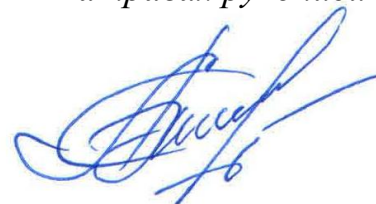


На правах рукописи



ПИЧУГИНА Анна Игоревна

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

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ТВЕРЬ – 2016

Работа выполнена на кафедре Химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет».

Научный руководитель: **Луцик Владимир Иванович**
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», заведующий кафедрой химии

Официальные оппоненты: **Конюхов Валерий Юрьевич**
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ), заведующий кафедрой физической химии

Медведев Александр Сергеевич
доктор технических наук, профессор
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», инженер 1 категории кафедры цветных металлов и золота

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)»

Защита состоится «07» апреля 2016 г. В 15 часов 00 мин на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд.226.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Володарского, 44а; и на сайте «ТвГУ» <http://dissertations.tversu.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02,
кандидат химических наук, доцент



М.А. Феофанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. При получении никеля из сульфидных и окисленных минералов используют пирометаллургические технологии, которые сопряжены с использованием большого количества энергии, выделением токсичных газов, значительными потерями со шлаками и пылеуносом. Гидрохимические технологии требуют меньших энергетических затрат и приводят к снижению экологического ущерба. Для разработки гидрохимических методов извлечения никеля, необходимо исследование процессов растворения его минералов, в частности сульфида никеля (II) в кислых средах.

В связи с этим актуальным является поиск реагентов и определение кинетических параметров процессов растворения NiS, а так же деталей механизма его взаимодействия с реагентами.

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.

Цель и задачи исследования. Цель работы заключается в исследовании кинетики растворения сульфида никеля (II) в растворах азотной, серной кислот и пероксиде водорода методами вращающегося диска и полного факторного эксперимента.

Для достижения поставленной цели сформулированы задачи:

- синтезировать сульфид никеля (II) и подготовить модельные образцы для проведения кинетического эксперимента;
- установить кинетические закономерности взаимодействия сульфида никеля (II) с растворами H_2SO_4 , H_2O_2 , HNO_3 ;
- построить математические модели изучаемых процессов и провести их физико-химическую интерпретацию;

- определить режимы протекания процессов;
- высказать обоснованные предположения о механизмах изученных процессов;
- выявить лимитирующие стадии;
- исследовать влияние катионов Cu^{2+} и Fe^{3+} на скорость растворения миллерита в кислых средах;
- исследовать состояние поверхности сульфида никеля (II) при взаимодействии с растворами кислот.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые в условиях равнодоступной поверхности вращающегося диска изучены зависимости удельных скоростей процессов растворения сульфида никеля (II) 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.

Полученные в диссертационной работе фундаментальные сведения о кинетике и механизме сульфида никеля (II) могут быть использованы при разработке технологических рекомендаций 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 № 11706р /17152.*

Личный вклад автора. 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.

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.

Апробация работы. Основные положения диссертации доложены и обсуждены на следующих конференциях: Международная научная конференция с международным участием “Химическая термодинамика и кинетика” (Донецк, 2011 г.); XVII – XXII

Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии»: Региональные Каргинские чтения с международным участием (Тверь, 2010-2015 гг.); Итоговая научно-техническая конференция по программе «У.М.Н.И.К.» «Молодежь и инновации тверской области»: - 1 этап (Тверь, 2012 гг.), - 2 этап. (Тверь, 2014.гг.); III Международная научно-практическая конференция «Отечественная наука в эпоху изменений: постулаты прошлого и теории нового времени» (Екатеринбург, 2014 гг.); Пятая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 2015 гг.).

Публикации. Основные результаты исследования опубликованы в 16 печатных работах, в том числе в 7 статьях из них 4 в изданиях, рекомендованных ВАК.

Объем и структура диссертации. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность работы, научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** «Обзор литературных источников и постановка задачи исследования» дан анализ литературных источников, рассмотрены теоретические положения и проанализированы основные методы исследования кинетики процессов растворения, обоснована необходимость применения метода вращающегося диска как наиболее совершенного при изучении кинетики процессов растворения. Описаны современные методы планирования эксперимента и математического моделирования кинетики процессов растворения. Показано, что сочетание метода вращающегося диска с возможностями математического планирования является эффективным при построении кинетических моделей процессов растворения. Определены цели и задачи исследования.

Вторая глава «Методы исследования процессов растворения сульфида никеля (II)» посвящена характеристике образцов, описанию методик проведения экспериментальных исследований, обработки их результатов и получения математических моделей. При выполнении работы использованы методы вращающегося диска, переменноточковой полярографии, атомно-абсорбционного анализа. Для изучения структуры и состояния поверхности образцов применены

методы рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

В **третьей главе** «Гидролитическое и окислительное растворение сульфида никеля(II)» представлены экспериментальные результаты и проведено их обсуждение. Изучены зависимости удельной скорости растворения сульфида никеля (II) в растворах H_2SO_4 , H_2O_2 , HNO_3 от концентрации реагента, температуры, pH раствора, интенсивности перемешивания и продолжительности взаимодействия. Получены математические модели процессов и проведена их физико-химическая интерпретация, установлены режимы взаимодействия, выявлены лимитирующие стадии. Предложены обоснованные схемы взаимодействия.

Сульфид никеля (II) синтезирован методом осаждения из раствора $NiCl_2$ сероводородом. По данным РФА (рис.1) в составе синтезированного сульфида никеля (II) основным компонентом является миллерит, но присутствует также и полидимит Ni_3S_4 (до 8%).

При продолжительности растворения более 100 мин во всех случаях наблюдали линейную зависимость переходящего в раствор никеля (Q , моль/дм²) от времени (τ , с).

Для выбранных реагентов (H_2SO_4 , H_2O_2 , HNO_3) первоначально исследовали зависимости удельной скорости перехода никеля в раствор (W , моль/дм²·с) от молярной концентрации эквивалента этих соединений (рис. 2). Затем выбирали диапазоны величин влияющих факторов (C_n , температуры T °К, частоты вращения диска ω с⁻¹) и используя метод полного факторного эксперимента (ПФЭ) строили полиномиальные модели исследуемых процессов. Для упрощения задачи построения модели в качестве функции отклика брали $lg(W)$, а влияющие факторы представлены в виде $lg(C)$, $1/T$ и $lg(\omega)$.

