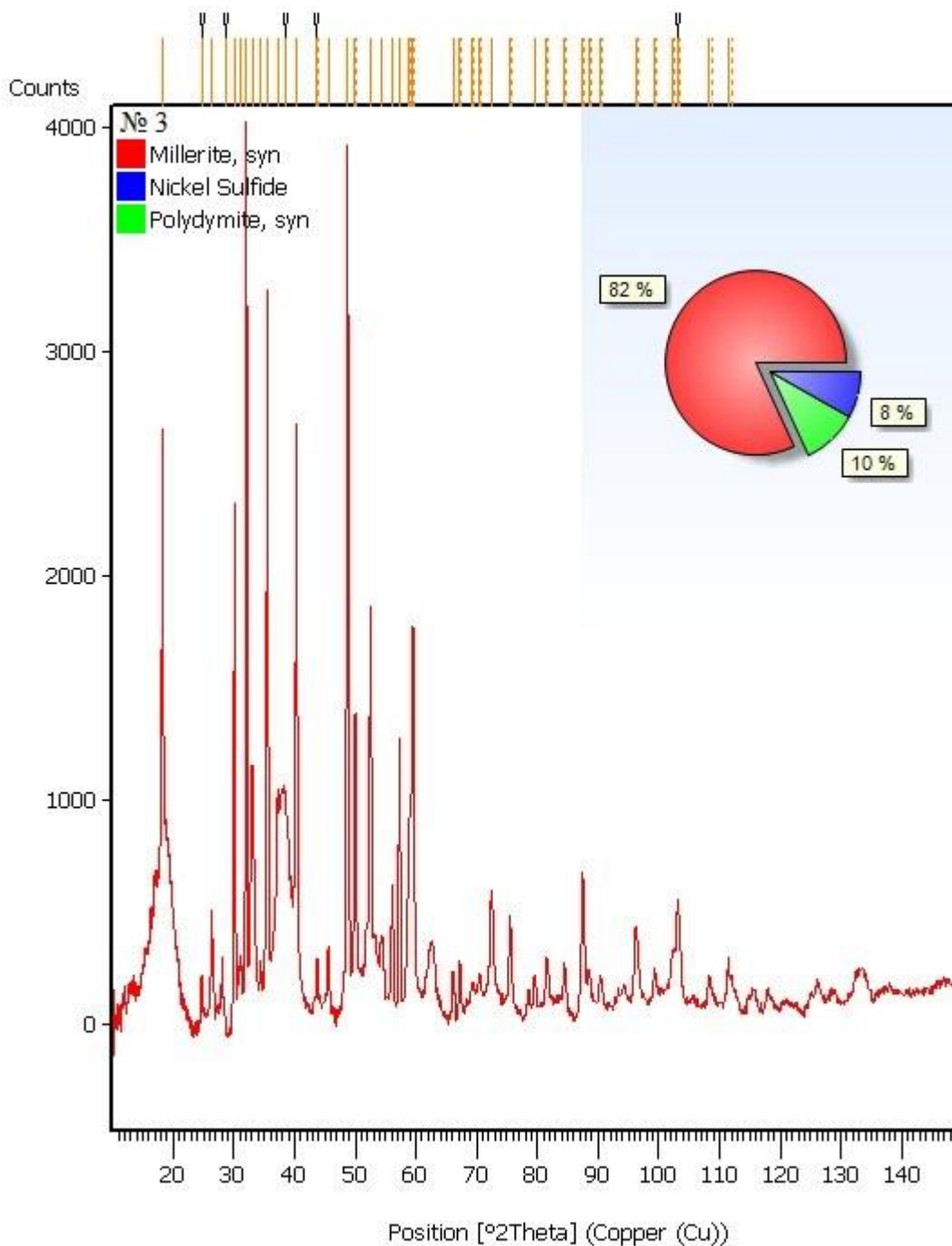
**161.** Tefik Agacayak, Veysel Zedef. Dissolution kinetics of a lateritic nickel ore in sulphuric acid medium // Acta Montanistica Slovaca Ročník № 17. – 2012. – Pp. 33-41.

**162.** Брюквин В. А. О механизме поведения сульфидов никеля в растворах серной кислоты // Цветные металлы. - 2007. - N 4. - С. 64-67.

