Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. L, вып. 3, 1970 г.

КИНЕТИКА АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНОСУЛЬФИДА НИКЕЛЯ

М. В. Никитин, Л. В. Чугаев, И. Н. Масленицкий

В работах по автоклавному окислению сульфидов никеля в основном рассматривается поведение плавленного сульфида никеля, близкого по составу к хизлевудиту Ni_3S_2 [1, 2]. Лишь в немногих освещена кинетика растворения моносульфида никеля NiS [4, 5, 11], одного из основных компонентов различных промежуточных продуктов никелевого производства: анодных шламов, никелевого сульфидного концентрата, полученного осаждением сероводородом, промежуточной фазы автоклавного растворения никелевого концентрата флотации медно-никелевых файнштейнов [5, 6].

Кристаллический моносульфид никеля NiS получен нами [7] из кислых растворов сульфата никеля (концентрация серной кислоты 4 *г/л*, концентрация никеля 40 *г/л*) автоклавным осаждением сероводородом при 100° С и парциальном давлении сероводорода 12 *ати*. Осадок содержал 64,2% никеля и 35,4% серы, что соответствует формуле NiS. Рентгеновский анализ сульфида никеля показал четко кристаллическую структуру и наличие двух фаз: α NiS с параметрами решетки $a=9{,}59$; $c=3{,}145$ Å и β NiS соответственно $a=3{,}428$ и $c=5{,}34$ Å.

Опыты кинетики окисления ставили в титановом автоклаве системы Н. Е. Вишневского емкостью 1 *л*. Навеска материала 2 *г* при объеме раствора 0,6 *л*. После разогрева автоклава до заданной температуры подавали кислород, включали мешалку и фиксировали начало опыта. Точность температуры опыта ±1° и давления ±0,1 *ати*. Никель в растворе определяли фотоколориметрически.

Как видно из кривых растворения NiS в воде (рис. 1), скорость растворения постоянна, а существующий «индукцион-

ный» период тем меньше, чем выше температура. Это можно объяснить переходом в условиях повышенных температур метастабильной модификации β NiS в устойчивую α NiS с последующим ее растворением, о чем свидетельствует также известное различие растворимости модификаций сульфида NiS [8].

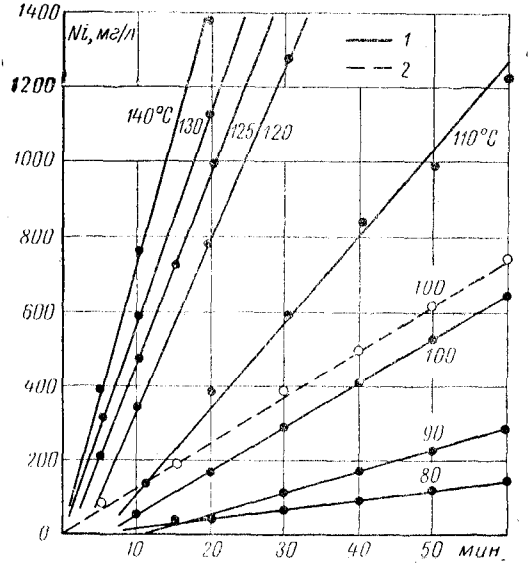


Рис. 1. Влияние температуры на процесс растворения моносульфида никеля в воде при давлении кислорода 5 *ати*: *1* — αNiS+βNiS; *2* — αNiS

Чтобы проверить это предположение, исходный сульфид, состоящий из двух фаз, в одном случае растворяли в воде при 130° С и парциальном давлении кислорода 5 *ати* в течение 10 *мин*, а в другом — при той же температуре обрабатывали водой в течение 5 *ч* в кварцевой ампуле, предварительно эвакуированной для исключения возможности окисления. В обоих случаях рентгеноструктурный анализ твердого остатка показал присутствие только α NiS. Контрольный опыт растворения в автоклаве при 100° С и давлении кислорода 5 *ати* сульфида никеля, полученного сплавлением стехиометрических количеств порошков никеля и серы в эвакуированной кварцевой ампуле и состоящего, по данным рентгеновского анализа, из одной фазы α NiS, доказал, что в этом случае «индукционный» период отсутствует (рис. 1).