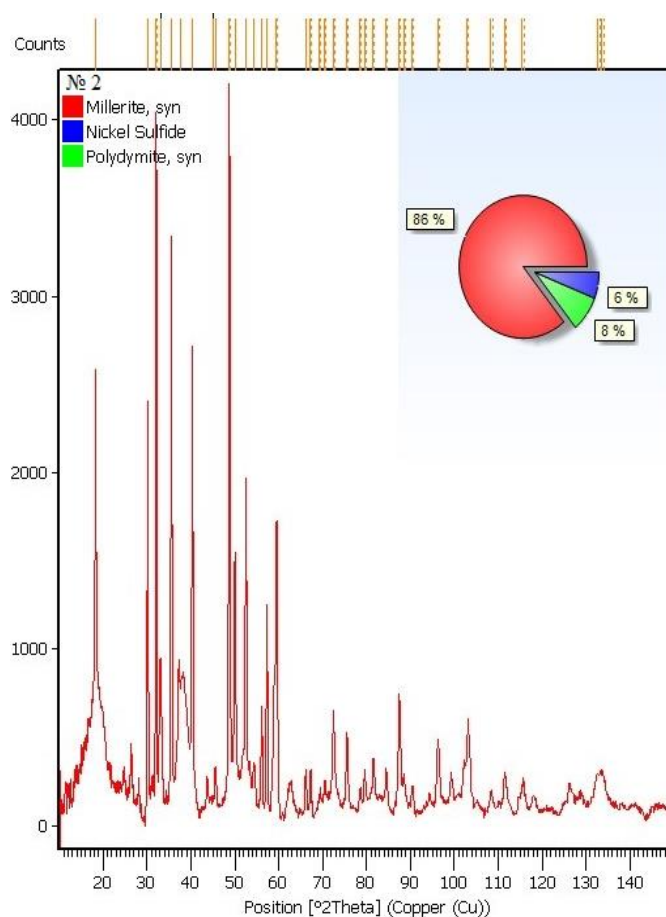


Рис.1 – Дифрактограмма синтезированного сульфида никеля

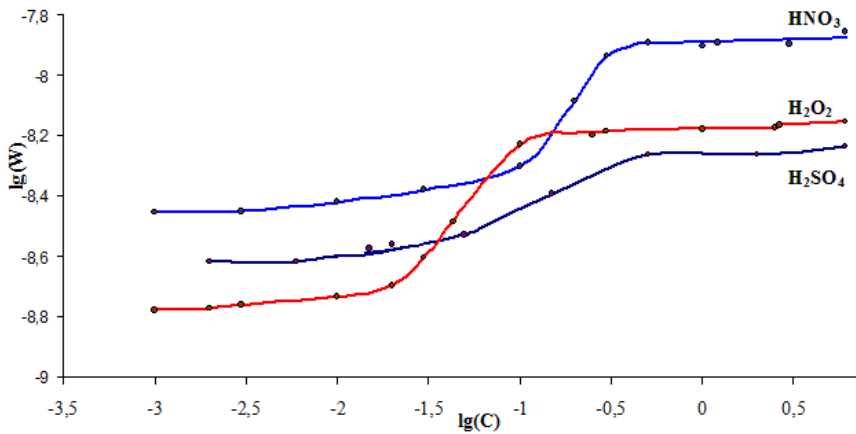


Рис. 2 – Зависимости $\lg W - \lg C_n$ при 298 К и $\omega = 10 \text{ с}^{-1}$

Для области низких концентраций серной кислоты от 0.006 до 0.05 моль·экв/дм³ в интервале температуры 293-323 К, при частоте вращения диска 1.6 и 10 с⁻¹ в соответствии с ПФЭ 2³ осуществлены опыты по определению величин W и рассчитана полиномиальная

модель вида:

$$y = -8.34 - 0.05 \cdot x_1 - 0.27 \cdot x_2 \quad (1)$$

где $y = \lg W$ (W , моль·см⁻²); $x_1 = \frac{\lg C + 1.76}{0.92}$; $x_2 = \frac{1}{T} - 0.003254$.

Проведена проверка гипотезы об адекватности модели по критерию Фишера и признано, что полином (1) адекватно представляет изучаемый процесс.

Переход от кодированных значений к натуральным переменным преобразует модель (1) в уравнение скорости процесса растворения сульфида никеля в H₂SO₄:

$$W = 3.42 \cdot 10^{-6} \cdot C^{0.05} \cdot e^{-1972/T} \cdot \omega^0 \quad (2)$$

Порядок по кислоте близок к нулю, частота вращения диска не оказывает влияния на скорость процесса. Константу скорости растворения (K_{298}) рассчитывали из уравнения (2) при условии: $C_n = 1$ моль·экв/дм³, $\omega = 1 \text{ с}^{-1}$ и $T = 298 \text{ К}$. Она равна $4.58 \cdot 10^{-9}$ моль·дм^{-1.9}·с⁻¹. Эмпирическое значение энергии активации (E_a) рассчитывали из температурной зависимости константы скорости процесса. Она составляет 16.4 ± 0.8 кДж/моль. Анализ основных кинетических параметров показывает, что процесс протекает в кинетическом режиме.

Для более концентрированных растворов серной кислоты в диапазоне значений влияющих факторов ($0.5 \leq C \leq 5.0$, $293 \leq T \leq 323 \text{ К}$ и $1.6 \leq \omega \leq 10 \text{ с}^{-1}$) по описанной выше процедуре получена адекватная модель:

$$W = 3.98 \cdot 10^{-6} \cdot C^{0.02} \cdot e^{-1847/T} \cdot \omega^0. \quad (3)$$

Порядок по H₂SO₄ практически нулевой; частота вращения диска не влияет на скорость процесса; $E_a = 15.4 \pm 0.6$ кДж/моль; $K_{298} = 8.09 \cdot 10^{-9}$ моль·дм^{-1.9}·с⁻¹ при 298 К.

Анализ модели (3) показывает, что процесс растворения NiS в серной кислоте при её концентрации от 0.5 до 5 моль·экв/дм³ кинетический.

Поверхность отклика W в зависимости от T и C_H по модели (3) представлена на рис. 3.

В области высоких концентраций наибольшая величина скорости (16.1·10⁻⁹ моль·дм⁻²·с⁻¹) достигается при максимальных значениях концентрации и температуры (соответственно при C= 5 моль·экв/дм³ и T=323K).

