

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУЛЬФИДА НИКЕЛЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И ДЕПАССИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК

© 2020 г. А.С. Колесников, М.И. Наторхин, Е.И. Теруков, А.Ж. Суйгенбаева, А.А. Саипов

Южно-Казахстанский государственный университет (ЮКГУ) им. М. Ауэзова,
г. Шымкент, Респ. Казахстан

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 25.10.19 г., доработана 24.03.20 г., подписана в печать 30.03.20 г.

Рассмотрены вопросы гидрометаллургической технологии переработки сульфида никеля (NiS), в частности влияния состава электролита и депассивирующих добавок на электрохимическое поведение синтезированного сульфида никеля. Проведены исследования кинетики и электрохимического поведения сульфида никеля в сульфатных, сульфитных, хлоридных, бихроматных, аммиачных и медьсодержащих электролитах. Показаны возможные направления течения процесса анодного растворения сульфида никеля с выделением элементной серы и сульфидов, способствующих пассивации поверхности. Изучено депассивирующее влияние на процесс добавок, в частности NaCl, KBr и $K_2Cr_2O_7$. По результатам исследований установлено следующее: бихромат калия депассивирующе воздействует на процесс анодного растворения NiS в Na_2SO_4 и NH_4OH ; оптимальная концентрация бихромата калия находится в области ≈ 30 г/дм³; при растворении NiS в присутствии $K_2Cr_2O_7$ происходит окисление сульфидной серы до SO_4^{2-} ; в чистом растворе Na_2SO_3 наблюдается интенсивное растворение NiS, сопровождающееся образованием нерастворимых гидроксо соединений Ni^{2+} , состав которых меняется с изменением pH; совместное действие NH_4OH и Na_2SO_3 вызывает интенсивное растворение NiS с образованием аммиачных комплексов $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$; наличие в медьсодержащих электролитах анионов кислот, способных к комплексообразованию как с Cu(I), так и с Cu(II), приводит к ускорению анодного растворения NiS; самые значительные скорости анодного растворения NiS наблюдаются в случае нитратно-бромидной системы; образующаяся на поверхности NiS расплавленная сера полностью вытесняет, а медно-бромидные комплексы растворяют возникающую при низких потенциалах пленку Cu_2S ; при добавках 200 г/дм³ KBr к 96,8 г/дм³ $Cu(NO_3)_2$ наблюдаются большие скорости растворения NiS, чем в случае добавки 200 г/дм³ NaCl к раствору 67,22 г/дм³ $CuCl_2$.

Ключевые слова: гидрометаллургия, сульфид никеля, электрохимическое поведение, депассивирующие добавки, электролит, элементная сера, металлы.

Колесников А.С. — канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Департамента науки и производства Южно-Казахстанского государственного университета (ЮКГУ) им. М. Ауэзова (160012, Респ. Казахстан, г. Шымкент, пр-т Тауке хана, 5), науч. рук-ль грантового проекта AP 05132500 ГУ МОН РК. E-mail: kas164@yandex.ru.

Наторхин М.И. — канд. хим. наук, науч. сотр. Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 25), ст. науч. сотр. грантового проекта AP 05132500 ГУ МОН РК Департамента науки и производства ЮКГУ им. М. Ауэзова. E-mail: maxim.torin@gmail.com.

Теруков Е.И. — докт. техн. наук, проф. Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН (194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26), вед. науч. сотр. грантового проекта AP 05132500 ГУ МОН РК Департамента науки и производства ЮКГУ им. М. Ауэзова. E-mail: e.terukov@hevelsolar.com.

Суйгенбаева А.Ж. — канд. техн. наук, ст. науч. сотр. грантового проекта AP 05132500 ГУ МОН РК Департамента науки и производства ЮКГУ им. М. Ауэзова. E-mail: S_a_g@yandex.ru.

Саипов А.А. — науч. сотр. грантового проекта AP 05132500 ГУ МОН РК Департамента науки и производства ЮКГУ им. М. Ауэзова. E-mail: abdilla.s.a@mail.ru.

Для цитирования: Колесников А.С., Наторхин М.И., Теруков Е.И., Суйгенбаева А.Ж., Саипов А.А. Исследование влияния на электрохимическое поведение сульфида никеля состава электролита и депассивирующих добавок. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 3. С. 13–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-13-22.

Kolesnikov A.S., Natorkhin M.I., Terukov E.I., Suigenbaeva A.Zh., Saipov A.A.

Investigation of the effect of electrolyte composition and nickel depassivating additives on the electrochemical behavior of nickel sulfide

This article deals with the hydrometallurgical technology of nickel sulfide (NiS) processing, in particular, the effect of electrolyte composition and depassivating additives on the electrochemical behavior of synthesized nickel sulfide. The kinetics and electrochemical behavior of nickel sulfide in sulfate, sulfite, chloride, bichromate, ammonia and copper-containing electrolytes were studied. Possible directions of the process of nickel sulfide anodic dissolution with the release of elemental sulfur and sulfides that contribute to surface passivation were shown. The depassivating effect of additives, in particular NaCl, KBr and $K_2Cr_2O_7$ was also studied. The results of studies suggest that: potassium bichromate has a depassivating effect on NiS anodic dissolution in Na_2SO_4 and NH_4OH ; the optimum concentration of potassium bichromate is around $\approx 30 \text{ g/dm}^3$; sulfide sulfur oxidizes to SO_4^{2-} with NiS dissolution in the presence of $K_2Cr_2O_7$; NiS intensively dissolves in the pure Na_2SO_3 solution with the formation of insoluble Ni^{2+} hydroxy compounds featuring structure changes with changing pH; the combined action of NH_4OH and Na_2SO_3 causes intensive NiS dissolution with the formation of $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$ ammonia complexes; the presence of acid anions capable of complexation with both Cu(I) and Cu(II) in copper-containing electrolytes leads to accelerated NiS anode dissolution; the most significant anode dissolution rates are observed in case of a nitrate-bromide system; molten sulfur formed on the NiS surface completely displaces, and copper-bromide complexes dissolve the Cu_2S film formed at low potentials; when 200 g/dm^3 of KBr is added to 96.8 g/dm^3 of $Cu(NO_3)_2$, greater NiS dissolution rates are observed than when 200 g/dm^3 of NaCl is added to $67,22 \text{ g/dm}^3$ of the $CuCl_2$ solution.