Таким образом, все эти результаты однозначно свидетельствуют о том, что «индукционный» период автоклавного растворения сульфида никеля, осажденного сероводородом, заключается в топохимическом превращении β NiS в α NiS. По окончании этого процесса начинается интенсивное окисление сульфида.

Неизменность скорости растворения NiS во времени присуща не только этому сильфиду. Так, скорость автоклавного окисления дисперсного пирита остается постоянной вплоть до растворения примерно 80% исходного материала. Процесс растворения минерала протекает не равномерно по поверхности.

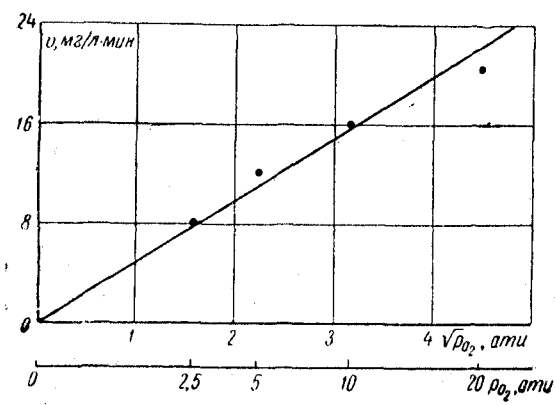


Рис. 2. Зависимость скорости растворения v моносульфида никеля от давления кислорода p_{O_2} в нейтральных растворах при 100° С

Он концентрируется на определенных участках, где и образуются раковины. Остальная поверхность остается почти неизменной [12]. Объясняется это явление тем, что частичка растворяющегося пирита представляет собой короткозамкнутый гальванический элемент, на анодных участках которого сульфид окисляется, а на катодных — восстанавливается кислород. По мере протекания процесса анодные участки углубляются с соответствующим увеличением поверхности. Поверхность катодных участков существенно не изменяется и, поскольку общая скорость растворения сульфида контролируется скоростью катодного процесса, кинетические кривые сохраняют

опытах было установлено, что при концентрации кислоты прямолинейный характер до растворения большей части сульфида [13]. Такая трактовка достаточно обоснована и вполне приложима к процессу окисления моносульфида никеля.

Скорость окисления моносульфида никеля в воде при 100° С, как показали опыты, пропорциональна парциальному давлению кислорода в степени 1/2 (рис. 2), т. е. в данных условиях адсорбция кислорода на поверхности сульфида лимитирует процесс растворения.

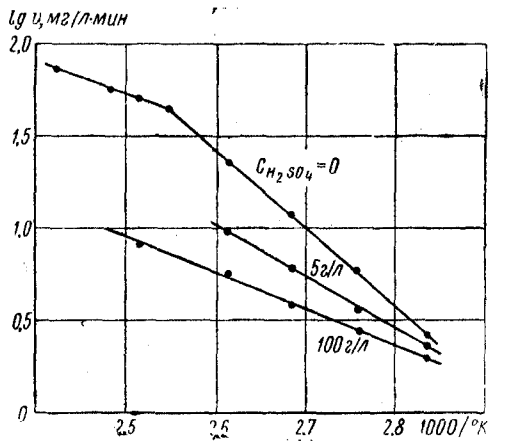


Рис. 3. График Аррениуса при давлении кислорода 5 *ати*

Зависимости скорости окисления моносульфида никеля в воде и в кислых растворах от температуры, которые хорошо описываются уравнением Аррениуса (рис. 3), показывают, что в отсутствие серной кислоты при 120° С наблюдается перелом прямой. При более высоких температурах кажущаяся энергия активации снижается с 21,2 до 7,6 *ккал/моль*, и лимитирующей стадией становится не электродная реакция, а диффузия кислорода к катодным участкам поверхности сульфида. Для растворов, содержащих 5 *г/л* H_2SO_4, кажущаяся энергия активации 12,6 *ккал моль*, а для растворов 100 *г/л* H_2SO_4, соответственно, 8,7 *ккал/моль*. Уменьшение энергии активации свидетельствует о том, что с повышением концентрации кислоты процесс окисления NiS постепенно сдвигается в диффузионную область. Подтвердило это и исследование зависимости скорости растворения моносульфида никеля в кислых растворах от парциального давления кислорода. В этих

