

УДК 544.431.2: 544.351-145.83: 546.742

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ(II) В АММИАЧНО-КАРБОНАТНОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2022 г. С. В. Добрыдnev^a, *, О. А. Александрова^a, Ю. Г. Резвов^a

^aРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева Новомосковский институт (филиал),
Химико-технологический факультет Дружбы 8, Новомосковск, Тульская обл., 301665 Россия

*e-mail: sdobrydnev@nirhtu.ru

Поступила в редакцию 09.09.2021 г.

После доработки 16.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

В работе представлены результаты изучения реакции взаимодействия гидроксида никеля(II) с аммиачно-карбонатным раствором с образованием аква-аммиачных комплексов никеля(II) в температурном интервале 20–40°C. Экспериментально установлено, что при растворении образуется в виде промежуточного продукта гидратированная форма гидроксида никеля $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x](\text{OH})_2$ с размером частиц менее 5–8 мкм. Были рассмотрены два механизма протекания процесса: последовательный и последовательно-параллельный. Результаты аналитической обработки кинетических данных позволили рассчитать константы скорости реакций на отдельных стадиях растворения при температурах 20, 30, 40°C, а также значения кажущихся энергий активации.

Ключевые слова: аква-аммиачные комплексы никеля(II), аммиачно-карбонатный раствор, гидроксид никеля(II), кажущаяся энергия активации, константа скорости, механизм процесса

DOI: 10.31857/S0040357122020063

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов растворения оксидов, гидроксидов и основных карбонатов металлов в аммиачно-аммонийных и аммиачно-карбонатных водных растворах является важной задачей для многих областей промышленности, включая коррозию металлов [1], пассивирование [2, 3], выщелачивание минералов [4–6], гидрометаллургию [7–9]. На кинетику растворения оксидов, гидроксидов и основных карбонатов металлов оказывают влияние, как физико-химические свойства твердой фазы, так и природа водных растворов электролитов [10]. Кислородсодержащие соединения никеля в гидрометаллургии подвергают химическому выщелачиванию кислотными растворами, состоящими в основном из разбавленной серной кислоты. По сравнению с металлургической переработкой никельсодержащего сырья, процесс выщелачивания в водно-аммиачных растворах, по мнению авторов [11], является более эффективным, а также способствует селективности растворения и уменьшению коррозионных воздействий на оборудование. Технология последующей переработки, полученных аква-аммиачных комплексов никеля, позволяет исключить выброс в атмосферу вредных газообразных продуктов, что делает аммиачно-карбонатную технологию перспектив-

ной не только с экономической, но и с экологической точки зрения [12].

Цель настоящей работы: изучение кинетики процесса растворения гидроксида никеля(II) в аммиачно-карбонатной смеси в зависимости от температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение растворения гидроксида никеля(II) (квалификация “Ч”, ГОСТ 48-3-63-90) проводили в бинарном водном растворе гидрокарбоната аммония (квалификация “ХЧ”, ГОСТ 3762-78) и водного раствора аммиака (квалификация “ЧДА”, ГОСТ 3760-7). Результаты рентгенофазового анализа показали, что гидроксид никеля (ГОСТ 48-3-63-90) представляет собой смесь β -модификации и α -модификации (номер карточки по базе данных JCPDS ICDD-1999 73-1520). Кинетика растворения гидроксида никеля(II) в аммиачно-карбонатном растворе в зависимости от температуры исследовалась двумя независимыми способами: гравиметрическим и спектрофотометрическим.

В стеклянный реактор, вносили навеску гидроксида никеля(II) массой 2 г (фракционный состав 50–63 мкм), а затем приливали 8 мл дистиллированной воды и включали перемешивание. От-

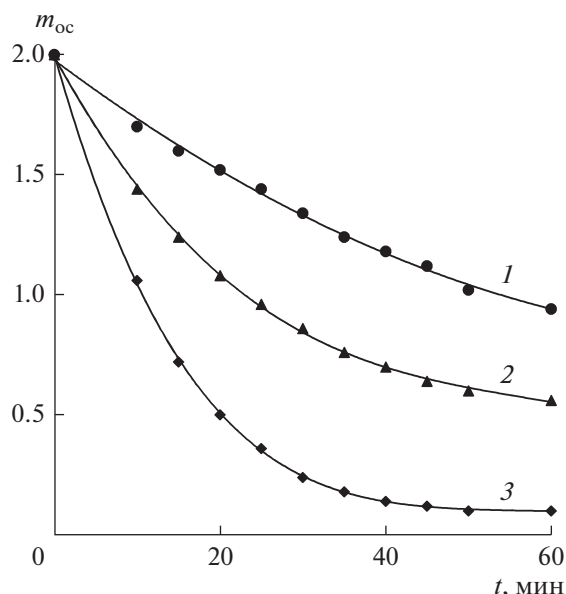


Рис. 1. Изменение массы исходного $\text{Ni}(\text{OH})_2$, в зависимости от времени и температуры опытов: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40°C.