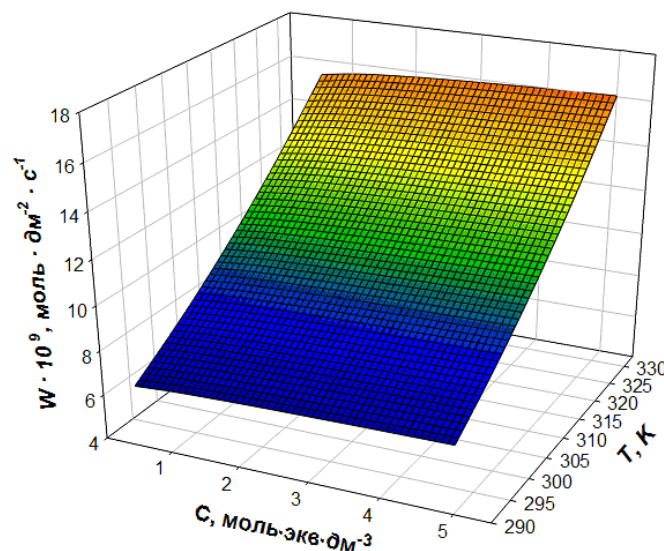
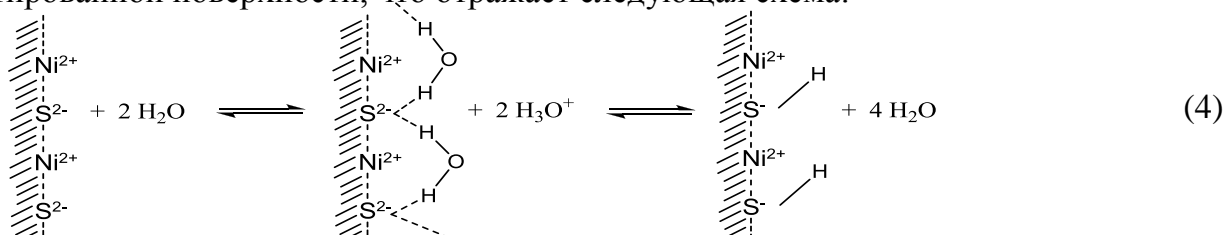
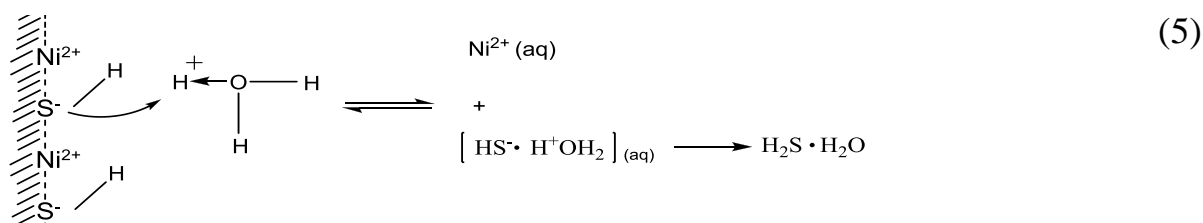


Рис. 3 – Зависимость скорости растворения NiS от C_H(H₂SO₄) и T

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



Дальнейшей стадией процесса растворения является гидролитическое взаимодействие протонированной поверхности с ионами гидроксония, с последующим образованием неустойчивых соединений, разлагающихся на сероводород (H₂S) и H₂O. Стадия гидролитического разложения продуктов гидратации поверхности предположительно является лимитирующей:



Она, вероятно, включает адсорбцию H₃O⁺ на протонированной поверхности сульфида. Нулевой порядок по серной кислоте при её концентрации выше 1 моль·экв/дм³ показывает, что наиболее медленной стадией выступает адсорбция ионов гидроксония, и процесс протекает в условиях адсорбционного насыщения.

Обсуждаемый механизм является гидролитическим. Процесс не сопровождается окислением сульфидной серы, что подтверждено результатами исследования поверхности сульфида методом РФС (рис. 4), на которой отсутствует элементная сера.

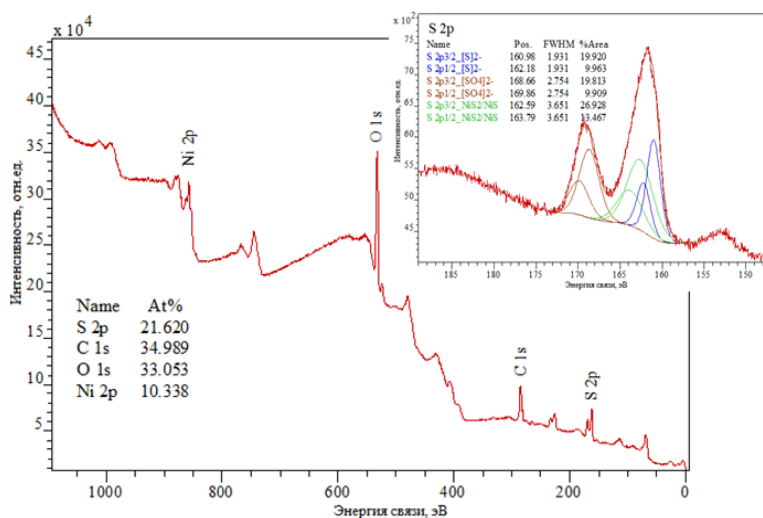


Рис. 4 –Рентгенофотоэлектронный спектр поверхности NiS никеля после контакта с H_2SO_4 ($C_H=1$ моль/дм³, 298 К, $\tau = 30$ мин)

Взаимодействие NiS с раствором H_2SO_4 сопровождается изменением структуры поверхности сульфида. Сканы СЗМ поверхности до контакта с серной кислотой и после взаимодействия с ней представлены на рис. 5. Наблюдается снижение четкости границ зерен в образце, связанное, вероятно, с диффузией на поверхность конечных продуктов взаимодействия. Средняя шероховатость поверхности увеличивается в 4,8 раз. Однако, это не приводит к росту удельной скорости растворения со временем.

Исследовано поведение NiS в растворах H_2O_2 .