Результаты рентгенофазового анализа синтезированного сульфида  
никеля, образец №1



Результаты рентгенофазового анализа синтезированного сульфида  
никеля, образец №3



**Кристаллографические параметры образца синтезированного  
миллерита**

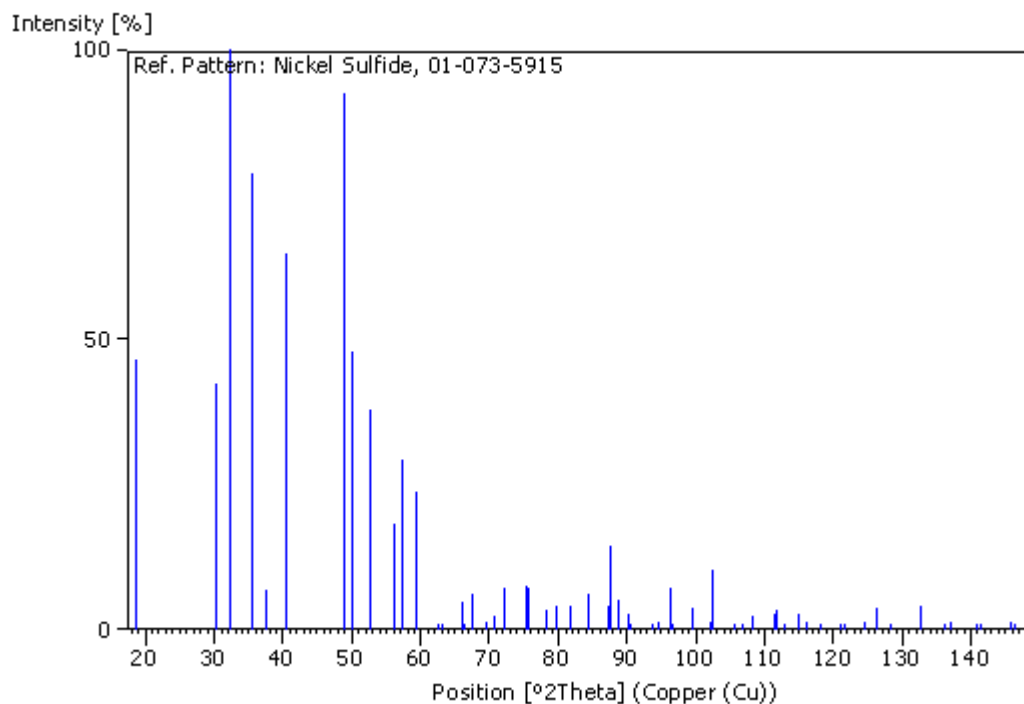
Name and formula

Reference code: 01-073-5915  
 Mineral name: Millerite, syn  
 Compound name: Nickel Sulfide  
 PDF index name: Nickel Sulfide  
 Empirical formula: NiS  
 Chemical formula: NiS

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral  
 Space group: R3m  
 Space group number: 160  
 a (Å): 9.6080  
 b (Å): 9.6080  
 c (Å): 3.1710  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 120.0000  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 253.51  
 Z: 9.00  
 RIR: 1.98