Keywords: hydrometallurgy, nickel sulfide, electrochemical behavior, depassivating additives, electrolyte, elemental sulfur, metals.

Kolesnikov A.S. — Cand. Sci. (Tech.), senior research scientist of the Department of science and production of M. Auezov South Kazakhstan State University (M. Auezov SKSU) (160012, Republic Kazakhstan, Shymkent, Tauke Khan ave., 5), science supervisor of grant project AP 05132500 GU MES RK. E-mail: kas164@yandex.ru.

Natorkhin M.I. — Cand. Sci. (Chem.), research scientist of Saint-Petersburg State Institute of Technology (190013, Russia, St. Petersburg, Moskovskii ave., 26), senior research scientist of grant project AP 05132500 GU MES RK of the Department of science and production of M. Auezov SKSU. E-mail: maxim.torin@gmail.com.

Terukov E.I. — Dr. Sci. (Tech.), prof. of Ioffe Physical and Technical Institute (194021, Russia, St. Petersburg, Politekhnikeskaya str., 26), leading researcher of grant project AP 05132500 GU MES RK of the Department of science and production of M. Auezov SKSU. E-mail: e.terukov@hevelsolar.com.

Suigenbaeva A.Zh. — Cand. Sci. (Tech.), senior research scientist of grant project AP 05132500 GU MES RK of the Department of science and production of M. Auezov SKSU. E-mail: S_a_g@yandex.ru.

Saipov A.A. — research scientist of grant project AP 05132500 GU MES RK of the Department of science and production of M. Auezov SKSU. E-mail: abdilla.s.a@mail.ru.

Citation: Kolesnikov A.S., Natorkhin M.I., Terukov E.I., Suigenbaeva A.Zh., Saipov A.A. Investigation of the effect of electrolyte composition and nickel depassivating additives on the electrochemical behavior of nickel sulfide. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 3. P. 13–22 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-13-22.

Введение

Известно, что никель относится к группе базовых цветных металлов. Его производство основано на переработке сульфидных медно-никелевых руд и оксидно-силикатного никель-кобальтового рудного сырья [1–8].

Минерально-сырьевая база мировой никелевой промышленности в своей основе представлена месторождениями двух типов: сульфидными медно-никелевыми и оксидно-силикатными кобальт-никелевыми. На остальные месторождения, из которых никель извлекается попутно, приходится 0,1–0,2 % запасов металла [1–8]. В основном никель извлекают пирометаллургическими способами [2, 3, 5–12].

Гидрометаллургические технологии переработки сульфидных руд цветных металлов интен-

сивно развиваются на современных предприятиях [1–7]. Ранее было установлено [7, 9, 11], что присутствие в растворах автоклавного выщелачивания ионов меди оказывает значительный каталитический эффект на растворение сульфида никеля. Но присутствие меди совместно с сульфат-ионом сопровождается пассивацией поверхности сульфида, что снижает показатели процесса.

Таким образом, проведение исследований по изучению влияния на электрохимическое поведение сульфида никеля состава электролита и депассивирующих добавок, способствующих его активному анодному растворению, имеет научную новизну и экономическую значимость для металлургической промышленности как Казахстана, так и Российской Федерации, а также ряда зару-

бежных стран мира, перерабатывающих сульфидные никелевые руды и техногенно-минеральные образования, содержащие сульфиды никеля.

Целью данной работы являлось изучение влияния на электрохимическое поведение сульфида никеля состава электролита и депассивирующих добавок, способствующих его активному анодному растворению.

Методика исследований

В качестве объекта исследования использовали синтетический сульфид никеля — миллерит (α -NiS), так как установлено [3, 4], что при окислительном растворении сульфидов никеля Ni_3S_2 и Ni_7S_6 , протекающем по электрохимическому механизму [3, 4, 13], поверхность постепенно обогащается сульфидом с более высоким содержанием серы, вплоть до NiS [2, 3, 13–16]. Сульфид никеля NiS синтезировали по известной методике [3, 4, 13–17] из эквимольных количеств катодного никеля Н0 и серы ЧДА в вакуированной кварцевой ампуле. Рабочий электрод изготавливали припайванием образца сульфида никеля к медному держателю и изолированием нерабочей поверхности нитролаком. Исследуемую поверхность NiS (площадь 1 см^2) перед опытами зачищали наждачной бумагой № 0, промывали спиртом и дистиллированной водой. Использовалась стеклянная ячейка ЯЭС-2 с внешним термостатом UTU-2/77.

Электрохимические исследования проводились на потенциостате ПИ-50-1.1 с планшетным потенциометром ПДП4-002. Применяли трехэлектродную схему: рабочий электрод — исследуемый сульфид никеля, вспомогательный электрод — Pt, электрод сравнения — насыщенный хлоридсеребряный KCl (AgCl/Ag) (электродные потенциалы в работе приведены относительно нормального водородного электрода). Для приготовления электролитов использовались $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ), H_2SO_4 (ОСЧ), $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (ЧДА), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ХЧ), Na_2SO_3 (ЧДА), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Скорость развертки циклических вольтамперограмм (ЦВА), приведенных в данной статье, составляет 100 мВ/с .

Результаты и их обсуждение

Поведение NiS в Na_2SO_4 . Поведение NiS в Na_2SO_4 (142 г/дм^3) с $\text{pH} = 2,2$ при $t = 90^\circ \text{C}$ представлено на рис. 1. Величину pH доводили до значения 2,2

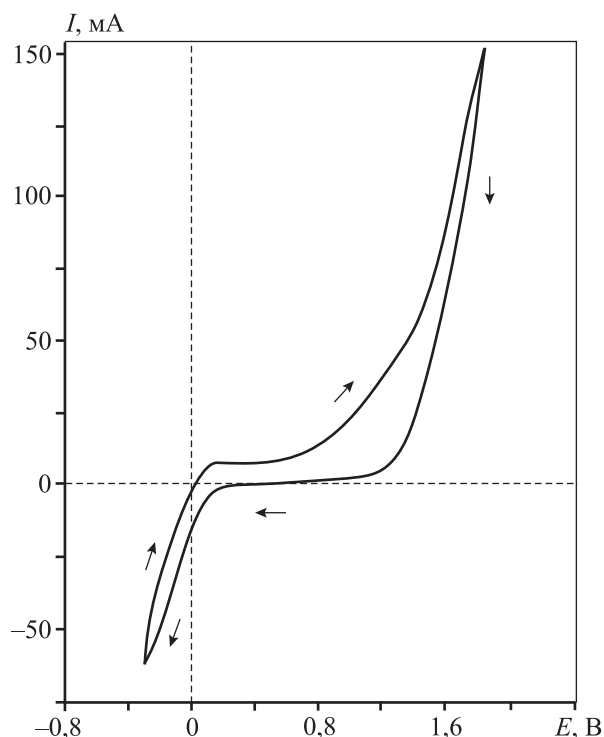
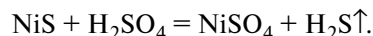