Для сильно разбавленных растворов пероксида водорода при $pH=2.5$, $C_H = 0.002- 0.02$ моль·эquiv/дм³, $293 \leq T \leq 323$ К и $1.6 \leq \omega \leq 10$ с⁻¹ получена адекватная полиномиальная модель, преобразованная в уравнение скорости:

$$W = 9.12 \cdot 10^{-8} \cdot c^{0.1} \cdot e^{-1226/T} \cdot \omega^0 \quad (6)$$

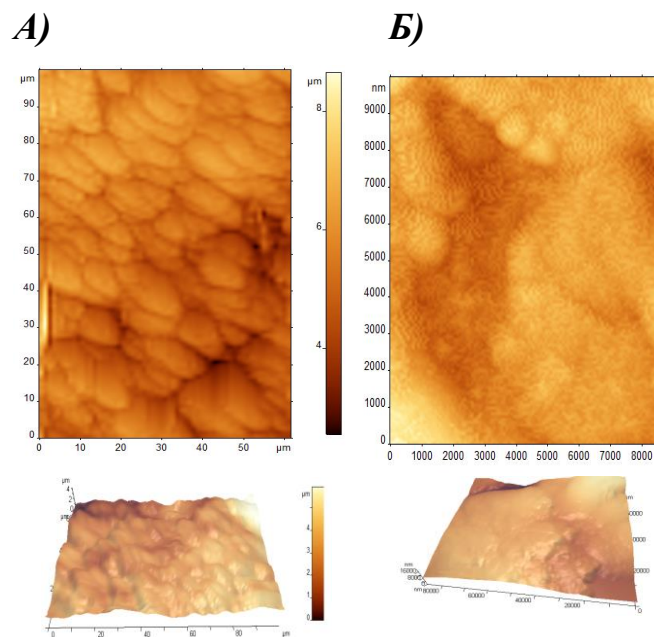


Рис. 5 – Поверхность образца NiS:
A) исходный образец; **Б)** после взаимодействия с H_2SO_4

Частота вращения диска не влияет на скорость растворения; порядок по H_2O_2 близок к нулю; $K_{298}=1.49 \cdot 10^{-9}$ моль^{0.9}·дм^{-1.7}·с⁻¹; $E_a = 10.2 \pm 0.1$ кДж·моль⁻¹. Режим процесса кинетический.

Для более концентрированного пероксида водорода при $C_n=0.25 - 2.5$ моль·эquiv/дм³ при $293 \leq T \leq 323$ К и $1.6 \leq \omega \leq 10$ с⁻¹ уравнение скорости процесса имеет вид:

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

Порядок по H_2O_2 практически нулевой; частота вращения диска не влияет на скорость процесса; $K_{298} = 7.46 \cdot 10^{-9}$ моль^{0.9}·дм^{-1.7}·с⁻¹, $E_a = 11.7 \pm 0.2$ кДж/моль. Процесс растворения NiS в пероксиде водорода протекает в кинетическом режиме.

Поверхность отклика W в зависимости от T и C_n по модели (7) представлена на рис. 6.

Для области более высоких концентраций H_2O_2 наибольшая величина скорости ($13.6 \cdot 10^{-9}$ моль·дм⁻²·с⁻¹) достигается при максимальных значениях концентрации и температуры (при $C = 2.5$ моль·эquiv/дм³ и $T=323$ К). Степень влияния факторов в рассмотренных областях высокой и малой концентрации пероксида водорода на величину скорости W растворения сульфида никеля убывает от концентрации к температуре.

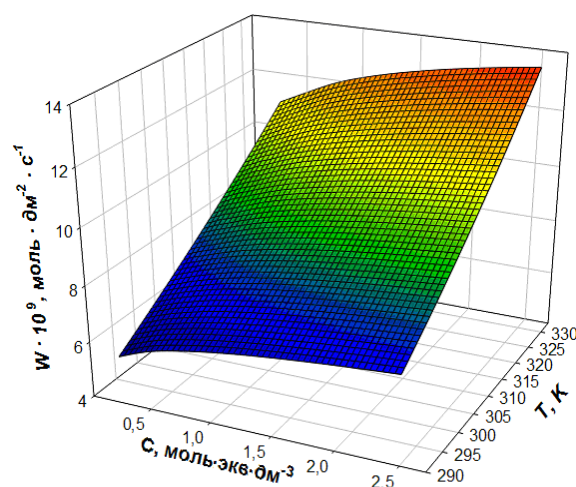
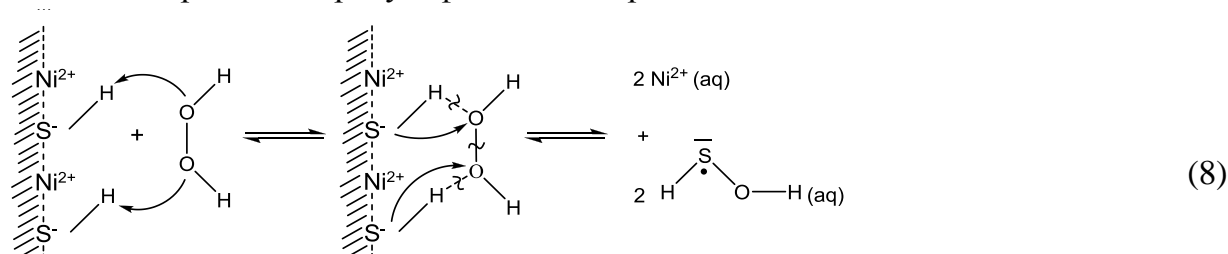


Рис. 6 – Зависимость скорости растворения NiS от $C_n(\text{H}_2\text{O}_2)$ и T

Необходимой стадией этого процесса является гидратация с последующей протонизацией поверхности сульфида никеля. Далее растворение сульфида никеля при $C_n(\text{H}_2\text{O}_2) < 0.02$ включает, вероятно, стадию адсорбции молекул H_2O_2 с образованием неустойчивых гидроксилгидросульфидных ион-радикалов:

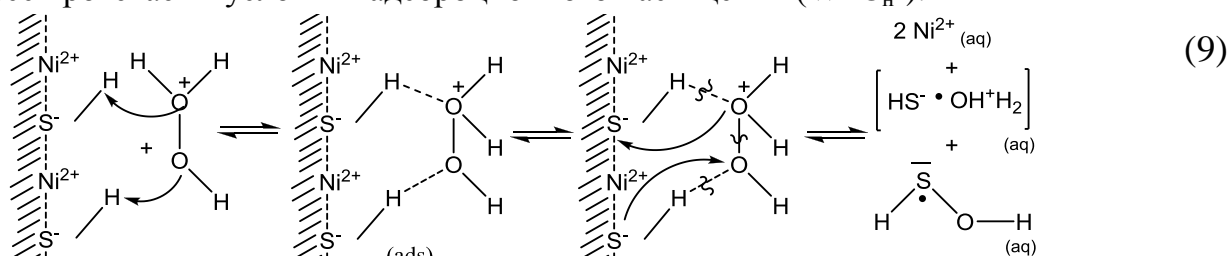


Гидроксилгидросульфидные ион-радикалы по схеме (8) в растворе претерпевают дальнейшее окисление до SO_4^{2-} . Исследование методом РФЭС (рис. 7) показало, что на поверхности NiS в растворах H_2O_2 не образуется элементарная сера. Она в составе исследуемой фазы находится в валентных состояниях, характерных для сульфидной и

сульфатной форм.

