

УДК 546.78

Резніченко В.В., Бутенко А.М., Резніченко Г.М., Лобойко В.О., Юрченко Г.О.

КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ РЕАКЦІЇ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛІЧНОГО НІКЕЛЮ З ЙОГО ОКСАЛАТУ

Вступ. Комплексна переробка вторинних сировинних ресурсів, які містять нікель та інші неорганічні сполуки, в тому числі і вольфрам, на сьогоднішній день являє собою досить перспективний шлях отримання деяких стратегічних металів. Тому розділення на компоненти відходів на основі вольфраму та інших сполук, наприклад, що знаходяться у вигляді відпрацьованих виробів із сплаву ВНЖ-90, дають змогу одержати вольфрам, нікель та залізо.

Постановка задачі досліджень. Нікель є достатньо дорогим і розповсюдженим металом для виготовлення різноманітних сплавів, що використовується у таких галузях господарства як металургійна, хімічна тощо. Його можна отримати, наприклад, у разі застосування технології комплексної переробки вторинної вольфрамвмісної сировини, за допомогою якої одержують не тільки основний компонент – вольфрам, а також і нікель, вміст останнього у випадку сплаву ВНЖ-90 складає $\approx 7\%$ мас.

Одержанню нікелю передують стадії кислотного вилучення невольфрамвмісних компонентів, хімічне розділення нікелю та заліза, що містить сплав ВНЖ, з кислого розчину їх сполук шляхом осадження останнього з наступним відокремленням отриманого осаду, і, нарешті, осадження нікелю у вигляді нікол (II) оксалату.

Безпосереднє отримання нікелю відбувається шляхом термічного розкладання NiC_2O_4 в інертній атмосфері у відповідності до рівняння реакції



Він являє собою два пов'язаних між собою процеси, перший із яких можна представити рівнянням (2)



а другий – рівнянням (3)



Термодинамічні розрахунки імовірності перебігу реакцій (2) та (3) зведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Значення термодинамічних параметрів реакцій (2) та (3) за температури $T = 673$ К

Тип реакції	Значення термодинамічних параметрів		
	ΔH_{298}^0 , кДж	ΔS_{298}^0 , Дж/К	ΔG_T^0 , кДж
(2)	+119,5	+317,0	-94,3
(3)	-43,5	+8,0	-44,0
Сумарна (1)	+76,0	+325,0	-138,3

Аналіз проведених розрахунків показує, що за $T = 673$ К перебіг реакції (2), (3), а отже і сумарної реакції (1) є термодинамічно імовірним. Дані табл. 1 вказують також і на те, що сумарний процес повинен перебігати із поглинанням енергії.

Експериментальні дослідження. Визначення кінетичних параметрів процесу, температури, часу його проведення тощо, являє собою необхідну складову, яку треба дослідити у рамках створення маловідходної технології переробки вторинної вольфрамвмісної сировини.

Для встановлення кінетичних параметрів реакції термічного розкладання нікол (II) оксалату нами використовувались дані дериватографічного аналізу, зокрема криві ДТА. Експеримент здійснювали в неізо-термічних умовах. Математичні розрахунки проводили з використанням початкового диференційного рівняння [1]

$$d\alpha / d\tau = k(T) \cdot f(\alpha_i) , \quad (4)$$

де $d\alpha/d\tau$ – швидкість реакції (1); $f(\alpha_i)$ – функція ступеня конверсії; $k(T)$ – константа швидкості у відповідності з рівнянням Арреніуса; α_i – ступінь завершення реакції до моменту часу τ_i .

Отримати найбільш точні значення уявної енергії активації (E_a) і предекспоненційного множника (A) можливо у разі використання відповідного кінетичного рівняння. В першу чергу для розрахунку вибирали функцію ступеня конверсії для простих реакцій [2]

$$f(\alpha_i) = (1 - \alpha_i)^n, \quad (5)$$

де n – порядок реакції.

Для неізотермічного експерименту, який проходить за постійної швидкості нагріву $\beta = dT/d\tau = const$, рівняння (4) (використовуючи рівняння (5)) можна представити в наступному вигляді

$$d\alpha/dT = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) \cdot f(1 - \alpha_i)^n, \quad (6)$$

де β – швидкість нагріву; E – уявна енергія активації процесу; R – універсальна газова стала; T – температура.

Для розрахунків кінетичних параметрів реакції шляхом логарифмування та перегрупування рівняння (4) приймає наступний вигляд

$$\ln \alpha_i' - n \ln(1 - \alpha_i) = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} = \ln k(T). \quad (7)$$

Кінетичний аналіз зводиться до отримання лінійної залежності логарифмічної функції лівої частини рівняння (7) від зворотної температури шляхом підбору порядку реакції.

Перевірку розрахованих кінетичних параметрів здійснювали за допомогою основного аналітичного рівняння, що отримується шляхом інтегрування рівняння (4) з подальшим перетворенням його у вигляд неізотермічного експерименту [1]

$$g(\alpha_i) = \frac{ART_i^2}{\beta E} \exp(-E/RT_i), \quad (8)$$

де $g(\alpha_i)$ – інтегральна форма кінетичного рівняння.

$$g(\alpha_i) = -\ln(1 - \alpha_i) \text{ для } n = 1, \\ g(\alpha_i) = (1 - n)^{-1} \left(1 - (1 - \alpha_i)^{1-n} \right) \text{ для } n \neq 1.$$

На рис. 1 представлені теплові ефекти реакції термічного розкладання нікол (II) оксалату за умов проведення дериватографічного аналізу.