Stick Pattern



**Кристаллографические параметры аморфного сульфида никеля в составе образца синтезированного миллерита**

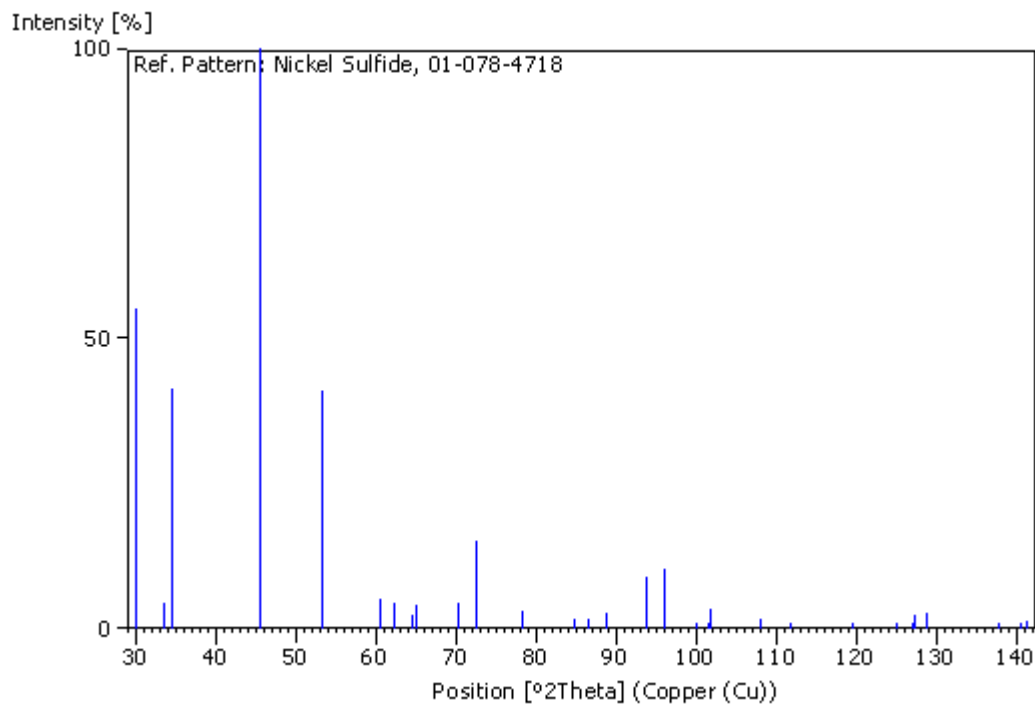
Name and formula

Reference code: 01-078-4718  
 Compound name: Nickel Sulfide  
 PDF index name: Nickel Sulfide  
 Empirical formula: NiS  
 Chemical formula: NiS

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal  
 Space group: P63mc  
 Space group number: 186  
 a (Å): 3.4392  
 b (Å): 3.4392  
 c (Å): 5.3484  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 120.0000  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 54.79  
 Z: 2.00  
 RIR: 4.45

Stick Pattern



**Кристаллографические параметры полидимита в составе образца  
синтезированного миллерита**

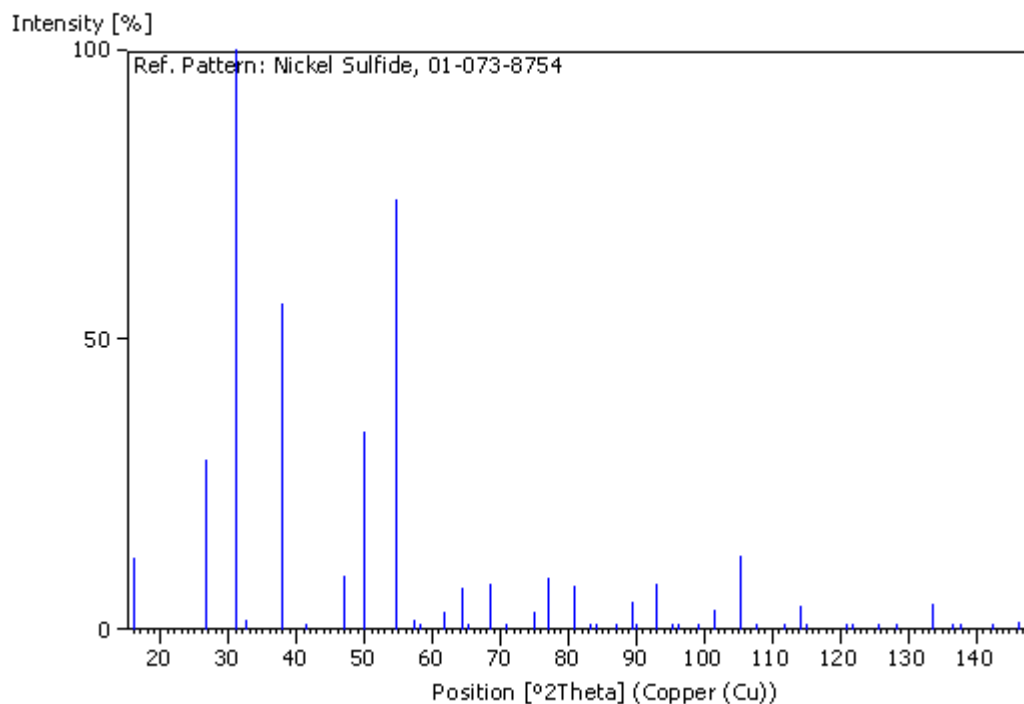
**Name and formula**

Reference code:	01-073-8754
Mineral name:	Polydymite, syn
Compound name:	Nickel Sulfide
PDF index name:	Nickel Sulfide
Empirical formula:	Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
Chemical formula:	Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub>