Вероятной лимитирующей стадией растворения NiS в перексиде водорода является адсорбция H₂O₂ на гидратированной и протонированной поверхности сульфида. Нулевой порядок по H₂O₂ показывает, что процесс протекает в условиях адсорбционного насыщения.

В растворах пероксида водорода при C_H > 0.25 механизм растворения окислительный. В этих условиях H₂O₂ существует в форме гидроксилгидроксония, который адсорбируется (схема 9) на поверхности сульфида (вероятная лимитирующая стадия). Процесс протекает в условиях адсорбционного насыщения (W~C_H⁰).



Исследование поверхности NiS методом СЗМ (рис. 8) не показывает присутствия на ней серы. Растворение NiS в растворах H₂O₂ сопровождается изменением состояния поверхности сульфида. Средняя шероховатость поверхности незначительно увеличивается. Однако, это не приводит к росту удельной скорости растворения со временем.

При растворении NiS в азотной кислоте на основании анализа (рис. 2) выбраны диапазоны концентрации кислоты для построения моделей.

В разбавленных растворах HNO₃ при 0.003 ≤ C ≤ 0.03 моль/дм³; 298 ≤ T ≤ 323 К; 1.6 ≤ ω ≤ 10.0 с⁻¹ и получено адекватное уравнение скорости:

$$W = 1.84 \cdot 10^{-7} \cdot c^{0.1} \cdot e^{-782/T} \cdot \omega^0 \quad (10)$$

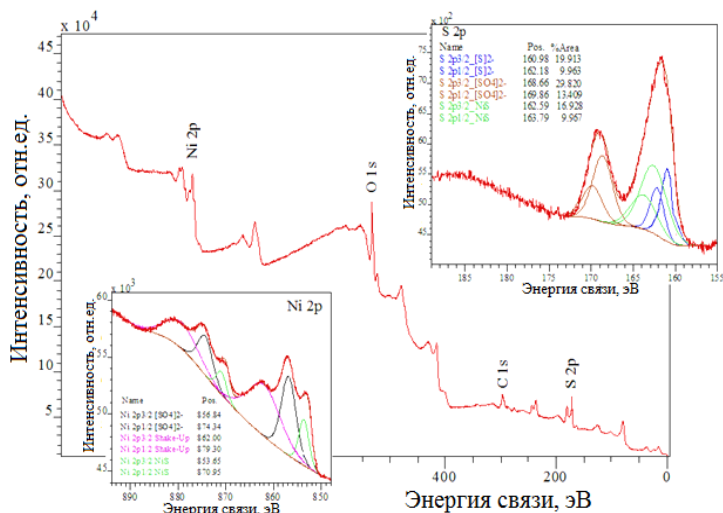


Рис. 7 - Рентгенофотоэлектронный спектр поверхности сульфида никеля после контакта с пероксидом водорода при C_H=1 моль/дм³, 298 К, τ = 30 мин

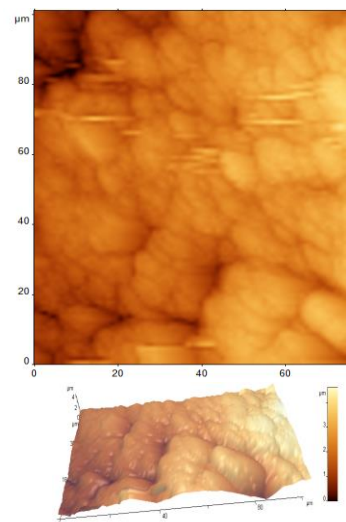


Рис. 8 – Поверхность сульфида после H₂O₂

Согласно (10) порядок по HNO_3 близок к нулю; частота вращения диска не влияет на скорость процесса; $K_{298} = 1.34 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^{0.9} \cdot \text{дм}^{-1.7} \cdot \text{с}^{-1}$; $E_a = 6.5 \pm 0.2 \text{ кДж/моль}$. В избранных условиях процесс растворения NiS в HNO_3 протекает в кинетическом режиме.

Для более концентрированных растворов HNO_3 при $C = 0.5 - 3 \text{ моль/дм}^3$, $T = 323 - 293 \text{ К}$, и ω от 1.6 до 10 с^{-1} получено уравнение скорости растворения NiS :

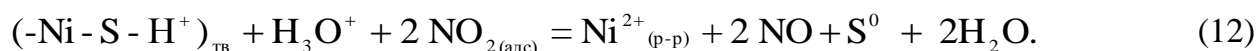
$$W = 3.3 \cdot 10^{-7} \cdot C^{0.82-218/T} \cdot e^{-683/T} \omega^0. \quad (11)$$

Модель (11) отражает взаимное влияние концентрации кислоты и температуры. Порядок по кислоте изменяется от 0 при 293 К до 0.14 при 323 К близок к нулю. Частота вращения диска не влияет на скорость процесса. E_a возрастает по мере увеличения концентрации кислоты от $3.6 \pm 0.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $C = 0.5 \text{ моль/дм}^3$ до $6.8 \pm 0.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $C = 3.0 \text{ моль/дм}^3$. Процесс растворения NiS в HNO_3 протекает в кинетическом режиме.

Поверхность отклика W в зависимости от T и C_n по модели (11) представлена на рис. 9. Наибольшая величина скорости ($5.2 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) достигается при $C = 3 \text{ моль/дм}^3$ и $T = 323 \text{ К}$.

Механизм процесса растворения NiS в разбавленных растворах HNO_3 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 H_2SO_4 $W = 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а для HNO_3 $W = 3.8 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$). Предполагаемой лимитирующей стадией является адсорбция H_3O^+ на гидратированной и протонированной поверхности сульфида.