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма NiS при $t = 90 \pm 0,5^\circ \text{C}$ в Na_2SO_4 (142 г/дм^3) с добавлением H_2SO_4 до $\text{pH} = 2,2$

I — анодный ток, E — электродный потенциал (н.в.э)

с помощью раствора серной кислоты для предотвращения гидратообразования. Как видно из рис. 1, при потенциале $E = 100 \div 150 \text{ мВ}$ происходит переход NiS в пассивное состояние, вплоть до $E = 900 \div 1000 \text{ мВ}$.

Следует также отметить, что на практике NiS растворяется в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (особенно когда находится в виде порошка) с выделением H_2S по следующей реакции:



Поведение NiS в $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Известны сведения о промышленном использовании бихроматов для выщелачивания сульфидов [4, 13], что побудило изучить влияние бихроматов на анодное растворение сульфида никеля.

Анодные ветви ЦВА систем представлены на рис. 2, где показаны 6 кривых, отражающих влияние добавок $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (от 3 до 48 г/дм^3) к раствору Na_2SO_4 (71 г/дм^3). При концентрации $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, равной 12 г/л (кр. 4), заметна небольшая площадка пассивации. Возможно, наличие данного анодного максимума и площадки пассивации связано с замедленной химической реакцией вторичного

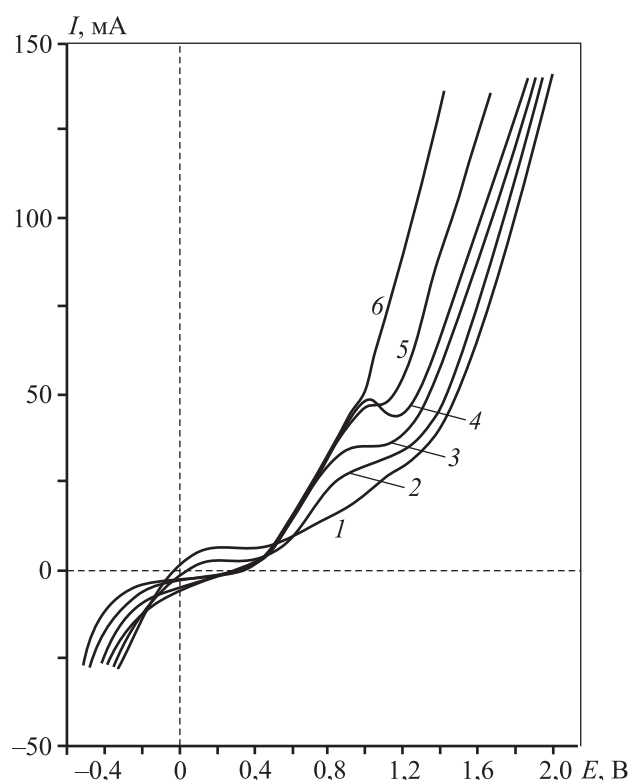


Рис. 2. Ветви прямого хода циклических вольтамперограмм NiS при $t = 90 \pm 0,5^\circ\text{C}$
 1–6: Na_2SO_4 (71 г/дм³) + $x\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 x , г/дм³: 1 – 0, 2 – 3, 3 – 6, 4 – 12, 5 – 24, 6 – 48

процесса окисления серы до сульфат-ионов (наблюдавшийся также в [6, 9] при анодном растворении сплава железа с серой):



При более высоких концентрациях бихромата калия на поляризационных кривых виден лишь незначительный перегиб.

Второе плато пассивации в области $E = 0,8 \div 1,2$ В практически исчезает после введения $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ свыше 24 г/дм³, поэтому в связи с необходимостью оптимизации расхода бихромата калия оптимальное количество данной добавки — около 30 г/дм³.

Наличие некоторой пассивации в сульфатно-бихроматных системах привело к мысли вообще отказаться от сульфат-иона. На рис. 3 показана ЦВА NiS в чистом растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (147 г/дм³).

В области $E = 1,0 \div 1,4$ В никаких пассивационных площадок нет — наблюдается равномерное растворение NiS. Как видно из рис. 3, в катодной зоне происходит восстановление бихромата калия, сопровождающееся максимумом в районе $E = 0,3$ В (н.в.э). На поверхности электрода при этом

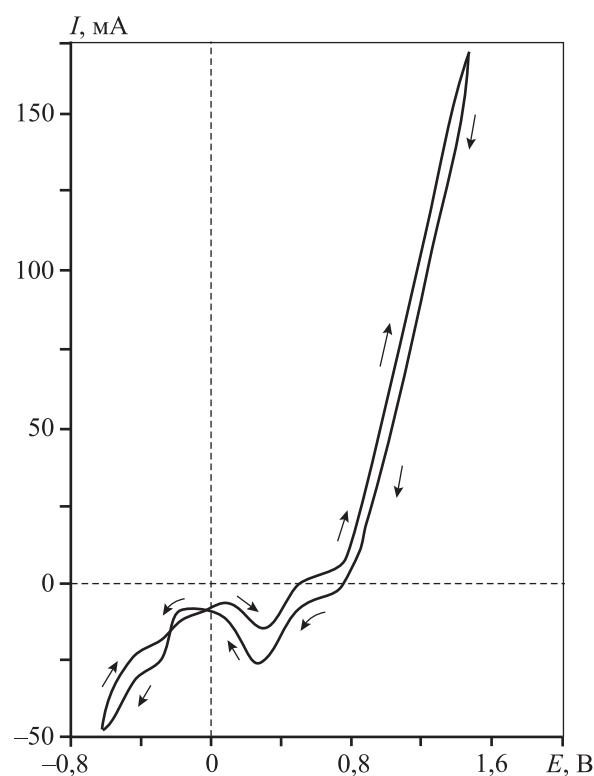


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма NiS при $t = 90 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (147 г/дм³) при скорости развертки 100 мВ/с

образуется толстая пленка серо-стального цвета, которая, впрочем, легко растворяется при повышении потенциала. В дальнейшем, при промышленном применении, возможно использование обратных хромсодержащих растворов с их электрохимической регенерацией.