дельно термостатировали 92 мл бинарного водного раствора гидрокарбоната аммония (1.32 М) и аммиака (1.05 М), который через 15 мин вливали в реактор и фиксировали время начала растворения. Через заданный интервал времени непрореагировавший осадок гидроксида никеля(II) отделяли фильтрованием на фильтре красная лента с размером пор 5–8 мкм (время отделения твердой и жидкой фаз не превышало 60 с). Фильтрат представлял собой гетерогенную смесь, включающую частицы твердой фазы менее 5–8 мкм и однородный раствор аммиачно-карбонатных комплексов никеля. Осадок, оставшийся на фильтре, сушили в течение 12 ч при температуре 50°C. Количество растворенного гидроксида никеля(II) оценивали по изменению массы:

$$\Delta m = m_0 - m_{\text{ос}}, \quad (1)$$

где m_0 – масса начальной навески гидроксида никеля(II); $m_{\text{ос}}$ – масса осадка гидроксида никеля(II) после фильтрования.

Фильтрат, полученный согласно вышеописанной методике, анализировался на спектрофотометре ПЭ-5400УФ для определения количественного содержания аква-аммиачных комплексов никеля(II). Зависимости значений оптической плотности при длинах волн 370 и 610 нм, соответствующих максимумам поглощения были построены от массы никеля в растворе в виде смешанных аква-аммиачных комплексных форм, в пересчете на гидроксид никеля ($m_{\text{p-p}}$).

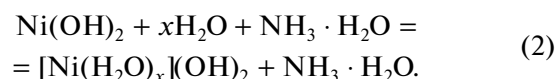
Эксперименты проводили для трех температур $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ и времени отбора

проб: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 мин после начала опыта. Все эксперименты проводили в серии из трех параллельных опытов с последующей статистической обработкой полученных данных.

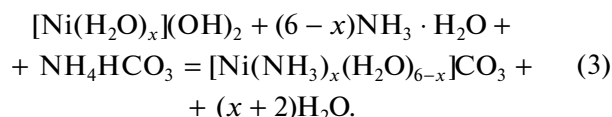
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления состава промежуточных продуктов, образующихся на поверхности твердой фазы, навеску гидроксида никеля (ГОСТ 48-3-63-90) с размером частиц 50–63 мкм выдерживали в течение 48 часов в дистиллированной воде при температурах 20, 30, 40°C, фильтровали и сушили при 50°C в течение 12 ч. Рентгенофазовый анализ показал полное совпадение рентгенограмм осадков, после гидротермального растворения и исходного гидроксида никеля(II) (номер карточки по базе данных JCPDS ICDD-1999 73-1520) в дистиллированной воде. Однако, при растворении гидроксида никеля(II) в водно-аммиачной и аммиачно-карбонатной средах, согласно данным авторов работы [13], в результате интеркаляции молекул воды и аммиака в межслоевое пространство кристаллов гидроксида никеля(II) образуется гидратированная форма гидроксида никеля, которая может быть представлена формулой: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x](\text{OH})_2$, ($0.1 \leq x \leq 0.4$).

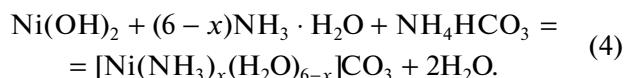
Процесс растворения гидроксида никеля(II) в аммиачно-карбонатном водном растворе включает две стадии. На первой стадии протекает реакция гидратация гидроксида никеля(II) с образованием $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x](\text{OH})_2$:



На второй стадии протекает реакция растворения гидрата гидроксида никеля с образованием различных форм аква-аммиачных комплексов [14] (3):



Также возможен и процесс растворения гидроксида никеля с образованием аква-аммиачных комплексов, согласно реакции (4):



Экспериментальные данные гравиметрического измерения уменьшения исходного количества гидроксида никеля ($m_{\text{ос}}$), в зависимости от времени и температуры опытов, представлены на рис. 1.

Масса Ni^{2+} ($m_{\text{p-p}}$) в жидкой фазе в виде аква-аммиачных комплексов (результаты спектрофотометрических измерений) в зависимости от времени и температуры опытов, представлена на рис. 2.