100 *г/л* скорость растворения пропорциональна давлению кислорода в степени 0,6.

Интересной особенностью поведения моносульфида никеля представляется заметное понижение скорости окисления с повышением концентрации кислоты (рис. 4). Обработка кинетических данных показала, что скорость растворения в интервале от 2 до 100 *г/л* H_2SO_4 пропорциональна концентрации кислоты в степени — 0,15.

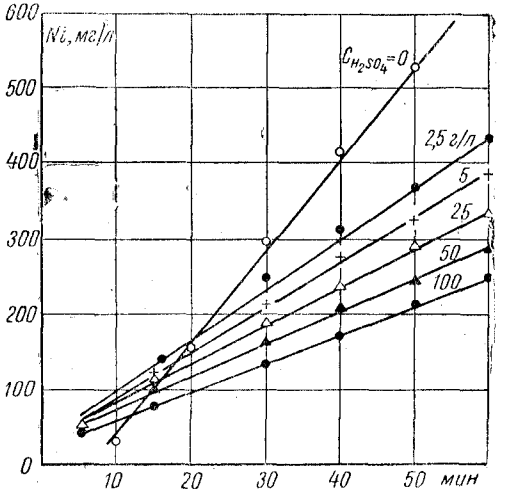


Рис. 4. Влияние кислотности раствора на растворение моносульфида никеля при давлении кислорода 5 *ати* и 100° С

Автоклавное окисление сульфидов тяжелых металлов протекает по двум параллельным реакциям, одна из которых заключается в окислении сульфидной серы до сульфатной, а другая — до элементарной [9, 14]. Доля участия каждой из этих реакций в общем процессе окисления не одинакова и зависит, главным образом, от кислотности раствора. При низких концентрациях кислоты преобладает образование сульфат-иона, при высоких — элементарной серы. Повышение температуры выше температуры плавления серы (119° С) приводит к резкому замедлению процесса растворения, так как расплавленная сера смачивает частички еще не окисленного сульфида и препятствует диффузии растворенного кислорода.

Однако образование пленки элементарной серы не может являться исчерпывающим объяснением особенностей поведения NiS в кислых растворах. Действительно, исследования по окислению сульфидов железа [10] и цинка [15] показали, что, несмотря на образование элементарной серы, общая скорость процесса окисления этих сульфидов возрастает с повышением кислотности раствора. Поэтому тормозящее действие серной пленки с избытком компенсируется ускорением процесса за счет одновременного окисления сульфидной серы как до элементарной, так и до сульфатной. Для NiS такое объяснение требует дополнительного допущения об особом характере серной пленки, например, малой пористости на сульфиде никеля по сравнению с такой же пленкой на других сульфидах. Кроме того повышение температуры окисления выше 119° С не изменяет зависимости скорости процесса от температуры даже при концентрации серной кислоты 100 *г/л*, тогда как для других сульфидов такое изменение характерно. Наконец, предположение о тормозящем действии элементарной серы не согласуется с прямолинейным характером кинетических кривых, так как в этом случае следовало ожидать уменьшения скорости растворения по мере увеличения толщины образующейся пленки.