Поведение NiS в NH_4OH . Наиболее полное растворение сульфида никеля наблюдалось в аммиачных растворах. Для приготовления электролитов использовался 25 %-ный раствор аммиака (226,7 г/дм³). В чистом водном растворе аммиака сульфид никеля не растворяется даже при анодной поляризации. Добавки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ приводят к растворению NiS без пассивации (рис. 4).

С увеличением концентрации бихромата калия происходит уменьшение перенапряжения (сопротивления) анодного процесса. При постоянном потенциале токи растворения сульфида никеля возрастают. То есть повышение содержания $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ облегчает растворение NiS. Сера, как и в случае чистого раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (147 г/дм³), не выделяется. Поверхность электрода остается чистого бело-желтого цвета. При увеличении концентрации аммиака до 25 % (226,7 г/дм³ NH_4OH)

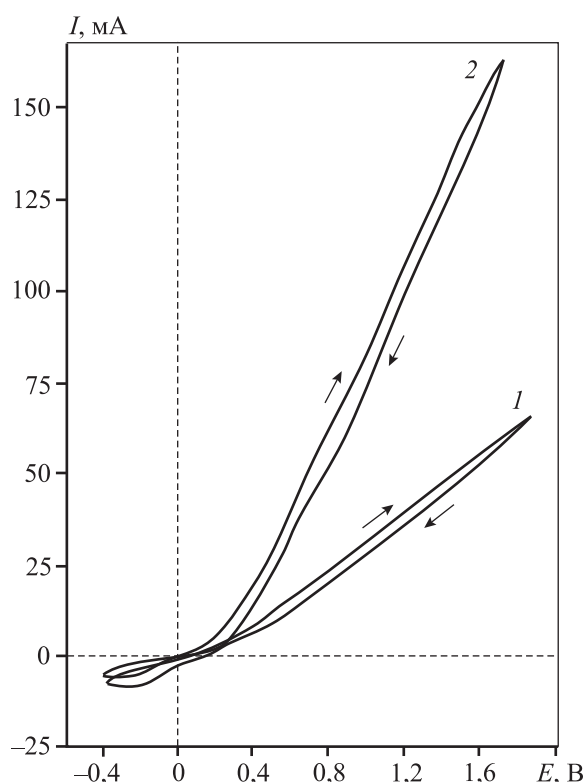
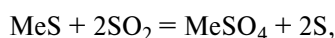


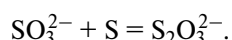
Рис. 4. Циклические вольтамперограммы NiS в NH_4OH ($95,75 \text{ г/дм}^3$) при $t = 90 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ($\text{pH} = 12,0$) с добавками $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, г/дм^3 : 1 – 6, 2 – 30

наблюдалось кипение раствора при $t = 58 \div 60^\circ\text{C}$ и растрескивание поверхности сульфида никеля, возможно, похожее на коррозионное растрескивание латуней в водных растворах аммиака, описываемое в [11].

Растворение NiS в сульфитно-аммиачных электролитах. Считается перспективным использование для растворения сульфидов сернистых соединений: описано автоклавное растворение в водной среде сульфидов сернистым газом [7, 11, 13–25]:



имеющее, впрочем, ряд недостатков. Известно также, что сульфит-ион является хорошим растворителем для серы [7, 9, 13]:



В насыщенном растворе Na_2SO_3 происходит интенсивное растворение NiS, при этом образуется светло-зеленый рыхлый гидроксид никеля, оседающий на дно ячейки.

На рис. 5 показаны полные ЦВА для концентрации Na_2SO_3 , равной 250 и 100 г/дм^3 . Обрат-

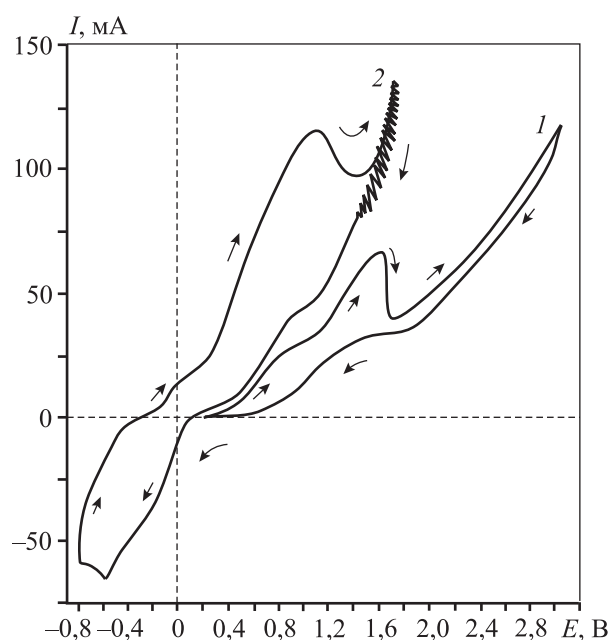


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы NiS при $t = 90 \pm 0,5^\circ\text{C}$ и содержании Na_2SO_3 100 г/дм^3 (1) и 250 г/дм^3 (2)

ный ход кривой 2 в области потенциалов 1,8–1,4 В сопровождается периодическими колебаниями тока, свидетельствующими о существовании на поверхности электрода полупроводящей пленки (возможно, NiSO_3) [8], вызывающей солевую пассивацию.

Аммиачное окислительное выщелачивание сульфидного сырья широко применяется в промышленности [13, 16]. Непосредственно в чистом NH_4OH сульфид никеля не растворяется даже при анодной поляризации. Введение в аммиачную систему сульфит-иона значительно изменяет ход процесса. На рис. 6 показаны две циклические вольтамперограммы сульфида никеля в растворах, содержащих 200 г/дм^3 Na_2SO_3 и 2 % NH_4OH (кр. 1) и 100 г/дм^3 Na_2SO_3 и 20% NH_4OH (кр. 2).

Как видно из ЦВА, анодная ветвь 1 сопровождается незначительной пассивацией электрода, носящей, по-видимому, солевой характер.