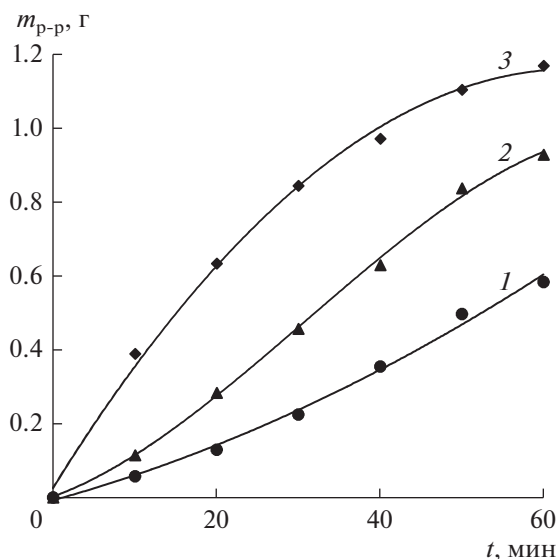


Рис. 2. Масса Ni²⁺ в виде аква-аммиачных комплексов (жидкая фаза), в зависимости от времени и температуры опытов: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40°C.

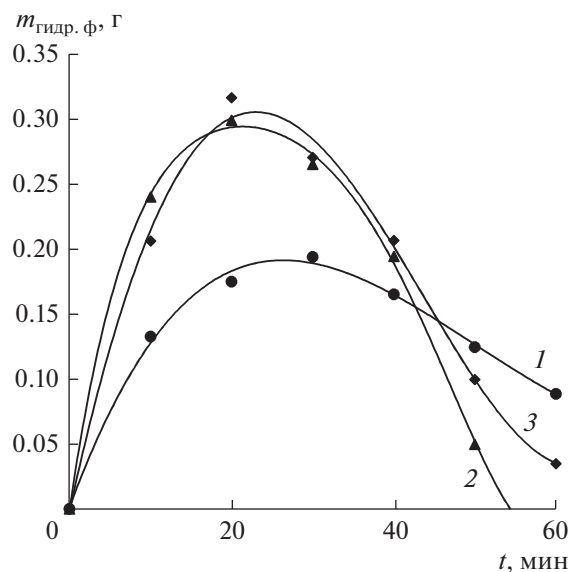


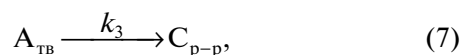
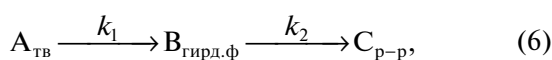
Рис. 3. Изменение массы гидратированной формы гидроксида никеля в зависимости от времени и температуры опытов: 1 – 20°C, 2 – 30°C, 3 – 40°C.

Реакционная смесь представляет собой суспензию, состоящую из прореагировавшего гидроксида никеля, гидратированной формы гидроксида никеля и аква-аммиачных комплексов. Следовательно, масса образовавшейся гидратированной формы гидроксида никеля ($m_{гидр. ф.}$) может быть рассчитана по уравнению (5):

$$m_{гидр. ф.} = m_0 - m_{ос} - m_{p-p}. \quad (5)$$

Результаты расчетов изменения массы ($m_{гидр. ф.}$) по уравнению (5), в зависимости от времени и температуры опытов, представлена на рис. 3.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1–3, упрощенно механизм процесса растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном растворе можно представить в виде двух параллельных необратимых реакций:



где $A_{тв}$ – гидроксид никеля; $B_{гидр. ф.}$ – гидратированная форма гидроксида никеля; C_{p-p} – аммиачно-карбонатные комплексы никеля.

Для аналитического описания кинетики процессов химического растворения ускоренного типа в первом приближении можно использовать экспоненциальный закон [15]. Сделаем допущение, что скорости изменения массы реагентов $A_{тв}$ и $B_{гидр. ф.}$ подчиняются уравнению необратимой реакции первого порядка, тогда в интегральной форме аналитические зависимости изменения $A_{тв}$ (α), $B_{гидр. ф.}$ (β) и образования аммиачно-карбонатных комплексов никеля C_{p-p} (γ) могут быть выражены уравнениями (8)–(10):

$$\alpha(t) = \exp(-(k_1 + k_3)t), \quad (8)$$

$$\beta(t) = \frac{k_1}{(k_1 + k_3 - k_2)} (\exp(-k_2t) - \exp(-(k_1 + k_3)t)), \quad (9)$$

$$\gamma(t) = \left(\exp(-(k_1 + k_3)t) - \frac{k_1}{k_2 - k_1 - k_3} (\exp(-(k_1 + k_3)t) - \exp(-k_2t)) \right), \quad (10)$$

где k_1, k_2, k_3 – константы скорости реакций (6)–(7).

