

УДК 543.054:543.621:544.351
DOI 10.26456/vtchem2021.3.9

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ СЕРНОКИСЛОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НИКЕЛЯ

А.И. Пичугина, Д.Д. Гончар

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

В работе представлены результаты исследования кинетики сернокислого выщелачивания никеля из его сульфидов. В качестве модельных образцов выбраны синтезированные сульфиды никеля по составу и строению идентичные природным минералам: миллериту и хизлевудиту. Получены зависимости влияния скорости извлечения металла от концентрации серной кислоты, температуры, частоты вращения диска и продолжительности взаимодействия. Рассчитаны полиномиальные модели изучаемого процесса, преобразованные в уравнения скорости. Вычислены константы скорости и эмпирические значения энергии активации.

Ключевые слова: хизлевудит, миллерит, полиномиальная модель, константа скорости, энергия активации.

В настоящее время никелевые заводы перерабатывают в основном два типа руд, резко различающихся по химическому составу и свойствам: окисленные никелевые и сульфидные медно-никелевые.

Окисленные (силикатные) никелевые руды являются рудами вторичного происхождения и состоят из простых и сложных гидратированных силикатов магния и железа и алюмосиликатов, содержащих никель от десятых долей до 1,5-3% (гарниерит $(\text{Ni,Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, непуит $3(\text{Ni,Mg})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и нонтронит $n\text{NiO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

В сульфидных рудах никель присутствует главным образом в виде пентландита $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ с содержанием никеля от 10 до 40%. Значительно реже встречается миллерит NiS , хизлевудит Ni_3S_2 и полидимит Ni_3S_4 .

Основным спутником никеля в сульфидных рудах является медь, а так же обязательно присутствуют кобальт (до 3% от содержания никеля), металлы платиновой группы (платина, палладий, родий, рутений, осмий и иридий), золото, серебро, селен и теллур. Таким образом, сульфидные медно-никелевые руды являются полиметаллическим сырьем очень сложного химического состава.

Конечной задачей металлургии никеля, как и любого другого металлургического производства, является получение металла из

перерабатываемого сырья в свободном металлическом состоянии или в виде химического соединения.

В практических условиях эта задача разрешается с помощью специальных гидрометаллургических процессов, обеспечивающих отделение компонентов пустой породы от ценных составляющих сырья.

Для обеспечения высокотехнологичных и экономически выгодных гидротехнических процессов извлечения никеля из руд необходимо всестороннее изучение кинетики растворения в различных средах.

1. Методы исследования сернокислого выщелачивания никеля

1.1 Выбор и получение объектов исследования

Для исключения полиметаллического влияния на кинетику процессов сернокислого выщелачивания никеля, в качестве модельных образцов использовали синтезированные сульфиды никеля. NiS получен путем осаждения из раствора в токе азота, для исключения окислительных процессов синтеза. Ni₃S₂ получен методом высокотемпературной сульфидизацией порошкообразного никеля в запаянной под вакуумом кварцевой ампуле, для предотвращения образования оксидов.

По результатам рентгенофазового анализа полученных продуктов выбраны образцы, у которых структура и состав были наиболее близки к природным минералам миллерита и хизлевудиту.

1.2 Применение метода вращающегося диска при моделировании процессов извлечения никеля из миллерита и хизлевудита

Наиболее достоверные данные о кинетике процессов извлечения металлов получают методом вращающегося диска с условиями проведения полного факторного эксперимента. Этот метод позволяет определить скорость растворения по количеству переходящих в раствор ионов металла за единицу времени с 1 дм² геометрической поверхности диска.

В работе использована 4-секционная установка, позволяющая варьировать частоту вращения диска в пределах 1,6 – 25 с⁻¹, и поддерживать температуру в реакционном сосуде от 293 до 353 К с точностью 0.5 К.

С учетом требований предъявляемых к образцам при применении рассматриваемого метода (низкая пористость, механическая прочность, достаточная площадь плоской поверхности контакта с раствором) необходимо получение рабочих дисков из синтезированных сульфидов никеля.

Диски готовили путем прессования предварительно измельченных продуктов синтеза в таблетки с применением резольных

фенолформальдегидных смол и поливинилбутирала при удельном давлении 300 МПа. Для завершения процесса полимеризации связующего вещества образцы выдерживали при температуре 110 °С в течение одного часа.

Приготовленные образцы клеивали эпоксидным клеем в цилиндрическую оправку, шлифовали и полировали рабочую поверхность. На шлифованной рабочей поверхности диска прослойки полимерного вяжущего занимали пренебрежимо малую площадь и не искажали ход кинетической зависимости. По результатам сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) средний размер зерен составил 13х6 мкм.