В условиях системы 2 растворение NiS протекает интенсивно, без пассивации. С поверхности электрода образуются концентрационные потоки сине-фиолетового $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, в то время как сама поверхность сульфида никеля остается чистой, желто-золотого цвета. Обратный ход ЦВА 2 сопровождается колебаниями тока случайного характера, вызванными, похоже, такой же причиной, как и в случае рис. 5.

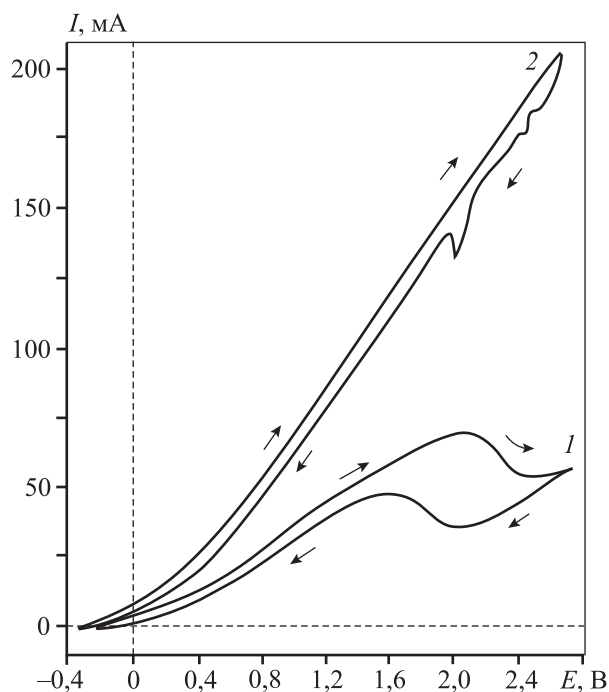
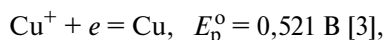
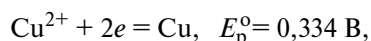


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы NiS в сульфитно-аммиачном растворе при $t = 90 \pm 0,5^\circ\text{C}$
 1 – $200\text{ г/дм}^3\text{ Na}_2\text{SO}_3$ и $19,79\text{ г/дм}^3\text{ NH}_4\text{OH}$
 2 – $100\text{ г/дм}^3\text{ Na}_2\text{SO}_3$ и $184,6\text{ г/дм}^3\text{ NH}_4\text{OH}$

Поведение NiS в сульфатах, хлоридах, нитратах и аммиакатах меди. До сих пор не существует единого мнения о каталитическом влиянии меди. Считается [3, 20], что медь способна выделяться на поверхности сульфидов в элементарном виде, образуя микрогальванические пары, усиливающие анодный потенциал на отдельных участках сульфида. С другой стороны, присутствующие в кислом растворе ионы Cu^{2+} могут выступать в роли дополнительного окислителя:

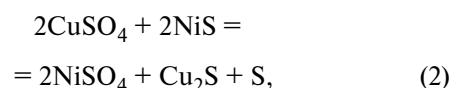
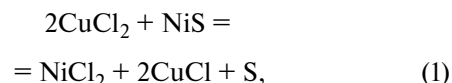


способного окислять сульфидную серу до элементарной. Возможно, именно медь препятствует дальнейшему окислению элементарной серы до сульфат-иона, что чрезвычайно удобно по технологическим соображениям: сульфидная сера выводится из процесса в виде серы элементарной.

К сожалению, процесс анодного растворения сульфидов никеля в кислых медно-сульфатных электролитах быстро тормозится за счет образова-

ния на поверхности сульфида никеля пассивирующей пленки Cu_2S [1, 3, 16, 20].

Как уже отмечалось выше, в настоящий момент продолжают разрабатываться технологии окислительного растворения сульфидов никеля в медно-хлоридных и медно-сульфатных растворах по схемам:



причем процесс (1) протекает достаточно эффективно при температуре 110°C , $P_{\text{O}_2} = 10$ атм и суммарной концентрации хлоридов $160\text{--}200\text{ г/л}$, а процесс (2) — при $t \sim 160^\circ\text{C}$ и $P_{\text{O}_2} = 25$ атм.

Оба процесса имеют некоторые недостатки:

(1) — большие концентрации хлоридов, мешающих дальнейшей переработке электролита;

(2) — необходимость высоких температур и давлений, а также пассивация поверхности NiS за счет осаждения Cu_2S .

Мы связываем успешность действия медных активаторов (т.е. ускорителей анодного растворения) при анодном растворении NiS с возможностью отвода меди с поверхности сульфида никеля в виде хорошо растворимых комплексных соединений [1, 3, 11, 16, 20].

Сульфат-ион не образует устойчивых комплексов с медью (I) — соответственно, стационарные токи растворения NiS (покрытого пленкой Cu_2S) весьма незначительные. Хлорид-ион формирует достаточно устойчивые комплексы с Cu(I), в результате чего медь с пассивирующей пленки Cu_2S способна частично переходить в $[\text{CuCl}_2]^-$, что и наблюдается на практике; более того, увеличение концентрации хлорид-ионов за счет добавки NaCl приводит к еще большему возрастанию токов растворения NiS.

Поведение NiS в растворах CuSO_4 . На рис. 7 представлена циклическая вольтамперограмма NiS в растворе ($79,8\text{ г/дм}^3$) CuSO_4 (до pH = 2,2 довели использованием H_2SO_4) при $t = 90^\circ\text{C}$, снятая из катодной зоны. Первый анодный пик связан, по-видимому, с пребыванием электрода в катодной области. В этом случае возможно растворение выделившейся на поверхности электрода меди. При анодном потенциале от 0,4 до 1,0 В происходит совместное растворение меди и NiS.

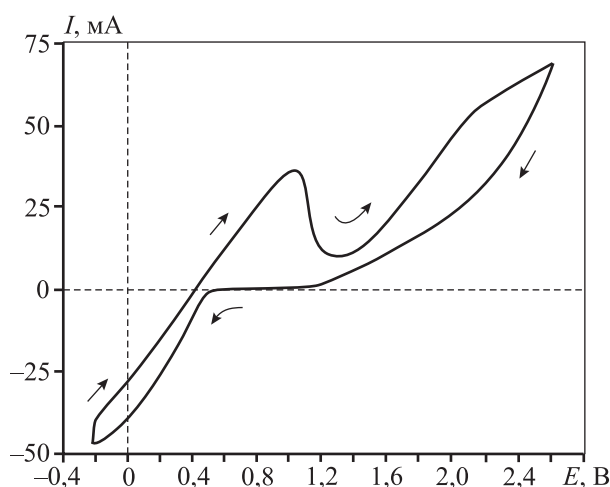
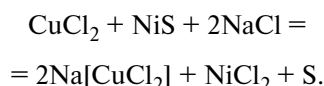


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма NiS при $t = 90 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в растворе CuSO_4 ($79,8 \text{ г/дм}^3$, $\text{pH} = 2,2$)

Поведение NiS в CuCl_2 . Анодное растворение NiS в CuCl_2 , как уже отмечалось выше, протекает по следующему уравнению:



или, в присутствии избытка NaCl:



Поведение NiS в $67,22 \text{ г/дм}^3 \text{ CuCl}_2$ при различных скоростях развертки представлено на рис. 8.