**Crystallographic parameters**

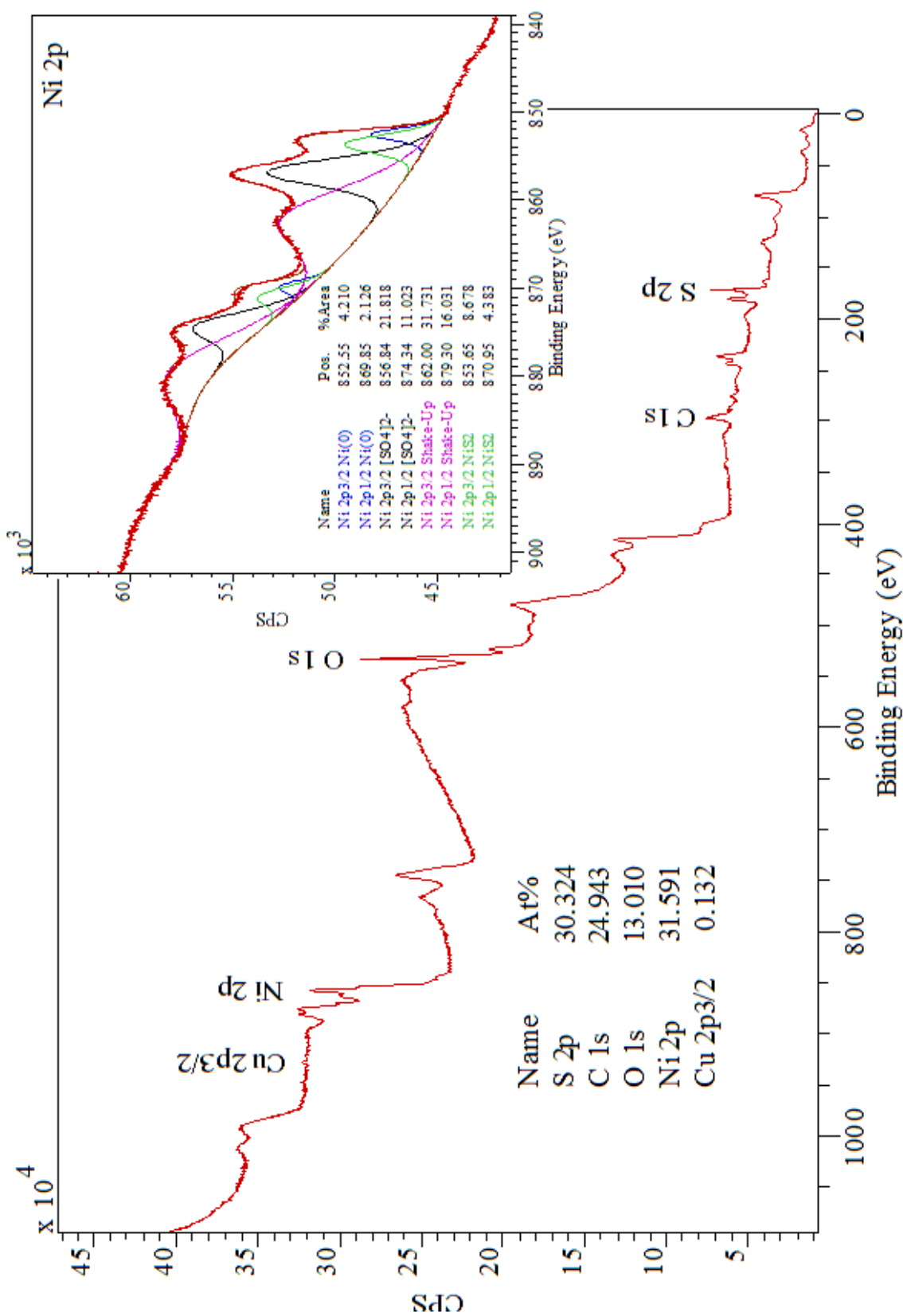
Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd-3m
Space group number:	227
a (Å):	9.4880
b (Å):	9.4880
c (Å):	9.4880
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	854.13
Z:	8.00
RIR:	3.68

**Stick Pattern**





Рентгенофотоэлектронный спектр исходного образца  
сульфида никеля (II)



## ПРИЛОЖЕНИЕ 7

### Пример обработки опытных данных при построении математической модели процесса растворения сульфида никеля (II) в серной кислоте