1.3 Аналитическое определение никеля в сернокислом растворе

Для количественной оценки переходящего в раствор металла необходим высокоточный метод определения никеля с максимальной степенью воспроизводимости. Данным требованиям соответствуют полученные результаты фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Он основан на извлечении хлороформом внутрикомплексного соединения никеля с α -фурилдиоксимом с последующим измерением массовой концентрации металла при 390 – 430 нм.

2. Математическое моделирование процессов сернокислого выщелачивания хизлевудита и миллерита

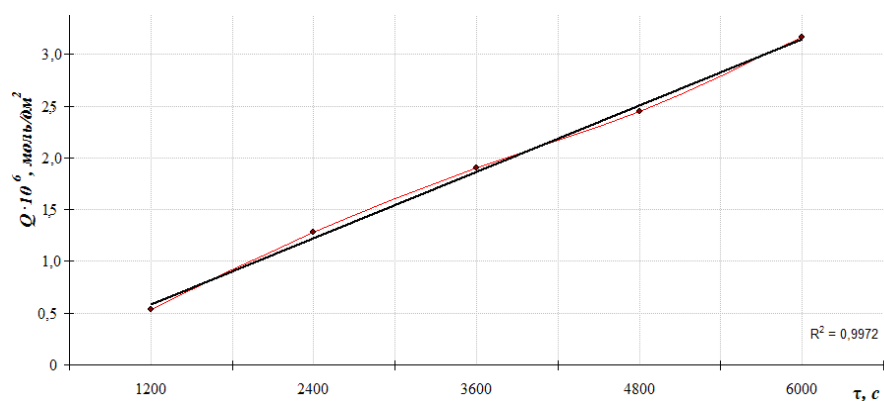
2.1 Влияние концентрации рабочего раствора на скорость извлечения металла

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 взаимодействия образцов миллерита и хизлевудита с серной кислотой. Во всех случаях наблюдается линейная кинетическая зависимость переходящего в раствор никеля (Q) от времени (τ) (рис.1). Длительное растворение не приводит к замедлению процесса, что говорит об отсутствии на поверхности сульфидов твердых продуктов взаимодействия.

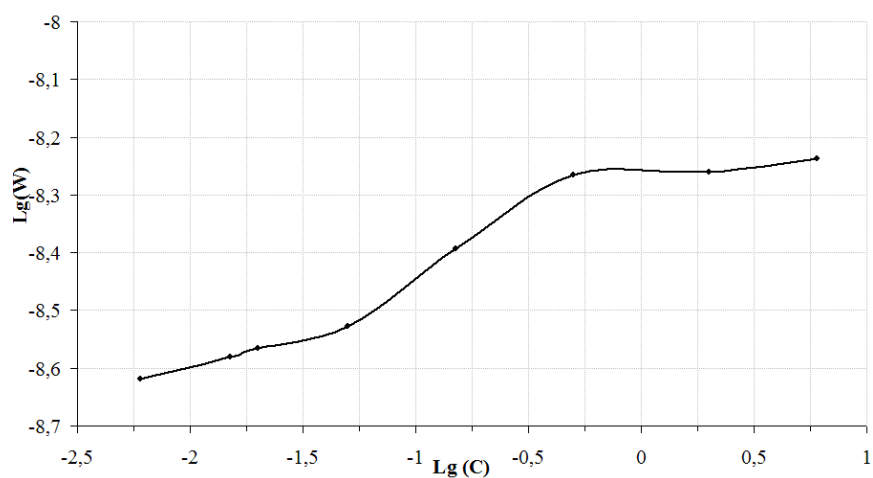
Изучена зависимость удельной скорости извлечения металла из миллерита (рис. 2 А) и хизлевудита (рис. 2 Б) от концентрации H_2SO_4 в широком диапазоне её значений.

Анализ логарифмических зависимостей позволил выбрать области значений влияющих факторов для построения математических моделей исследуемых процессов.