Механизм процесса растворения NiS при $C > 0.3 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ является окислительным. Первой и необходимой стадией процесса является гидратация, за которой следует протонизация реакционной поверхности. Затем протекает окисление:



Лимитирующей стадией, вероятно, является адсорбция NO_2 , образующегося в результате разложения HNO_3 .

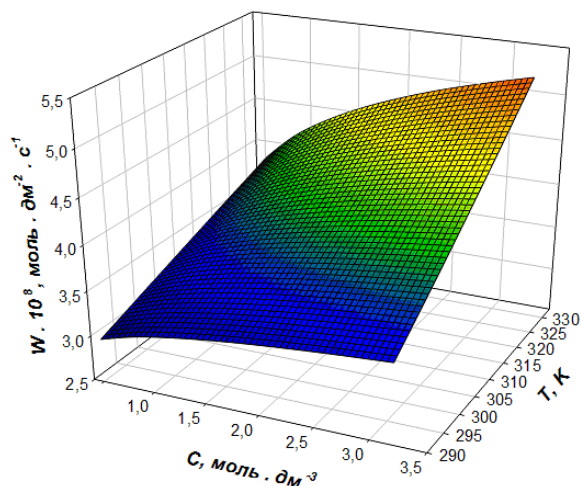


Рис. 9 – Зависимость скорости растворения NiS от $C(\text{HNO}_3)$ и T

Анализ спектра РФЭС (рис 10) при $C(\text{HNO}_3)=1$ моль/дм³ на поверхности образуется элементарная сера.

Растворение NiS в азотной кислоте сопровождается изменением структуры поверхности. Поверхность образца сульфида никеля после

30 минутного взаимодействия с 1 моль/дм³ раствором кислоты при 298К исследована методом СЗМ полуконтактной атомно-силовой микроскопии. Средний размер зерен составляет 13x6 μm во всех образцах. Появление полей с выраженными границами на рис. 11 может быть связано с образованием осадка серы на поверхности сульфида. Однако образование серы не приводит к замедлению растворения. Растворение приводит к увеличению шероховатости поверхности сульфида в 52 раза. Однако, это не приводит к росту удельной скорости растворения в течении опыта.

В четвертой главе «Влияние катионов Fe³⁺ и Cu²⁺ на скорость растворения сульфида никеля (II) в азотной кислоте» представлены экспериментальные результаты и проведено их обсуждение.

Оценку влияния концентрации катионов Fe³⁺ и Cu²⁺ на скорость процесса растворения NiS проводили в растворах HNO₃ с концентрацией 1 моль/дм³ в области нулевого порядка по кислоте (рис. 2). Как следует из рис. 12 добавление в раствор HNO₃ солей железа(III) и меди (II) приводит к резкому повышению скорости перехода никеля в раствор. Для обоих видов ионов отмечен нулевой порядок по их концентрации при $C > 0.004$ моль·эquiv/дм³.

С целью получения более полной информации о процессе растворения NiS в азотной кислоте в присутствии катионов Fe³⁺ построена его математическая модель.

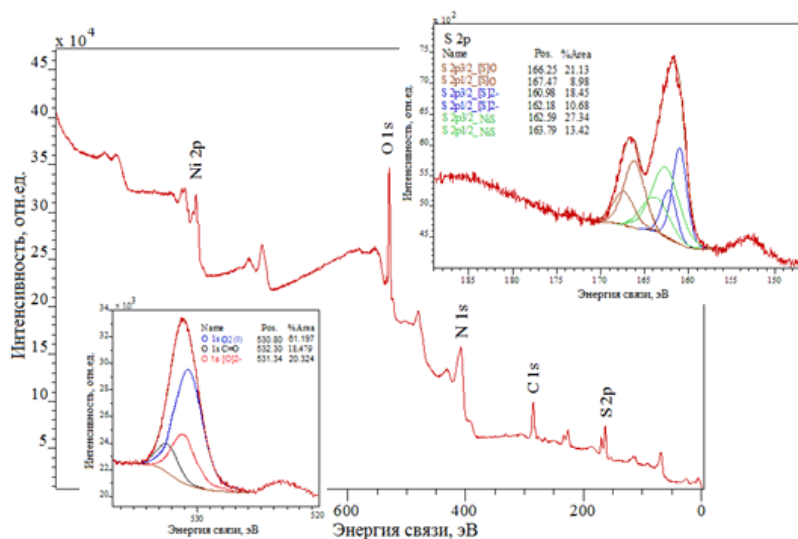


Рис. 10 - Рентгенофотоэлектронный спектр поверхности сульфида никеля после контакта с HNO₃ при C=1 моль/дм³, 298 К, τ = 30 мин

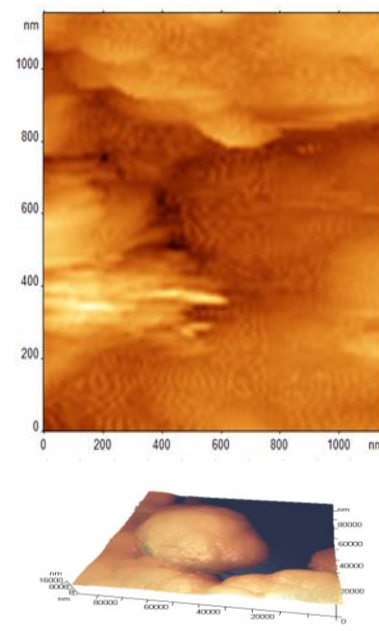


Рис. 11 – Поверхность сульфида после с HNO₃

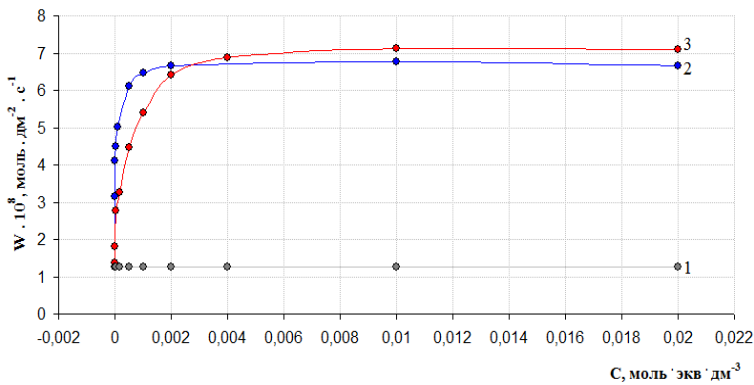
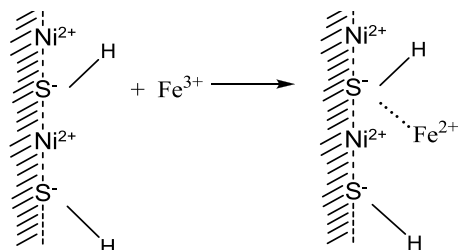