Все сказанное хотя и не отрицает полностью тормозящей роли серной пленки, но свидетельствует о том, что основные диффузионные осложнения связаны с другими факторами. В качестве первого приближения можно провести аналогию между снижением скорости растворения моносульфида никеля в кислых растворах с хорошо изученным явлением электрохимической пассивности металлов. Наличие электронной проводимости у NiS не исключает возможности такого предположения. Учитывая это, а также изложенные выше соображения И. Вуудкока о катодном контроле, процесс окисления моносульфида никеля можно представить следующим образом. На анодных участках сульфид окисляется

$$NiS + 4H_2O = Ni^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e, \qquad (1)$$

$$NiS = Ni^{2+} + S^\circ + 2e. \qquad (2)$$

Степень участия каждой из этих реакций в общем процессе окисления определяется кислотностью раствора. На катодных участках сульфида протекает процесс восстановления кислорода

$$O_2 + 4H^+ + 4e = H_2O, \qquad (3)$$

скорость которого определяет кинетику всего процесса. С увеличением кислотности раствора уменьшается перенапряжение реакции (3) и, в соответствии с этим, стационарный потенциал окисления смещается в положительную сторону. При этом на поверхности сульфида начинается процесс образования тонкой пленки закиси никеля или адсорбированного кислорода

$$NiS + 5H_2O = NiO + SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e. \qquad (4)$$

Обладая очень низкой электронной проводимостью и высокой стойкостью относительно кислых растворов, закись никеля блокирует отдельные участки катодной поверхности, замедляя тем самым весь процесс растворения.

Выводы

1. «Индукционный» период автоклавного растворения связан с переходом β NiS в α NiS.
2. Процесс окисления моносульфида никеля ускоряет повышение температуры и давления кислорода и снижение кислотности раствора.
3. Особенности окисления NiS подчиняются законам теории электрохимической коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доброхотов Г. Н. и др. Параметры автоклавного выщелачивания никелевого концентрата завода Моа. В сб. «Автоклавные процессы в цветной металлургии». *ЦИИН ЦМ, 1966.*
2. Доброхотов Г. Н., Майорова Е. В. Кинетика автоклавного выщелачивания никелевого файнштейна. Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, № 1, 1965.
3. Масленицкий И. Н. Автоклавный процесс обработки анодных шламов никелевого электролиза. Сб. материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов. Изд. ЦИИН ЦМ, 1960.
4. Худяков И. Ф. Влияние содержания серы в сульфидах никеля и кобальта на кинетику их растворения. В сб. «Автоклавные процессы в цветной металлургии». Изд. ЦИИН ЦМ, 1966.
5. Чугаев Л. В., Масленицкий И. Н. Особенности автоклавного растворения плавленных сульфидов никеля и меди. Тр. Гипроникель, вып. 24, 1965.
6. Берлин З. Л. и др. Пуск и освоение опытно-промышленного колонного автоклава для непрерывного окислительного выщелачивания сульфидного никелевого концентрата. В сб. «Технический прогресс на комбинате «Североникель» им. В. И. Ленина». Изд. ЦИИН ЦМ, 1964.
7. Рыбников В. И., Смирнов В. И. Получение моносульфидов никеля и кобальта крупнокристаллической структуры. В сб. «Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов». Изд-во Наука, 1965.
8. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1954.

9. Форвард Ф. А., Халперн Дж. Гидрометаллургические процессы при повышенных давлениях. Ж. прикл. химии, № 1, 1957.
10. Бьерлинг Г. Выщелачивание сульфидных минералов в атмосфере кислорода под давлением. В сб. «Проблемы современной металлургии», № 3, 1955, стр. 49.
11. Discher E., Pawlek F. Z. Erzbergbau und Metallhütenwessen, № 4, 1957.
12. Me Key D. K., Halpern J. Trans. Amer. Soc. Metals, v. 212, № 3, 1958.
13. Woodcoch J. T. Proc. Australas. Inst. Mining and Metallurgy, № 198, 1961.
14. Forward F. A., Warren I. H. Metallurgie, v. 3, № 18, 1960.
15. Forward F. A., Veltman H. A. Metals, v. 11, № 12, 1959.