

УДК 543.054:543.621:544.351  
DOI 10.26456/vtchem2020.3.7

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ХИЗЛЕВУДИТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

А.И. Пичугина<sup>1</sup>, И.Г. Кротова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Тверской государственный технический университет, г. Тверь

<sup>2</sup> Научный инженерно-технический центр (ООО «НИТцентр»)

В работе представлены результаты математического моделирования окислительного растворения хизлевудита в растворах азотной кислоты в условиях равнодоступной поверхности вращающегося диска с применением метода полного факторного эксперимента. Получены и проанализированы зависимости скорости процесса гидрохимического окисления сульфида никеля ( $W$ , моль/см<sup>2</sup>с) от продолжительности взаимодействия ( $\tau$ , с), влияния концентрации азотной кислоты ( $C_n$ , моль/дм<sup>3</sup>), частоты вращения диска ( $\omega$ , с<sup>-1</sup>) и температуры ( $T$ , °К). Определены основные кинетические параметры: константа скорости и эффективная энергия активации процесса. Установлены режимы взаимодействия хизлевудита с азотной кислотой, выявлены вероятные лимитирующие стадии взаимодействия.

**Ключевые слова:** хизлевудит, сульфид никеля, кинетика растворения, кинетическая модель, энергия активации, константа скорости.

Для развития современных гидрометаллургических технологий извлечения цветных металлов из природных руд необходимо определение основных кинетических характеристик выщелачивания и изучение механизмов их взаимодействия с растворами кислот. Математическое моделирование процессов гидрохимического окисления никельсодержащих сульфидных руд в кислых средах позволяет оценить скорость растворения минерала при одновременном изменении различных факторов.

### *1. Методы исследования растворения хизлевудита*

#### *1.1 Синтез хизлевудита и приготовление компактных образцов*

В качестве объекта исследования выбран синтезированный Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, структура и состав которого по данным рентгенофазового анализа (РФА) соответствовал природному минералу – хизлевудиту.

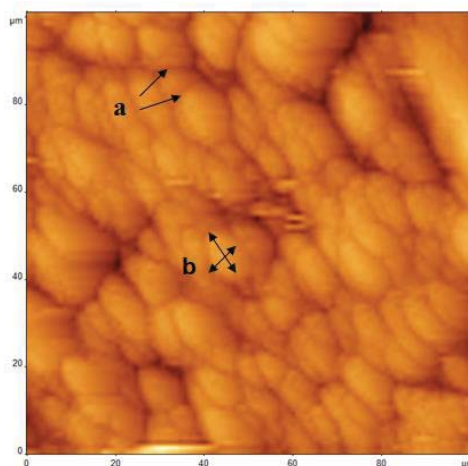
Образование сульфида никеля получено взаимодействием порошкообразного никеля и элементарной серы, взятой в 5-кратном избытке по сравнению со стехиометрическим количеством, при

продолжительном воздействии температуры порядка 800 °С, в отсутствии кислорода воздуха, согласно уравнению:



Для обеспечения точных результатов, полученных методом вращающегося диска, образец должен иметь высокую механическую прочность, низкую пористость и достаточную площадь поверхности контакта с реагентом. Поэтому диски синтезированного хизлевудита готовили путем прессования, измельченных гранул с применением органического вяжущего материала (рис. 1а) [1].

Результаты сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) показали средний размер зерен равный 12х7 μm (рис. 1b).



Р и с . 1 . Сканирующая зондовая микроскопия рабочей поверхности синтезированного хизлевудита 100х100 μm

### 1.2 Метод вращающегося диска при исследовании кинетики растворения $Ni_3S_2$

Удельные скорости растворения для хизлевудита в растворах различной концентрации  $HNO_3$  получены с применением метода вращающегося диска [1] на 4-секционной установке, позволяющей варьировать частоту вращения диска и поддерживать температуру в реакционном сосуде с точностью 0,5 К.

### 1.3 Количественное определение никеля в растворе

С целью подбора наиболее эффективного способа обнаружения переходящего  $Ni^{2+}$  в раствор, проведена обработка результатов при определении металла фотометрическим методом и методом инверсионной вольтамперометрии.