С увеличением концентрации хлорид-ионов в $67,22 \text{ г/дм}^3 \text{ CuCl}_2$ (см. рис. 8) происходят следующие явления: сдвиг потенциала первого малень-

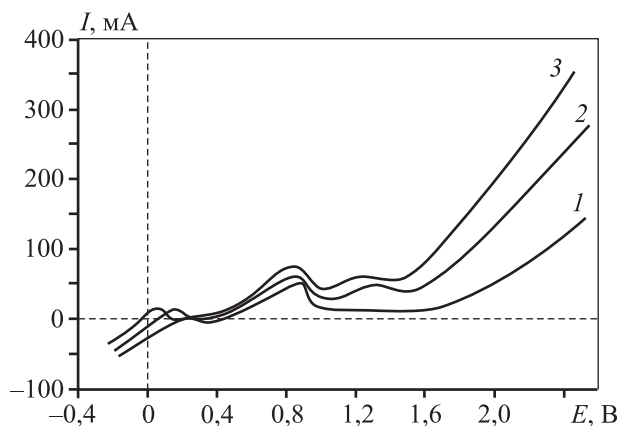


Рис. 8. Ветви прямого хода циклических вольтамперограмм NiS при $t = 90 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в $67,22 \text{ г/дм}^3 \text{ CuCl}_2$ с добавками NaCl NaCl, г/дм^3 : 1 – 50, 2 – 100, 3 – 200

кого пика в электроотрицательную область; незначительное увеличение тока второго (большого) пика; значительное повышение тока на площадке пассивации, причем характер кривой на площадке пассивации приобретает характер пика (выпуклости), что свидетельствует о частичном растворении пассивационной пленки. Наличие второй волны объясняется образованием комплексов $[\text{CuCl}_2]^-$ [4, 9], а в случае CuS — также указывается на существование двух стадий [4, 13].

Поведение NiS в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Как показали сравнительные исследования, наибольшие токи анодного растворения NiS наблюдаются в нитратно-бромидных системах. Сравнивая анодные ветви ЦВА для NiS в $96,8 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ с добавкой $200 \text{ г/дм}^3 \text{ KBr}$ и для NiS в $67,22 \text{ г/дм}^3 \text{ CuCl}_2$ с добавкой $200 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ (рис. 9), можно видеть, что в случае хлоридов (кр. 1) растворение пассивирующей пленки (выпуклый участок) происходит в области потенциалов от 1,1 до 1,4 В, а в нитратно-бромидном растворе (кр. 2) этот процесс характеризуется прямой линией и протекает при «токах пассивации» в 2–3 раза больших.

Кроме того, на поверхности электрода (рис. 10) наблюдается явление вытеснения пассивирующей пленки расплавленной серой. При высоких анодных потенциалах в нитратно-бромидной системе на поверхности электрода вообще нет никакой пассивирующей пленки — только светло-золотая поверхность NiS и расплавленная сера.

Пассивирующая пленка появляется на поверхности NiS при низких анодных потенциалах, в ходе ее растворения образуется расплавленная

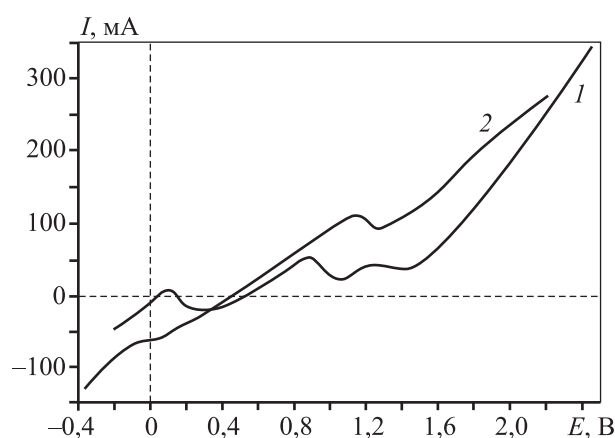


Рис. 9. Ветви прямого хода циклических вольтамперограмм NiS при $t = 90 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в растворах $67,22 \text{ г/дм}^3 \text{ CuCl}_2 + 200 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ (1) и $96,8 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 200 \text{ г/дм}^3 \text{ KBr}$ (2)

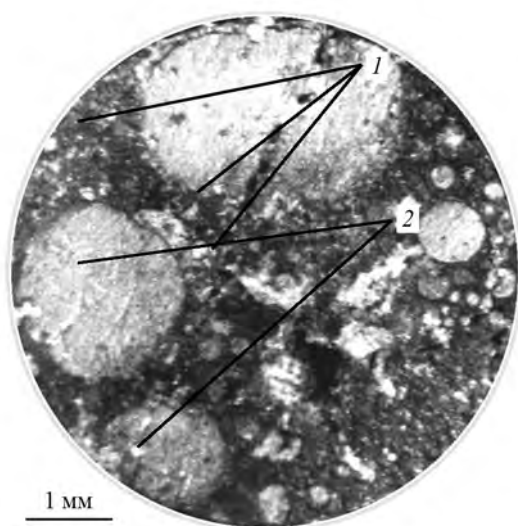


Рис. 10. Растворение пассивирующей пленки на поверхности NiS в растворе $96,8 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2 + 200 \text{ г/дм}^3 \text{ KBr}$ при $t = 90^\circ \text{C}$
1 – сера (S), 2 – сульфид никеля (NiS)

сера (светлые круглые участки на рис. 10), которая плотно прилипает к поверхности сульфида и постепенно вытесняет пассивирующую пленку.