Рис. 12 – Зависимость удельной скорости растворения NiS в $[\text{HNO}_3]=1$ моль·эquiv/дм³(1) от $C_{\text{H}}(\text{Fe}^{3+})$ (2) и $C_{\text{H}}(\text{Cu}^{2+})$ (3)

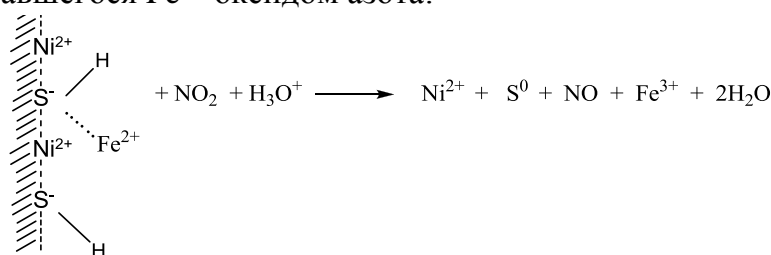
$1.6 \cdot \text{с}^{-1}$; $E_a=5.6 \pm 0.3$ кДж/моль. Наблюдается кинетический режим взаимодействия.

Поверхность отклика W в зависимости от T и C по модели (13) представлена на рис. 13. В области концентраций HNO_3 от 0.5 до 3 моль/дм³ наибольшая величина скорости ($2.025 \cdot 10^{-7}$ моль·дм⁻²·с⁻¹) достигается при $C = 3$ моль/дм³ и $T=323$ К.

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 можно представить следующим образом. Протонированная поверхность сульфида никеля адсорбирует ионы Fe^{3+} :



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



При $C_{\text{H}}(\text{Fe}^{3+}) = 0.004$ моль·эquiv/дм³, $0.5 \leq C(\text{HNO}_3) \leq 3$ моль/дм³, $323 \leq T \leq 293$ К и $1.6 \leq \omega \leq 10$ с⁻¹ уравнение скорости процесса растворения имеет вид:

$$W = 1.38 \cdot 10^{-6} \cdot C^{0.12} \cdot e^{\frac{-683}{T}} \cdot \omega^0. \quad (13)$$

Интенсивность перемешивания не влияет на скорость перехода никеля в раствор; порядок по кислоте близок к нулю; $K_{298} = 1.39 \cdot 10^{-7}$ моль^{0.9}·дм⁻

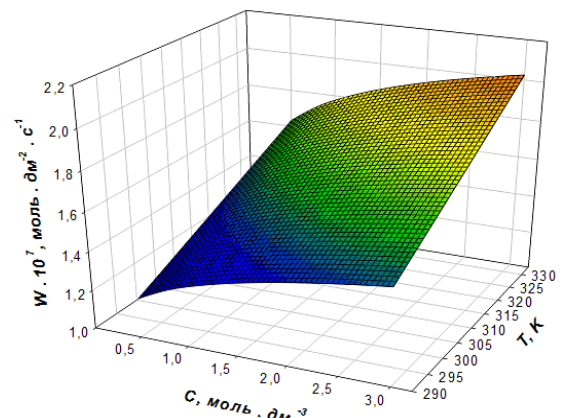


Рис. 13 – Зависимость скорости растворения NiS от $C(\text{HNO}_3)$ и T , при $C(\text{Fe}^{3+}) = 0.004$ моль·эquiv/дм³

(14)

(15)

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

Для получения кинетической модели процесса растворения сульфида никеля в присутствии катионов Cu^{2+} выбран диапазон влияющих факторов ($0.5 \leq C(\text{HNO}_3) \leq 3$ моль/дм³; $298 \leq T \leq 323$ К; $1.6 \leq \omega \leq 10.0$ с⁻¹). Концентрация ионов меди во всех опытах постоянна – 0.002 моль·экв/дм³. Она соответствует области нулевого порядка по Cu^{2+} (рис. 12). Уравнение скорости растворения имеет вид:

$$W = 3.98 \cdot 10^{-7} \cdot C^{0.22} \cdot e^{-\frac{437}{T}} \cdot \omega^0. \quad (16)$$

Интенсивность перемешивания не влияет на скорость процесса; порядок по кислоте близок к нулю; $K_{298} = 9.18 \cdot 10^{-8}$ моль^{0.8}·дм^{-1.3}·с⁻¹; $E_a = 3.6 \pm 0.3$ кДж/моль. Наблюдается кинетический режим взаимодействия.

Поверхность отклика W в зависимости от T и C по модели (16) представлена на рис. 14. В исследованной области в присутствии катионов Cu^{2+} наибольшая величина скорости ($1.36 \cdot 10^{-7}$ моль·дм⁻²·с⁻¹) достигается при $C(\text{HNO}_3) = 3$ моль/дм³ и $T = 323$ К.

Увеличение скорости растворения сульфида никеля связано с каталитическим влиянием катионов Cu^{2+} . Предполагаемый механизм взаимодействия сульфида никеля (II) с растворами азотной кислоты в присутствии катионов Cu^{2+} описывается аналогично выше рассмотренным для Fe^{3+} . Предположенные схемы механизма растворения миллерита в азотной кислоте в присутствии ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} объясняют наблюдаемые кинетические зависимости.

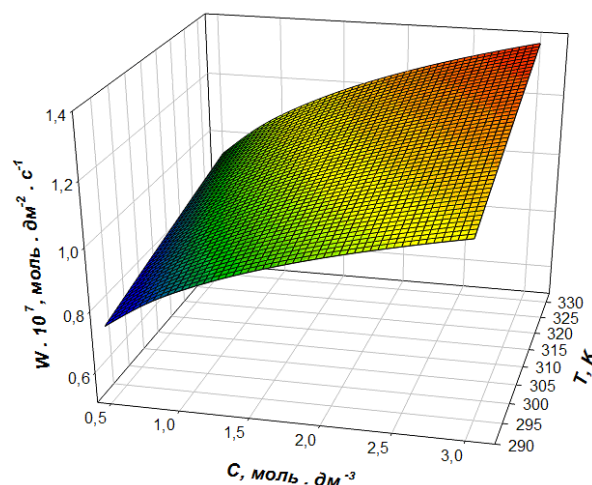


Рис. 14 – Зависимость скорости растворения NiS от $C(\text{HNO}_3)$ и T , при $C(\text{Cu}^{2+}) = 0.002$ моль·экв/дм³

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

2. Растворение NiS в растворах серной кислоты при её концентрации от 0.005 до 5.0 моль·эquiv/дм³ протекает в кинетическом режиме по гидролитическому механизму. Наиболее вероятной лимитирующей стадией процесса является адсорбция H₃O⁺ на гидратированной и протонированной поверхности сульфида.