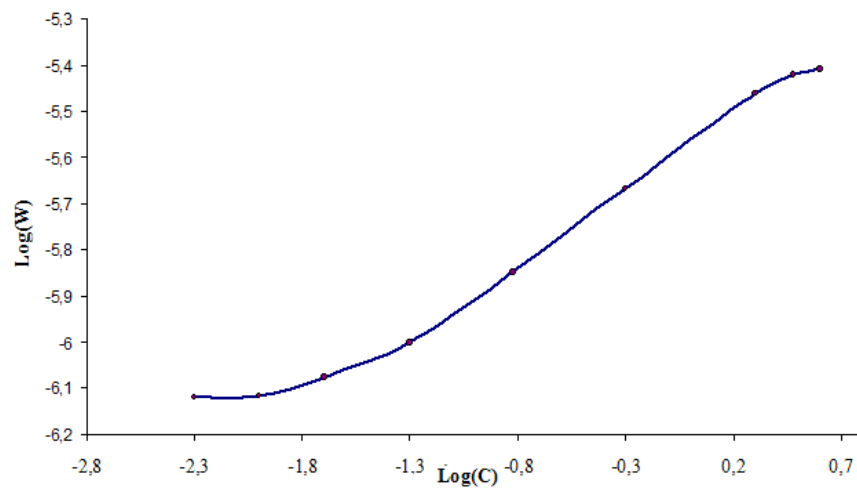


Р и с . 1 . Зависимость количества перешедшего в раствор Ni^{2+} от времени при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.01 \text{ н}$, $T = 298 \text{ К}$ и $\omega = 10 \text{ с}^{-1}$

А) NiS



Б) Ni₃S₂



Р и с . 2 . Логарифмическая зависимость удельной скорости растворения (W , моль·дм⁻²·с⁻¹) от концентрации H_2SO_4 (C , н) при $T = 298 \text{ К}$ и $\omega = 10 \text{ с}^{-1}$

2.2 Основные кинетические параметры и построение математических моделей

Исследовали зависимость удельной скорости растворения NiS (W) от следующих влияющих факторов: C , T и ω (выше показано, что τ 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 н в интервале температуры 293-323 К, при частоте вращения диска 1.6 и 10 с^{-1} в соответствии с планом полный факторный эксперимент (ПФЭ) 2^3 осуществлены опыты по определению величины W .

Переход к кодированным переменным получили полиномиальные модели:

- для миллерита $y = -8.34 - 0.05 \cdot x_1 - 0.27 \cdot x_2$;

- для хизлевудита $y = -5.68 + 0.2 \cdot x_1 - 0.04 \cdot x_2$, где

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

Проведена проверка гипотезы об адекватности моделей по критерию Фишера и признано, что полиномы адекватно представляет изучаемый процесс.

Переход от кодированных значений к натуральным переменным преобразует модели в уравнение скорости процесса растворения сульфида никеля в H_2SO_4 :

- для миллерита $W = 3.42 \cdot 10^{-6} \cdot C^{0.05} \cdot e^{-1972/T} \cdot \omega^0 \cdot \tau^0$;

- для хизлевудита $W = 9.2 \cdot 10^{-3} \cdot C^{0.2} \cdot e^{-1229/T} \omega^0 \cdot \tau^0$.

Порядок по кислоте близок к нулю, частота вращения диска не оказывает влияния на скорость процесса. Константу скорости растворения (K_{298}) рассчитывали из уравнения при условии: $C_{\text{H}} = 1$ моль·экв/дм³, $\omega = 1 \text{ с}^{-1}$ и $T = 298 \text{ К}$. Она равна для миллерита $4.58 \cdot 10^{-9}$ и $6.94 \cdot 10^{-4}$ моль·дм^{-1.9}·с⁻¹. Эмпирическое значение энергии активации (E_a) составляет 16.4 ± 0.8 для миллерита и 23.52 ± 0.8 кДж/моль для хизлевудита. Анализ основных кинетических параметров показывает, что процесс протекает в кинетическом режиме.

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. 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.

3. 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.

Об авторах:

ПИЧУГИНА Анна Игоревна - кандидат химических наук, доцент кафедры Химии и технологии полимеров Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: idpo-chem-pichugina@bk.ru

ГОНЧАР Дарья Дмитриевна – магистрант II года обучения (04.04.01 Химия, профиль: Аналитическая химия) Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, chem@tstu.tver.ru

KINETIC REGULARITIES OF NICKEL SULFURIC ACID LEACHING PROCESSES

A.I. Pichugina, D.D. Gonchar

Tver State Technical University, Tver

The paper presents the results of a study of the kinetics of sulfuric acid leaching of nickel from its sulfides. Synthesized nickel sulfides were selected as model samples, identical in composition and structure to natural minerals: millerite and heazlewudite. The dependences of the influence of the metal extraction rate on the concentration of sulfuric acid, temperature, disk rotation frequency and duration of interaction are obtained. The polynomial models of the process under study, transformed into velocity equations, are calculated. The rate constants and empirical values of the activation energy are calculated.

Keywords: *heazlewudite, millerite, polynomial model, specific reaction rate activation energy.*