Значения постоянных k_1, k_2, k_3 , рассчитанные на основе экспериментальных данных для трех изученных температур также средняя квадратичная погрешность аппроксимации, представлены в табл. 1.

Как видно из данных, представленных в таблице, средняя квадратичная погрешность с увеличением температуры опыта (от 30 до 40°C) уменьшается, что дает основания сделать предположение об изменении механизма протекания процесса растворения. При температуре 20°C

Таблица 1. Значения постоянных, k_1 , k_2 , k_3 и средняя квадратичная погрешность аппроксимации при температурах: 20°C, 30°C, 40°C

Температура процесса растворения, °C	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , мин ⁻¹	k_3 , мин ⁻¹	Средняя квадратичная погрешность
20	0.0134	0.0649	0	0.0183
30	0.0269	0.0770	0.000624	0.0267
40	0.0361	0.0486	0.0310	0.0156

константа $k_3 = 0$, т.е. реакция (3) практически не идет. Однако, при температуре 40°C значение k_3 равно 0.031 мин⁻¹, что уже соизмеримо с константами k_1 и k_2 .

Среднее значение кажущейся энергии активации, рассчитанное по уравнению Аррениуса в интегральной форме [16], для реакции (2), в интервале температур 20–30°C, составило ~51 308 Дж/моль, а реакции (3) ~12557 Дж/моль. В интервале температур 30–40°C значение кажущейся энергии активации для реакции (2), составило ~22993 Дж/моль, а для реакции (3) ~–36 304 Дж/моль. При рассмотрении реакции (4), в интервале температур 20–30°C реакция практически не наблюдается, тогда, как в интервале 30–40°C значение кажущейся энергии активации достигает ~30 7963 Дж/моль. Это доказывает, что механизм протекания процесса растворения меняется и проходит без образования промежуточного продукта $V_{\text{гидр. ф}}$. Различия в кажущихся энергиях активации в интервалах температур 20–30 и 30–40°C также свидетельствуют об изменении механизма процесса растворения.

Как видно из сравнения значений кажущихся энергий активации 51 308 и 22993 Дж/моль, в процессе растворения гидроксида никеля(II) в аммиачно-карбонатном растворе (2), увеличение температуры от 30 до 40°C, приводит к переходу кинетического режима к смешанному типу. На второй стадии процесса (3), с увеличением температуры наблюдается значительное повышение роли фактора диффузионного торможения реакции образования аква-аммиачных комплексов никеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование кинетики растворения гидроксида никеля(II) в аммиачно-карбонатном бинарном растворе (гидрокарбоната аммония 1.32 М, водный раствор аммиака 1.05 М) при температурах: 20, 30, 40°C позволило установить образование промежуточного продукта и установить механизм протекания процесса. Для температурного интервала 20–30°C предложен последовательный механизм протекания процесса растворения, а для температурного интервала 30–40°C: последовательно-параллельный. Рассчитаны константы

скорости k_1 , k_2 , k_3 на отдельных стадиях растворения при температурах: 20, 30, 40°C. Значения кажущихся энергий активации для температурного интервала 20–30°C на первой стадии процесса равно 51 208 Дж/моль, на второй стадии: 12 557 Дж/моль. В интервале температур 30–40°C значение кажущейся энергии активации на первой стадии составило 22 993 Дж/моль, на второй стадии –36 304 Дж/моль. При температурах 20 и 30°C образование аква-аммиачных комплексов никеля(II) происходит из промежуточного продукта: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x](\text{OH})_2$, а при температурах 30–40°C, наряду с образованием гидратированной формы гидроксида никеля(II), также протекает и прямая реакция комплексообразования.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A, B, C	продукты
k	константа скорости
m	масса, г
t	время, мин
α, β, γ	относительные величины, показывающие изменения никеля в реакциях

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
1, 2, 3	номер реакции
ос	осадок гидроксида никеля(II) после фильтрации
p-p	Ni^{2+} в жидкой фазе в виде аква-аммиачных комплексов
гидр. ф	гидратированная форма

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлова Е.А., Орлов А.В. Защита конструкционных материалов от коррозии в жидких металлах // Вопросы атомной науки и техники. Серия: ядерно-реакторные константы. 2016. № 4. С. 200. [Orlova E.A., Orlov A.V. Protection of structural materials from corrosion in liquid metals // Problems of atomic science and technology. Series: nuclear reactor constants. 2016. № 4. P. 200.]