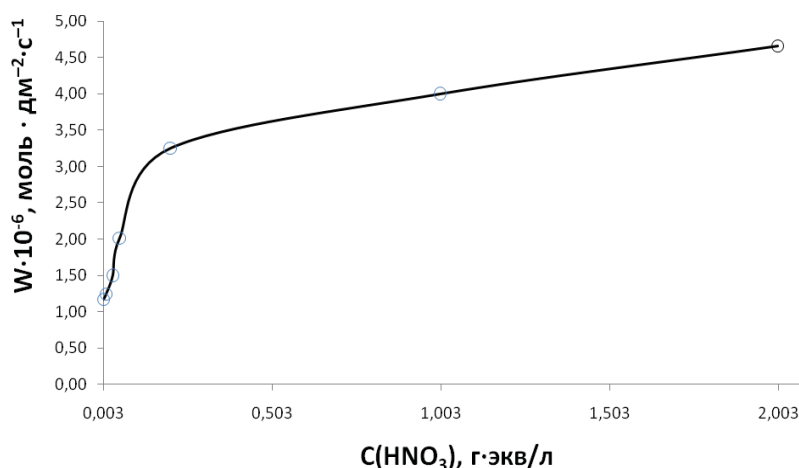
Для исследования кинетики растворения хизлевудита в азотной кислоте и дальнейшего моделирования этих процессов, выбран фотометрический метод на КФК-3 с применением диметилглиоксима в качестве комплексообразователя [2].

## 2. Моделирование процессов окислительного растворения хизлевудита

### 2.1 Влияние концентрации кислоты на скорость растворения

Линейная зависимость количества перешедшего никеля в раствор от времени протекания гидрохимического окисления хизлевудита азотной кислотой показывает на взаимодействие в кинетическом режиме [3].

Удельные скорости гидрохимического окисления хизлевудита получены в диапазоне концентраций азотной кислоты от 0,003 до 2 г·экв/л при температуре  $T = 293\text{ K}$ , частотой вращения диска  $\omega = 10\text{ с}^{-1}$  и продолжительностью опыта  $\tau = 6000\text{ с}$ . (рис.2). Наблюдаются две характерные области взаимодействия: область резкого увеличения скорости растворения хизлевудита при  $C(\text{HNO}_3) < 0,2\text{ г·экв/л}$ , где удельная скорость увеличилась в 2,8 раз; и область незначительного увеличения при  $C(\text{HNO}_3) > 0,2\text{ г·экв/л}$ , где удельная скорость увеличилась в 1,4 раза.



Р и с . 2 . Изменение удельной скорости гидрохимического окисления хизлевудита от концентрации азотной кислоты

### 2.2 Построение математической модели процессов растворения хизлевудита в азотной кислоте

Величина скорости растворения ( $W$ , моль/см<sup>2</sup>с) находится в степенной или экспоненциальной зависимости от влияющих факторов:

продолжительности взаимодействия ( $\tau$ , с), концентрации  $\text{HNO}_3$  ( $C_n$ , моль/дм<sup>3</sup>), частоты вращения диска ( $\omega$ , с<sup>-1</sup>) и температуры ( $T$ , °K) [1]:

$$W = k \cdot C^n \cdot \omega^m \cdot \tau^p \cdot \exp(-E_{\text{акт}} / RT). \quad (2)$$

После логарифмирования уравнения (2) зависимость принимает линейную форму вида:

$$\ln Q = \ln k + n \cdot \ln C + m \cdot \ln \omega + p \cdot \ln \tau + q/T, \quad (3)$$

где  $q = -E_{\text{акт}} / R$ .

Для упрощения задачи построения модели в качестве влияющих факторов  $\ln(C)$ ,  $\ln(\omega)$  и  $1/T$ , а в качестве функции отклика принято  $y = \ln(W)$ .

Замена переменных:  $y = \ln W$ ;  $X_1 = \ln C$ ;  $X_2 = 1/T$ ;  $X_3 = \ln \omega$  и переход к безразмерным значениям влияющих факторов  $x_i$  по формуле:

$$x_i = (X_i - \bar{X}_i) / \Delta X_i, \quad (4)$$

в результате полного факторного эксперимента  $2^3$  получается полиномиальная модель вида:

$$y = b_0 + \sum_i b_i x_i + \sum_{i \neq j} b_{ij} x_i x_j, \quad (5)$$

где  $b_0$ ,  $b_i$ ,  $b_{ij}$  – коэффициенты соответственно равны:

$$b_0 = \sum_{u=1}^N x_0 y_u / N = \bar{y}; \quad b_i = \sum_{u=1}^N x_{iu} y_u / \sum_{u=1}^N x_{iu}^2; \quad b_{ij} = \sum_{u=1}^N x_{iu} x_{ju} y_u / N, \quad (6)$$