Таблица П.7.1 - Зависимость количества никеля перешедшего в раствор от времени протекания процесса в координатах “Q – τ”  
(C (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 0.006 моль·экв/л, T = 323 К и ω = 1.6 с<sup>-1</sup>)

V(р-ра), мл	200	180	160	140	120
алик-та	10	9	8	7	6
№ опыта	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
m в пробе, мг	0.008561	0.01712	0.022343	0.027981	0.035141
m, г	0.000086	0.000239	0.000418	0.000614	0.000825
q, моль	1.461E-05	3.676E-05	5.707E-05	7.332E-05	8.442E-05
q, моль/дм <sup>2</sup>	6.457E-06	1.626E-05	2.524E-05	3.243E-05	3.734E-05
время, с	1200	2400	3600	4800	6000
W, моль/дм <sup>2</sup> с	<b>6.43421E-09</b>				

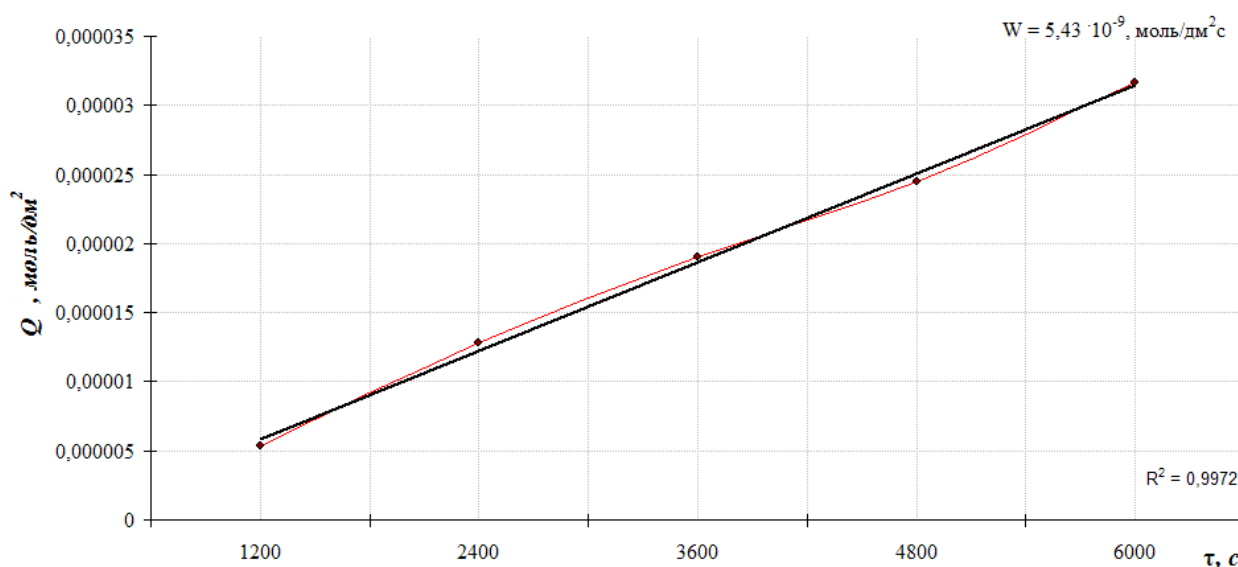


Рисунок П.7.1 – Зависимость количества металла перешедшего в раствор от времени протекания процесса растворения при  
C (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 0.006 моль·экв/л, T = 323 К и ω = 1.6 с<sup>-1</sup>

Таблица П.7.2 - Условия и результаты опытов, выполненных для построения модели процесса растворения сульфида никеля в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

и	C, <u>МОЛЬ·ЭКВ</u> дм <sup>3</sup>	T, К	ω, с <sup>-1</sup>	W·10 <sup>9</sup> , МОЛЬ·дм <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	- lg(W)
1	0.006	323	10	7.58	8.120
2	0.006	323	1.6	<b>6.43</b>	8.191
3	0.006	293	10	2.41	8.617
4	0.006	293	1.6	2.20	8.658
5	0.05	323	10	11.31	7.947
6	0.05	323	1.6	9.12	8.039
7	0.05	293	10	2.98	8.526
8	0.05	293	1.6	2.15	8.667
+	lg(C <sub>max</sub> ) = -1.30103	1/T = 0.003413	lg ω = 1		
-	lg(C <sub>min</sub> ) = -2.221849	1/T = 0.003096	lg ω = 0.20412		
сред.зн	-1.761439	0.003254	0.60206		
интервал	0.92082	0.000317	0.79588		
	$x_1 = \frac{\log C + 1,7614}{0,92082}$	$x_2 = \frac{\frac{1}{T} - 0,003254}{0,000317}$	$x_3 = \frac{\log \omega - 0,6021}{0,79588}$		

