

УДК 543.054:543.621:544.351
DOI 10.26456/vtchem2020.4.9

МЕХАНИЗМЫ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ХИЗЛЕВУДИТА В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

А.И. Пичугина, Д.Д. Гончар

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

В работе представлена математическая модель гидрохимического окисления хизлевудита в разбавленных растворах азотной кислоты. Дана физико-химическая интерпретация основных кинетических характеристик процесса растворения: константа скорости и эффективная энергия активации. Установлены режимы взаимодействия хизлевудита с азотной кислотой, выявлены вероятные лимитирующие стадии. По наблюдаемым кинетическим закономерностям при моделировании процесса, предложен механизм гидрохимического окисления хизлевудита.

Ключевые слова: хизлевудит, сульфид никеля, гидрохимическое окисление, математическая модель, энергия активации, константа скорости, лимитирующая стадия.

Для создания новых экономически выгодных и экологически безопасных современных гидрометаллургических технологий выщелачивания никельсодержащих руд необходимо всестороннее изучение кинетики взаимодействия сульфидов никеля с различными реагентами.

Математическое моделирование процессов растворения и получение основных кинетических характеристик позволяют установить режимы взаимодействия хизлевудита с разбавленными растворами азотной кислоты и выявить вероятные лимитирующие стадии.

1. Методы исследования гидрохимического окисления

Объектом исследования механизмов гидрохимического окисления выбран синтезированный хизлевудит. По данным рентгенофазового анализа Ni_3S_2 , полученный высокотемпературным синтезом, соответствовал природному минералу [1].

Для получения удельных скоростей взаимодействия металла в разбавленных растворах азотной кислоты использован метод вращающегося диска с возможностью поддерживать температуру процесса растворения и варьировать частоту вращения диска.

При оценке количества переходящего в раствор никеля выбран метод инверсионной вольтамперометрии металлов (ИВМ). Суть

которого, заключается в электролитическом растворении металла, предварительно осажденного на индифферентном электроде. Осаждение обычно проводят из перемешиваемого раствора или на вращающемся электроде при потенциале, соответствующем предельному току диффузии разряжающихся ионов.

Катодные полярограммы никеля получены при восстановлении комплексных ионов металла на графитовом электроде. Процесс растворения сопровождается образованием аква-ионов в наиболее положительной области потенциалов и их разряд маскируется током восстановления ионов водорода [2].

В качестве электролита использован раствор 1 М KNO_3 и 0,001 М HNO_3 , потенциал максимума анодного тока близок к -0,1 в. Максимальный ток окисления никеля в 0,1 М растворе роданида натрия наблюдается при потенциале -0,4 в, в растворе 0,1 М NH_4OH и 0,1 М NH_4Cl , при потенциале - 0,5 в.

2. Моделирование процессов окислительного растворения хизлевудита

Процесс гидрохимического окисления сульфида никеля протекает в кинетическом режиме, на это указывает линейная зависимость количества перешедшего металла в раствор от времени протекания процесса в азотной кислоте (рис. 2).

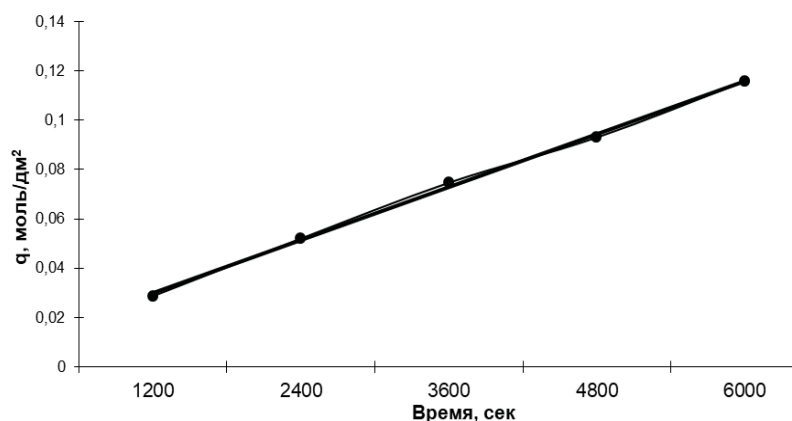


Рис. 1. Количество перешедшего в раствор никеля за единицу времени с единицы площади поверхности диска

Величина скорости растворения (W , моль/см²с) находится в степенной или экспоненциальной зависимости от влияющих факторов: продолжительности взаимодействия (τ , с), концентрации HNO_3 (C_n , моль/дм³), частоты вращения диска (ω , с⁻¹) и температуры (T , °K) [3]:

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

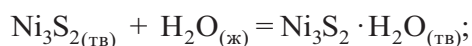
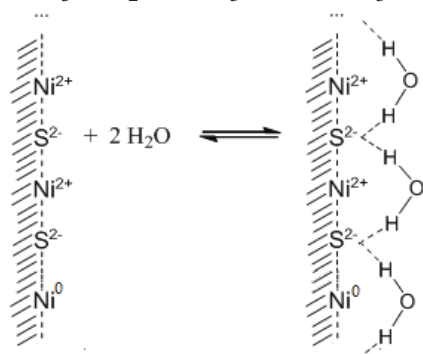
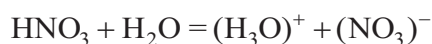
Полиномиальная модель признана адекватно представляющей изучаемый процесс в области малых концентраций HNO_3 от 0.003 до 0.03 г·экв/л. Увеличение C_n и T °K приводит к монотонному росту W , моль/см²·с. Максимальная скорость гидрохимического окисления хизлевудита в азотной кислоте равна $W_{\max} = 2.04 \cdot 10^{-6}$ моль·дм⁻²·с⁻¹.

Константа скорости окисления (K_T) принимает значение $1.95 \cdot 10^{-4}$ моль·дм^{-1.9}·с⁻¹. Эмпирическое значение энергии активации ($E_{\text{акт}}$) рассчитывали из температурной зависимости константы скорости процесса $E_{\text{акт}} = 5.6 \pm 0.6$ кДж/моль.

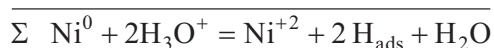
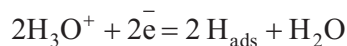
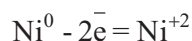
3. Механизмы гидрохимического окисления хизлевудита в азотной кислоте

Ранее в работах [4] было показано, что необходимой стадией предшествующей взаимодействию сульфидов никеля с кислотами является стадия гидратации поверхности, т.к. при переходе никеля в спиртовой и водный растворы азотной кислоты наблюдается снижение скорости растворения в условиях недостатка воды.

В связи с этим первым и необходимым этапом растворения хизлевудита для низких значений концентраций является гидратация его поверхности по схеме:



Ввиду специфичности структуры хизлевудита с разными степенями окисления никеля в нем $[\text{Ni}^0 \ 2(\text{Ni}^{2+}\text{S})]$ обязательным этапом растворения является переход гидратированного хизлевудита в миллерит по электрохимическому механизму. Этот переход по типу водородной деполяризации входящий в его состав Ni^0 в кислой среде по уравнению:

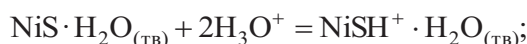
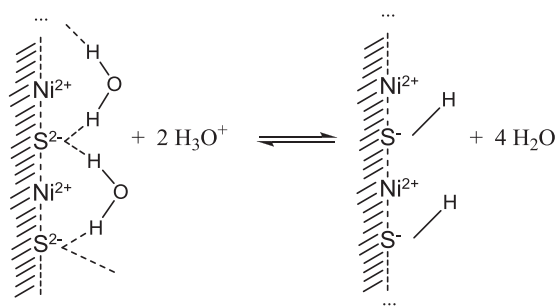


Экспериментально доказано, что переход в миллерит не влияет на скорость растворения, и, следовательно, не является лимитирующей стадией процесса [5].

Рассмотренный механизм окисления идет одновременно с процессом протонизации гидратированной поверхности сульфида, при котором окисленный никель Ni^{2+} переходит в сульфидную форму NiS с вытеснением одного катиона никеля из кристаллической решетки в раствор:

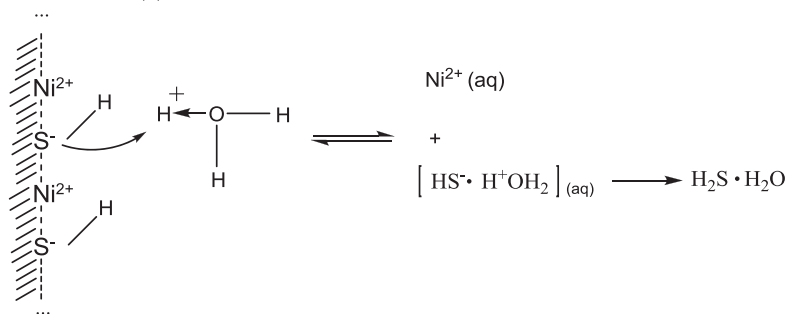


Дальнейший процесс растворения Ni_3S_2 в разбавленной азотной кислоте сводится к взаимодействию гидратированной поверхности миллерита с ионами гидроксония - процесс протонирования гидратированной поверхности:



Последующая стадия предполагает гидролитическое взаимодействие протонированной поверхности NiS ионами гидроксония, с образованием неустойчивых форм $[\text{HS}^- \cdot \text{H}^+\text{OH}_2]_{(\text{aq})}$, и дальнейшим переходом в раствор в виде $(\text{H}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O})$.