где  $x_{iu}$  и  $x_{ju}$  – единичные векторы – кодированные значения  $i$ -го и  $j$ -го факторов в  $u$ -м опыте;  $y_u$  – значение функции отклика в том же опыте;  $x_i$ ,  $x_j$  – значения факторов равны:

$$x_i = (X_i - \bar{X}_i) / \Delta X_i, \quad (7)$$

где  $X_i$  – натуральное значение  $i$ -го фактора (в единицах измерения физической величины);  $\bar{X}_i$  – среднее значение фактора:

$$\bar{X}_i = (X_{i(-)} + X_{i(+)} ) / 2, \quad (8)$$

где индексы  $(-)$  и  $(+)$  – это натуральные значения фактора на нижнем и верхнем уровне; величина  $\Delta X$  – интервал варьирования.

Матрица планирования полного факторного эксперимента  $2^3$  в области концентраций  $\text{HNO}_3$  от 0.003 до 0.03 г·экв/л, при температуре от 293 до 323 К, частоте вращения диска равной 1.6 и 10 с<sup>-1</sup> представлены в таблице 2.

Таблица 2

Матрица планирования ПФЭ, а также результаты эксперимента и расчётные значения функции отклика по принятой полиномиальной модели

и	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>и</sub> (практ)	Y' (мод)
1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-5,7106	-5,7531
2	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-5,7652	-5,7531
3	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-5,9325	-5,9377
4	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-5,9731	-5,9377
5	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-5,6571	-5,6430
6	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-5,6591	-5,6430
7	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-5,8231	-5,8276
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-5,8016	-5,8276

Величина дисперсии воспроизводимости эксперимента найдена из опытов в центре плана при  $n=4$   $S^2_{воспр}=3,68 \cdot 10^{-4}$ .

При этой дисперсии доверительный интервал для коэффициентов полиномиальной модели равен  $|b_{i(ij)}| \geq 0,045634$ . Значения коэффициентов регрессии, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Расчётные значения коэффициентов полинома модели

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>
-5,7903	0,0551	-0,0923	0,0094	0,0152	-0,0143	-0,0047	-0,0012

Из данных таблицы 3 следует, что уровень фона ошибок превышают только три первых коэффициента b<sub>0</sub>, b<sub>1</sub> и b<sub>2</sub>.

При значимых коэффициентах регрессии полиномиальная модель имеет вид:

$$y = -5.7904 - 0.055 \cdot x_1 - 0.0923 \cdot x_2 \quad (9)$$

где  $y = LgW$  ( $W$ , моль  $\cdot$  см<sup>-2</sup>);  $x_1 = \frac{\lg C + 2.0228}{1}$ ;  $x_2 = \frac{\frac{1}{T} - 0.003254}{0.000317}$ .

После замены переменных соответствующими натуральным значениями, потенцированием и дифференцированием по времени из полинома получено уравнение скорости процесса гидрохимического

окисления хизлевудита, справедливое в выбранном диапазоне значений величин влияющих факторов:

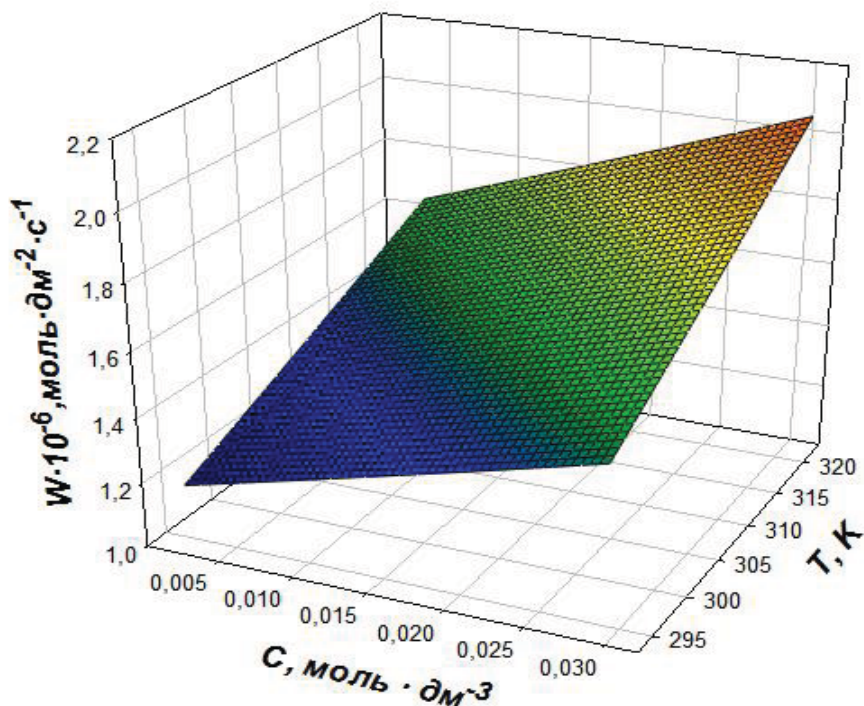
$$W = 1.85 \cdot 10^{-3} \cdot C^{0.06} \cdot e^{-670,445/T} \cdot \omega^0 \cdot \tau^0, \quad (10)$$