Таблица П.7.3 - Матрица планирования ПФЭ  $2^3$  для построения модели (3.9)

u	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	У <sub>и</sub> (практ)	У' (мод)
1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-8.120193	-8.1254
2	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-8.191661	-8.1254
3	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-8.617904	-8.6683
4	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-8.657700	-8.6683
5	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-7.945951	-8.0235
6	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-8.039875	-8.0235
7	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-8.526451	-8.5664
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-8.667501	-8.5664

Таблица П.7.4 – Расчётные значения коэффициентов регрессии для модели (3.9)

u	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>	b <sub>23</sub>	b <sub>123</sub>
1	-8.1202	8.1202	8.1202	-8.1202	-8.1202	8.1202	8.1202	-8.1202
2	-8.1917	8.1917	8.1917	8.1917	-8.1917	-8.1917	-8.1917	8.1917
3	-8.6179	8.6179	-8.6179	-8.6179	8.6179	8.6179	-8.6179	8.6179
4	-8.6577	8.6577	-8.6577	8.6577	8.6577	-8.6577	8.6577	-8.6577
5	-7.9460	-7.9460	7.9460	-7.9460	7.9460	-7.9460	7.9460	7.9460
6	-8.0399	-8.0399	8.0399	8.0399	8.0399	8.0399	-8.0399	-8.0399
7	-8.5265	-8.5265	-8.5265	-8.5265	-8.5265	-8.5265	-8.5265	-8.5265
8	-8.6675	-8.6675	-8.6675	8.6675	-8.6675	8.6675	8.6675	8.6675

Таблица П.7.5 – Расчётные значения коэффициентов для полиномиальной модели (3.9)

b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>	b <sub>23</sub>	b <sub>123</sub>
-8.3459	0.0510	-0.2715	0.0213	-0.0305	0.0155	0.0019	0.0098

Значимые коэффициенты b<sub>0</sub>, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub> при условии  $|b_{i(j)}| \geq 0.04641$ .

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2$$

Таблица П.7.6 – Расчёт дисперсии воспроизводимости модели (3.9)

№	W, моль/дм <sup>3</sup> с	lg(W), моль/дм <sup>3</sup> с	(lg(W)-lg(W) <sub>ср.знач.</sub> )
1	2.9004E-08	-7.537542173	0.000358613
2	2.90006E-08	-7.537592383	0.000356714
3	2.59517E-08	-7.585834117	0.000861708
4	2.72303E-08	-7.564948362	7.17257E-05
	ср. знач.	-7.556479259	Σ 0.001648761

$$S^2_{воспр} = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{cp})^2 / (n - 1) = 0.001648 / 3 = 0.000694, \text{ где } n = 4$$

Таблица П.7.7 – Расчёт дисперсии адекватности модели (3.9)

У <sub>и</sub> (практ)	у' (мод)	У <sub>и</sub> (практ) - у' (мод)	(У <sub>и</sub> (практ) - у' (мод)) <sup>2</sup>
-8.12019	-8.1254	0.0052	0.0000
-8.19166	-8.1254	-0.0663	0.0044
-8.6179	-8.6683	0.0504	0.0025
-8.6577	-8.6683	0.0106	0.0001
-7.94595	-8.0235	0.0775	0.0060
-8.03987	-8.0235	-0.0164	0.0003
-8.52645	-8.5664	0.0400	0.0016
-8.6675	-8.5664	-0.1011	0.0102
			Σ 0.0252

$$S^2_a = \frac{\sum_{i=1}^N (y_{u(\text{практ})} - y'_{(\text{мод})})^2}{N - (f + 1)} = \frac{0.0252^2}{6} = 0.004195, \text{ где } N=8, f=1.$$

$$F_{расч} = \frac{S_a^2}{S_e^2} = 6.03$$

Поскольку  $F_{расч} < F_{табл}$ , то гипотеза об адекватности модели (3.9) подтверждается.

Адекватная модель имеет вид:

$$y = -8.34 - 0.05 \cdot x_1 - 0.27 \cdot x_2.$$