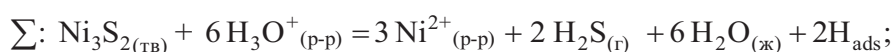
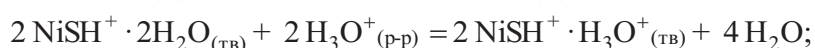
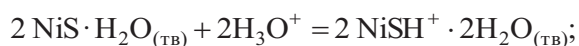
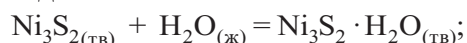
Стадия гидролитического разложения продуктов гидратации поверхности имеет вид:



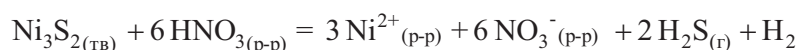
На один ион H_3O^+ приходится один катион никеля, извлеченный из кристаллической решетки. Поскольку порядок по кислоте при ее

концентрации ниже 0.03 моль/дм³ близок к нулю, лимитирующей стадией является взаимодействие ионов H_3O^+ с протонированной поверхностью сульфида. Это взаимодействие включает стадию адсорбции H_3O^+ и протекает в условиях адсорбционного насыщения, что не противоречит низким значениям энергии активации.

Обсуждаемый по стадийный механизм растворения хизлевудита в разбавленной азотной кислоте с учетом стехиометрии сульфида имеет вид:

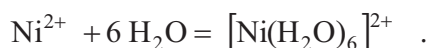


Суммарный процесс с учетом $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$:



Для него рассчитанное значение изменения энергии Гиббса равно $\Delta G^{\circ}_{298, \text{Г}} = -264$ кДж. Отрицательное значение изменения энергии Гиббса свидетельствует о термодинамической возможности протекания её при $T = 298\text{K}$ по предложенному механизму взаимодействия.

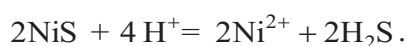
Рассмотренные выше уравнения показаны в упрощенном варианте, в реальности, никель переходит в раствор в виде гексааквакомплекса:



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



Общий вид гидролитического растворения хизлевудита в кислых средах с учетом двух стадийности процесса, перехода хизлевудита в миллерит с последующим его растворением имеет вид:



Предложенный механизм взаимодействия хизлевудита с разбавленными растворами азотной кислоты не противоречит наблюдаемым кинетическим закономерностям, полученными при моделировании гидролитического растворения сульфида никеля.

Список литературы

1. Пичугина А.И., Луцик В.И., Большаков Е.С., Чурсанов Ю.В.. Высокотемпературный синтез хизлевудита // Сборник трудов девятой международной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 25-29 мая 2015 г.) – Великий Новгород, 2015.
2. Прохорова Г.В., Шпигун Л.К., Гармаш А.В., Иванов В.М. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия меди, никеля и кобальта // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия 2003. Т.44. №5. С. 313–317.
3. Кротова И.Г., Пичугина А.И.. 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.
4. Пичугина А.И., Луцик В.И.. Исследование механизма гидролитического растворения сульфида никеля в разбавленной серной кислоте // Бюллетень науки и практики. 2017. №12 (25). С. 84–89.
5. Jari Aramaa. Electrochemical dissolution of synthetic heazlewoodite (Ni_3S_2) // Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2011. №46. P. 51–64.

Об авторах:

ПИЧУГИНА Анна Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры Химии и технологии полимеров ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: ldpo-chem-pichugina@bk.ru

ГОНЧАР Дарья Дмитриевна – магистрант II года обучения (04.04.01 Химия, профиль: Аналитическая химия) ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: chem@tstu.tver.ru

MECHANISM OF HYDROCHEMICAL OXIDATION OF HEAZLEWOODITE IN NITRIC ACID

A.I. Pichugina, D.D. Gonchar

Tver State Technical University, Tver

The paper presents a mathematical model of the hydrochemical oxidation of heazlewoodite in dilute solutions of nitric acid. A physicochemical interpretation of the main kinetic characteristics of the dissolution process is given: the rate constant and the effective activation energy. The modes of interaction of heazlewoodite with nitric acid have been established, and probable limiting stages have been identified. According to the observed kinetic regularities in modeling the process, a mechanism for the hydrochemical oxidation of heazlewoodite has been proposed.

Ключевые слова: *heazlewoodite, nickel sulfides, hydrochemical oxidation, mathematical model, activation energy, specific reaction rate, limiting stages.*