Поведение NiS в медно-аммиачных растворах. Появление ионов меди в аммиачном растворе приводит к практически беспассивационному анодному растворению сульфида никеля (рис. 11), при-

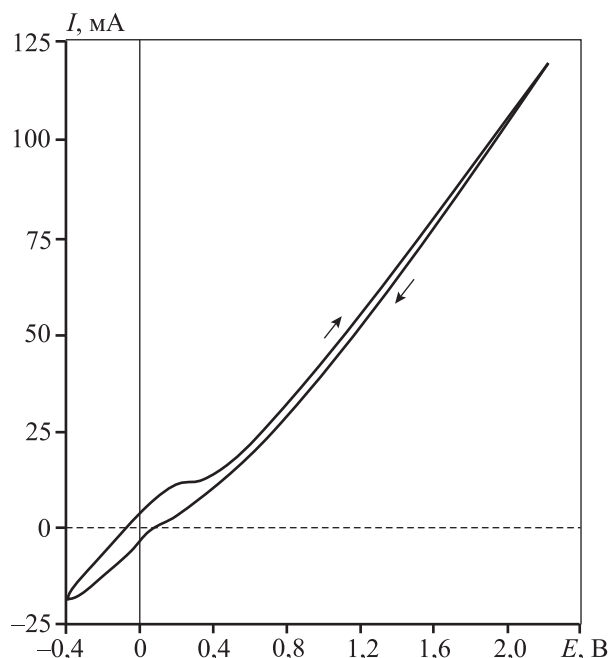


Рис. 11. Циклическая вольтамперограмма NiS при $t = 60 \pm 0,5^\circ \text{C}$ в растворе $113,77 \text{ г/дм}^3 [\text{Cu(NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 226,7 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$

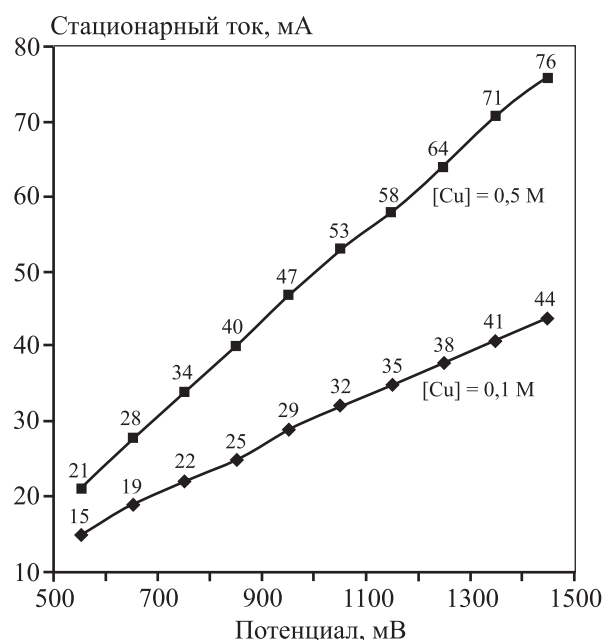


Рис. 12. Поведение NiS в растворах $226,7 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$ с добавками $[\text{Cu(NH}_3)_4]\text{SO}_4 - 22,8 \text{ г/дм}^3$ ($[\text{Cu}] = 0,1 \text{ M}$) и $113,77 \text{ г/дм}^3$ ($[\text{Cu}] = 0,5 \text{ M}$) при $t = 60 \pm 0,5^\circ \text{C}$

Цифрами у точек обозначены значения стационарных токов

чем стационарные токи ведут себя стабильно, а повышение концентрации меди приводит к увеличению скорости процесса (рис. 12).

Хотя в настоящее время большинство гидрометаллургических производств ориентировано на кислотные схемы переработки сульфидов никеля, положительные результаты, полученные при исследовании анодного растворения NiS в сульфитно-аммиачных и медно-аммиачных средах, открывают возможности разработки новых технологий с использованием данных сред, что становится особенно актуально при возрастании экологических требований и необходимости переработки бедного и некондиционного сырья.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено следующее:

1. В растворах, содержащих сульфат-ионы, в интервале потенциалов от 100 до 1000 мВ сульфид никеля находится в пассивном состоянии.

2. Бихромат калия оказывает депассивирующее действие на процесс анодного растворения NiS: образующееся плато пассивации в области $E = 0,8 + 1,2 \text{ В}$ практически исчезает после введения $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ свыше 24 г/дм^3 , при этом установлено, что

оптимальная концентрация бихромата калия составляет 30 г/дм³.

3. При растворении NiS в присутствии K₂Cr₂O₇ происходит окисление сульфидной серы до SO₄²⁻.

4. В чистом растворе Na₂SO₃ происходит интенсивное растворение NiS, сопровождающееся образованием нерастворимых гидроксосоединений Ni²⁺, состав которых меняется с изменением pH.

5. Совместное действие NH₄OH и Na₂SO₃ вызывает интенсивное растворение NiS с образованием аммиачных комплексов [Ni(NH₃)_n]²⁺.

6. Наличие в медьсодержащих электролитах анионов кислот, способных к комплексообразованию как с Cu(I), так и с Cu(II), способствует ускорению анодного растворения NiS.

7. Самые значительные скорости анодного растворения NiS наблюдаются в случае нитратно-бромидной системы; пассивирующая пленка, образующаяся на поверхности NiS при низких анодных потенциалах, в ходе своего растворения способствует образованию расплавленной серы, которая плотно прилипает к поверхности сульфида и постепенно вытесняет пассивирующую пленку.

8. При добавках 200 г/дм³ KBr к 96,8 г/дм³ Cu(NO₃)₂ наблюдаются большие скорости растворения NiS, чем в случае добавки 200 г/дм³ NaCl к раствору 67,22 г/дм³ CuCl₂.

Работа выполнена в рамках финансируемой грантовой научной темы АР 05132500 «Фундаментальные исследования электрохимического поведения сульфидов цветных, редких и благородных металлов Казахстана с выходом на разработку эффективных инновационных технологий их комплексной, безотходной переработки с получением металлических нанопорошков и наногубок» ГУ МОН РК.