Проведена проверка гипотезы об адекватности модели по критерию Фишера.

Расчетное значение критерия Фишера  $F_{\text{расч}}=0.88896$  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  $S^2_{\text{ад}}$  составляет 0.000731.

Полиномиальная модель (10) признана адекватно представляющей изучаемый процесс.

Поверхность отклика скорости окислительного растворения в зависимости от температуры и концентрации реагента по полученной модели представлена на рисунке 3. Согласно которому, увеличение  $C_{\text{H}}(\text{HNO}_3)$  и  $T$  °K приводит к монотонному росту скорости. При этом максимальная скорость растворения в азотной кислоте в избранной области значений  $C$  и  $T$  равна  $W_{\text{max}} = 2.04 \cdot 10^{-6}$  моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>.



Р и с . 3 . Зависимость скорости гидрохимического окисления хизлевудита от концентрации азотной кислоты и температуры

Константу скорости растворения ( $K_T$ ) рассчитывали 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  $K = 1.95 \cdot 10^{-4}$  моль·дм<sup>-1.9</sup>·с<sup>-1</sup>.

Эмпирическое значение энергии активации ( $E_{\text{акт}}$ ) рассчитывали из температурной зависимости константы скорости процесса  $E_{\text{акт}} = 5.6 \pm 0.6$  кДж/моль. Механизм процесса растворения хизлевудита в азотной кислоте является окислительным в условиях адсорбционного насыщения. Вероятной лимитирующей стадией является адсорбция  $\text{NO}_2$  в результате разложения  $\text{HNO}_3$ .

### Список литературы

1. Луцик В.И., Соболев А.Е. Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов. – Тверь: Изд-во ТвГТУ, 2009. – 140 с.
2. Пичугина А.И., Кротова И.Г. Аналитическое определение никеля при исследовании кинетики окислительного растворения хизлевудита // Вестник Тверского государственного технического университета. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2019. № 2 (2). С. 83-90.
3. И.Г. Кротова, А.И. Пичугина. Кинетика окислительного растворения хизлевудита и миллерита в кислых средах // Сборник трудов девятой международной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 20-24 мая 2019 года). Тверь: ТвГУ, 2019.

### Об авторах:

ПИЧУГИНА Анна Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры Химии и технологии полимеров ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», [idpo-chem-pichugina@bk.ru](mailto:idpo-chem-pichugina@bk.ru)

КРИТОВА Ирина Геннадьевна – инженер испытательной лаборатории Научного инженерно-технического центра (ООО «НИТцентр»), г. Тверь, Университетский пер. д. 2а, [lazuriny.vi@mail.ru](mailto:lazuriny.vi@mail.ru)

## MODELING OF HYDROCHEMICAL OXIDATION OF HEAZLEWOODITE WITH NITRIC ACID

A.I. Pichugina<sup>1</sup>, I.G. Kritova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tver State Technical University

<sup>2</sup> Scientific engineering and technical center (LLC «NITcenter»)

The paper presents the results of mathematical modeling of the oxidative dissolution of heazlewoodite in solutions of nitric acid using the rotating disk method and the factor experimental design. The dependences of specific speed of dissolution of sulfide of nickel Nickel sulfide ( $W$ , mol/cm<sup>2</sup>c) on the duration of interaction ( $\tau$ , s), the influence of nitric acid concentration ( $C_n$ , mol/dm<sup>3</sup>), frequencies of rotation disk ( $\omega$ , s<sup>-1</sup>) and temperatures ( $T$ , °K) were obtained and analyzed. The main kinetic parameters are determined: the rate constant and the activation energy of the process. Established modes of interaction heazlewoodite with nitric acid, identified probable limiting stage of the interaction.

**Ключевые слова:** heazlewoodite, *nickel sulfides*, *dissolution rate*, *kinetic model*, *activation energy*, *specific reaction rate*.