3. В растворах пероксида водорода сульфид никеля (II) 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 (H₃O₂⁺) 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/дм³. 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 - NO₂) на гидратированной и протонированной поверхности сульфида.

5. Добавление в раствор азотной кислоты ионов Fe³⁺ или Cu²⁺ приводит к ускорению перехода никеля с поверхности сульфида в раствор. Эти ионы являются катализаторами изученного процесса. Увеличение концентрации ионов меди и железа сверх 0.004 моль·эquiv/дм³ не приводит к дальнейшему ускорению процесса растворения NiS, вероятно, вследствие адсорбционного насыщения поверхности сульфида катализирующими ионами.

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

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах рекомендованных ВАК РФ

1. Пичугина А.И. Кинетика растворения сульфида никеля (II) в растворах пероксида водорода/ А.И. Пичугина, В.И. Луцик// Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». – 2012. – №14. – С. 173-179. – ISSN: 1995-0152.

2. Пичугина А.И. Кинетика гидrolитического и окислительного растворения сульфида никеля (II) в кислой среде/ А.И. Пичугина, В.И. Луцик, Н.А. Епифанова// Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». – 2014. – №2. – С. 82-88. – ISSN: 1995-0152.

3. Пичугина А.И. Модели процессов растворения NiS в водных растворах серной кислоты/ А.И. Пичугина, В.И. Луцик, М.А. Чаткина// Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». – 2015. – №2. – С. 61-67. – ISSN: 1995-0152.

4. Пичугина А.И. Исследование кинетики растворения миллерита в условиях равнодоступной поверхности/ А.И. Пичугина, В.И. Луцик// Научно-технический вестник Поволжья. – 2015. - №6. – С. 55-57. – ISSN: 2079-5920

Основные работы, опубликованные в центральной печати, материалах общероссийских и международных конференций.

5. Пичугина А.И. Скорость взаимодействия сульфида никеля (II) с азотной кислотой/ А.И. Пичугина, В.И. Луцик// Вестник Тверского государственного технического университета. – 2012. – № 20. – С. 130-133. – ISSN: 2224-6363.

6. Пичугина А.И. Механизм окислительного растворения миллерита в растворах пероксида водорода/ А.И. Пичугина, В.И. Луцик// Национальная ассоциация ученых (НАУ). – 2014. – №3. – Ч.2. – С. 135-138. – ISSN: 3385-8879.

7. Пичугина А.И. Поведение NiS в водных растворах серной кислоты/ А.И. Пичугина, В.И. Луцик, М.А. Чаткина, Ю.В. Чурсанов// Теоретические и прикладные аспекты научных исследований молодых ученых Тверского государственного технического университета: сборник научных трудов / под общ. ред. С.В. Рассадина. Тверь: Тверской государственный технический университет, 2015. С.160-163. - ISBN: 978-5-7995-0805-0.

8. Лебедева А.И. Кинетика растворения сульфида никеля (II) в растворах азотной кислоты / А.И. Лебедева, В.И. Луцик // Сборник докладов Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» в рамках Международного года химии, г. Донецк, 16-18 мая. – 2011 г. – С. 80-81.

9. Пичугина А.И. Кинетика растворения сульфида никеля (II) в кислотах// Тезисы докладов Областной научно-технической конференции молодых учёных. XIX Региональные Каргинские чтения «Физика, химия и новые технологии», г. Тверь, 29-30 марта. – 2012 г. – С. 68.

10. Пичугина А.И. Разработка новой технологии гидрометаллургического извлечения никеля из руд, концентратов и отходов различных производств// Сборник докладов участников конференции конкурсного отбора по программе «У.М.Н.И.К.». Итоговая научно-техническая конференция «Молодежь и инновации тверской области», г. Тверь, 16-17 ноября. – 2012 г. – С. 53-55.

11. А.И. Пичугина. Кинетические характеристики растворения сульфида никеля (II) в серной кислоте// Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции молодых учёных. XX юбилейные Региональные Каргинские чтения с международным участием «Физика, химия и новые технологии», г. Тверь, 28-30 марта. – 2013 г. – С. 71.

12. А.И. Пичугина. Гидрохимическое окисление сульфида никеля (II) азотной кислотой// Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции молодых учёных. XXI Региональные Каргинские чтения с международным участием «Физика, химия и новые технологии», г. Тверь, 27-29 марта. – 2014 г. – С. 77.

13. А.И. Пичугина. Влияние гидратации поверхности сульфида никеля (II) на скорость его кислотного растворения// Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции молодых учёных. XXI Региональные Каргинские чтения с международным участием «Физика, химия и новые технологии», г. Тверь, 27-29 марта. – 2014 г. – С. 25.

14. А.И. Пичугина. Разработка новой технологии гидрометаллургического извлечения никеля из руд, концентратов и отходов различных производств// Сборник докладов победителей I этапа конкурсного отбора по программе «У.М.Н.И.К.». Итоговая научно-техническая конференция «Молодежь и инновации тверской области», г. Тверь, 23-25 апреля – 2014 г. – С. 152-154.

15. Пичугина А.И. Оценка каталитического влияния ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} на растворение миллерита в азотной кислоте/ М.А. Чаткина, Е.С. Большаков, А.И.

Пичугина// Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции молодых учёных. XXII Региональные Каргинские чтения с международным участием «Физика, химия и новые технологии», г. Тверь, 26-28 марта. – 2015 г. – С. 131.

16. Пичугина А.И. Влияние катионов Cu^{2+} и Fe^{3+} на скорость растворения миллерита в азотной кислоте/ А.И. Пичугина, В.И. Луцки, М.А. Чаткина, Е.С. Большаков// Сборник докладов Пятой Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», г. Великий Новгород, 25-29 мая. – 2015 г. – С. 167-168.