Литература/References

1. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. В 3 т. М.: Наука и технология, 2001.
Reznik I.D., Ermakov G.P., Shneerson Ya.M. Nickel. In 3 Vols. Moscow: Nauka i tekhnologiya, 2001 (In Russ.).
2. Колесников А.С., Назарбекова С.П., Байболов К.С., Джолдасова Ш.А. Термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в системе Fe₂O₃—NiO—CoO—C. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017. No. 3. P. 37—44. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-37-44>.
Kolesnikov A.S., Nazarbekova S.P., Baibolov K.S., Dzholdasova Sh.A. Thermodynamic simulation of chemical and phase transformations in the Fe₂O₃—NiO—CoO—C system. Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy). 2017. No. 3. P. 37—44. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-37-44> (In Russ.).
3. Калашиникова М. Научные основы современной гидрометаллургии никеля и меди. Lambert Academic Publishing, 2011.
Kalashnikova M. The scientific basis of modern hydrometallurgy of Nickel and copper. Lambert Academic Publishing, 2011 (In Russ.).
4. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985.
Brauer G. Guide to inorganic synthesis. Moscow: Mir, 1985 (In Russ.).
5. Seggiana M., Vitolo S., D'Antoneb S. Recovery of nickel from Orimulsion fly ash by iminodiacetic acid chelating resin. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 81. No. 1. P. 9—14.
6. Alibhai K.A.K., Dudeney A.W.L., Leak D.J., Agatzini S., Tzeferis P. Bioleaching and bioprecipitation of nickel and iron from laterites. *FEMS Microbiol. Rev.* 1993. Vol. 1—3. P. 87—96.
7. Касиков А.Г., Кишуманева Е.С., Максимов В.И. Использование элементарной серы для приготовления модификатора флотации медно-никелевых руд. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2006. No. 2. С. 16—21.
Kasikov A.G., Kshumaneva E.S., Maksimov V.I. The use of elemental sulfur for the preparation of the flotation modifier of copper-Nickel ores. Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings Non-Ferrous Metallurgy). 2006. No. 2. P. 16—21 (In Russ.).
8. Kolesnikov A.S. Kinetic investigations into the distillation of nonferrous metals during complex processing of waste of metallurgical industry. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 1. P. 1—5.
9. Кишуманева Е.С., Касиков А.Г. Выщелачивание остатков синтеза карбонильного никеля растворами хлорида железа (III). *Журн. прикл. химии*. 2007. Т. 80. No. 4. С. 549—554.
Kshumaneva E.C., Kasikov A.G. Leaching of carbonyl Nickel synthesis residues with iron (III) chloride solutions. Zhurnal prikladnoi khimii. 2007. Vol. 80. No. 4. P. 549—554 (In Russ.).
10. Kolesnikov A.S., Sergeeva I.V., Botabaev N.E., Al'zhanova A.Zh., Ashirbaev Kh.A. Chemical and phase transitions in oxidized manganese ore in the presence of carbon. *Steel Transl.* 2017. Vol. 47. No. 9. P. 605—609. DOI: 10.3103/S0967091217090078.
11. Chanturiya V., Makarov V., Forsling W., Makarov D., Vasil'eva T., Trofimenko T., Kuznetsov V. The effect of crystallochemical peculiarities of nickel sulphide minerals on flotation of copper-nickel ore. *Int. J. Miner. Process.* 2004.

- Vol. 74. No. 1—4. P. 289—301. DOI: 10.1016/j.minpro.2004.02.001.
12. Колесников А.С., Сергеева И.В., Ботабаев Н.Е., Альжанова А.Ж., Аширбаев Х.А. Термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в системе окисленная марганцевая руда — углерод. *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 2017. Т. 60. No. 9. С. 759—765. Kolesnikov A.S., Sergeeva I.V., Botabaev N.E., Al'zhanova A.Zh., Ashirbaev Kh.A. Thermodynamic simulation of chemical and phase transformations in the system of oxidized manganese ore — carbon. *Izvestiya Vuzov. Chernaya Metallurgiya*. 2017. Vol. 60. No. 9. P. 759—765 (In Russ.).
13. McDonald C.E. Chlorosulfuric acid. In Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 5th ed. Vol. 6. N.Y.: John Wiley & Sons, 2006.
14. Yu D., Torstein A., Utigard T., Barati M. Fluidized bed selective oxidation sulfation roasting of nickel sulfide concentrate. Part I: Oxidation roasting. *Metall. Mater. Trans. B*. 2014. Vol. 45. P. 653—661.
15. Yu D., Torstein A., Utigard T., Barati M. Fluidized bed selective oxidation sulfation roasting of nickel sulfide concentrate. Part II: Sulfation roasting. *Metall. Mater. Trans. B*. 2014. Vol. 45. P. 662—674.
16. Liu X.W., Feng Y.L., Li H.R. Recovery of valuable metals from a low-grade nickel ore using an ammonium sulfate roasting-leaching process. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2012. Vol. 19. No. 5. P. 377—383.
17. Wang C.Y., Zhong S., Bradhurst D.H. Ni/Al/Co-substituted α -Ni(OH)₂ as electrode materials in the nickel metal hydride cell. *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 330—332. P. 802—805.
18. Provazi K., Giz M.J. The effect of Cd, Co and Zn additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behaviour. *J. Power Sources*. 2001. No. 102. P. 224—232.
19. Liu L.P., Zhou Z.T., Peng C.H. Sonochemical intercalation synthesis of nano gamma-nickel oxyhydroxide: Structure and electrochemical properties. *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 54. No. 2. P. 434—441.
20. Van Bomme A., Dahn J.R. Analysis of the growth mechanism of coprecipitated spherical and dense nickel, manganese, and cobalt-containing hydroxides in the presence of aqueous ammonia. *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21. No. 8. P. 1500—1503.
21. Tzanetakis N., Scott K. Recycling of nickel—metal hydride batteries. I: Dissolution and solvent extraction of metals. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2004. Vol. 79. No. 9. P. 919—926.
22. Innocenzi V., Veglio F. Separation of manganese, zinc and nickel from leaching solution of nickel-metal hydride spent batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 129—130. P. 50—58.
23. Nayl A.A. Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336. *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 173. No 1. P. 223—230.
24. Juang R.S., Kao H.C. Extraction separation of Co(II)/Ni(II) from concentrated HCl solutions in rotating disc and hollow-fiber membrane contactors. *Sep. Purif. Technol.* 2005. Vol. 42. No. 1. P. 65—73.
25. Amin M.A., Shokry E.M. Mabrouk. Nickel corrosion inhibition in sulfuric acid electrochemical studies, morphologies, and theoretical approach. *Corrosion*. 2012. Vol. 68. No. 8. P. 699.