2. Багаев Е.А., Журавлев К.С., Свешникова Л.Л., Шеглов Д.В. Изменение оптических свойств нанокластеров CdS, полученных методом Ленгмюра–Блоджетт, при пассивации в аммиаке // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. № 6. С. 718. [Bagaev E.A., Zhuravlev K.S., Sveshnikova L.L., Shcheglov D.V. Changes in the optical properties of CDs nanoclusters obtained by the Langmuir–Blodgett method during passivation in ammonia // Physics and Technology of semiconductors. 2008. V. 42. № 6. P. 718.]
3. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даченко В.В., Добрян М.А. Химическое пассивирование меди в аммиачных хлоридсодержащих растворах // Журн. физической химии. 2008. Т. 82. № 9. С. 1676. [Larin V.I., Khabotova E.B., Datsenko V.V., Dobriyan M.A. Chemical passivation of copper in ammonia chloride-containing solutions // J. Physical Chemistry. 2008. V. 82. № 9. P. 1676.]
4. Варламова И.А., Чурылева Н.А., Калугина Н.А., Гирева Х.Я. Аммонизация как перспективный метод экстрагирования меди и цинка из техногенного сырья // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1. [Varlamova I.A., Churlyayeva N.A., Kalugina N.A., Girevaya H.Ya. Ammonization as a promising method for extracting copper and zinc from technogenic raw materials // Modern problems of science and education. 2015. № 1.]
5. Петрутов А.А., Чубенко М.Н. Растворимость оксидов меди и цинка в аммиачных растворах, насыщенных хлоридом аммония // Естеств. Тех. Науки, Неорг. Химия. 2008. № 2(34). С. 59.
6. Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В. Сорбционное извлечение никеля в хлор-аммонийной технологии переработки окисленных руд // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 6. № 2. С. 83. [Dudareva G.N., Irinchinova N.V. Sorption extraction of nickel in the chlorine-ammonium technology of processing oxidized ores // Izvestiya vuzov. Applied chemistry and biotechnology. 2016. V. 6. № 2. P. 83.]
7. Harvey R., Hannah R. Selective Precipitation of Mixed Nickel–Cobalt Hydroxide // Hydrometallurgy 2011. V. 105(3–4). P. 222. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.10.003>
8. Mubarok M.Z., Lieberto J. Precipitation of nickel hydroxide from simulated and atmospheric-leach solution of nickel laterite ore // Procedia Earth and Planetary Science 2013. № 6. P. 457. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.01.060>
9. Светлов А.В., Потапов С.С., Потапов Д.С., Кравченко Е.А., Ерохин Ю.В., Потокин А.С., Селиванова Е.А., Суворова О.В., Кумарова В.А., Нестеров Д.П., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Исследование возможности извлечения цветных металлов и производства строительных материалов из шлаков медно-никелевого производства // Вестник МГТУ. 2015. Т. 18. № 2. С. 335.
10. Alvaro Aracena, Javiera Pino and Oscar Jerez. Mechanism and Kinetics of Malachite Dissolution in an NH₄OH System // Metals. 2020. № 10. P. 833. <https://doi.org/10.3390/met10060833>
11. Юрченко А.А., Бутенко А.Н., Лобойко А.Я. Кинетика процесса аммиачного выщелачивания соединений никеля из отработанных железо-никелевых аккумуляторов // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. 2011. С. 7. [Yurchenko A.A., Butenko A.N., Loboiko A.Ya. Kinetics of the process of ammonia leaching of nickel compounds from spent iron-nickel batteries // East European J. Advanced Technologies. 2011. P. 7.]
12. Добрыднев С.В., Александрова О.А. Получение ультрадисперсных частиц оксида никеля для анодов твердооксидных топливных элементов. // Сб. докл. Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) 18–22 сентября 2017 г. Екатеринбург. 2017. С. 61.
13. Hall D.S., Lockwood D.J., Bock C., MacDougall B.R. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties // Proceedings of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences. 2015. V. 471(2). P. 1.
14. Образование аминов металлов в водном растворе / Пер. с англ. канд. хим. наук Г.Ф. Губской и Г.С. Терешина. Под ред. акад. И. В. Тананаева. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 308.
15. Свиридова Т.В. Химия твердого тела: топохимическая кинетика. Учебное пособие. Минск: БГУ, 2011.
16. Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия. Учебник для ВУЗ-ов. М.: Химия, 2012.