Ступень завершеності реакції (рис. 2) розраховували за формулою

$$\alpha_i = \frac{\partial q_i}{\partial T_i} \cdot \frac{1}{\Delta Q}, \quad (9)$$

де ∂q_i – кількість теплоти, яке виділилося за T_i

На рис. 3 представлена лінійна залежність реакції (1) в рамках рівняння (6). Експериментальні дані найбільш оптимально спрямляються в лінійну залежність для всіх швидкостей нагріву за $n = 1$. Розраховані значення E_a , і A представлені в табл. 2. Теоретичні кінетичні криві ступеня завершення реакції для цих параметрів зображені суцільними лініями на рис. 2, які обчислювали за допомогою рівняння (8).

Теоретичні криві, які побудовані за допомогою єдиних кінетичних параметрів (табл. 2) для різних швидкостей нагріву і найбільш оптимально співпадають з експериментальними даними представленими на рис. 4.

Аналіз отриманих даних свідчить, що з єдиними значеннями енергії активації та предекспоненційного множника для різних швидкостей нагріву залежність ступеня завершення реакції термічного розкладання нікол (II) оксалату спостерігається збіжність з розрахованими даними, які були отримані з експеримента-

льно встановлених, але у разі швидкості нагріву 2,5 град/хв відбувається деяке відхилення кінетичних кривих однієї від іншої. Це, напевно, можна пояснити значенням теплопровідності нікол (II) оксалату коли за умов його повільного нагрівання також відбувається і повільне утворення продукту реакції.

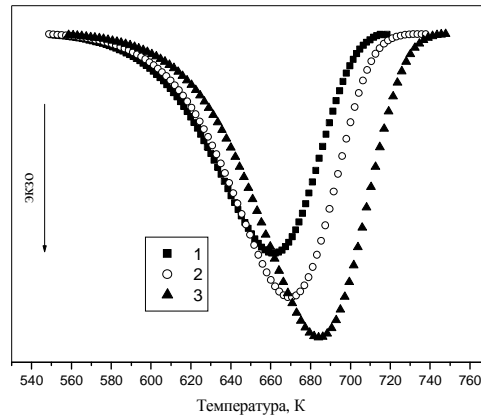


Рисунок 1 – Теплові ефекти реакції термічного розкладання нікол (II) оксалату за різних швидкостей нагріву: 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 10 К/хв

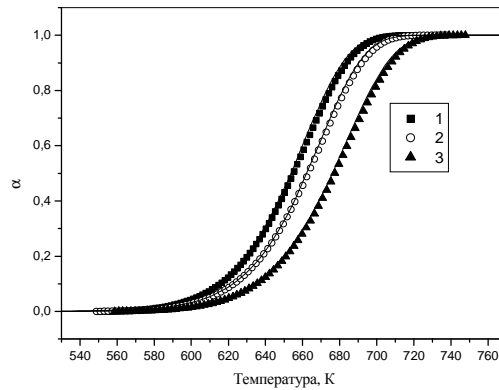


Рисунок 2 – Залежність ступеня завершення реакції термічного розкладання нікол (II) оксалату для різних швидкостей нагріву: 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 10 К/хв

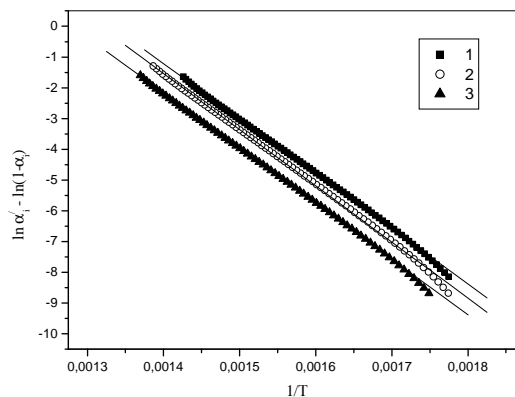


Рисунок 3 – Залежність $\ln \alpha_i / (1 - \alpha_i)$ від $1/T$ за різних швидкостей нагріву: 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 10 К/хв

Досить високе значення енергії активації можна пояснити тим, що спочатку перебігає процес (2), що підтверджується термодинамічними розрахунками, адже, виходячи з ізобарно-ізотермічного потенціалу, реакція (2) більш ніж в два рази імовірніша за реакцію (3), і тільки після цього починає перебігати реакція (3), що в сумі і приводить к такому значенню E_a за першого порядку, тому що останній являє собою лише відображення сумарної реакції (1).

Висновок. Отже, в результаті проведених досліджень термічного розкладання нікол (II) оксалату з одночасним отриманням металічного нікелю за різних швидкостей нагріву встановлено, що процес пере-

бігає за першим порядком із значенням предекспоненційного множника $A = 1,36 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ та величиною уявної енергії активації $E_a = 141,8 \text{ кДж/моль}$, що дозволяє рівняння Арреніуса щодо реакції термічного відновлення нікелю представити у вигляді

$$k = 1,36 \cdot 10^8 \cdot e^{\frac{-1,418 \cdot 10^5}{RT}} \quad (10)$$

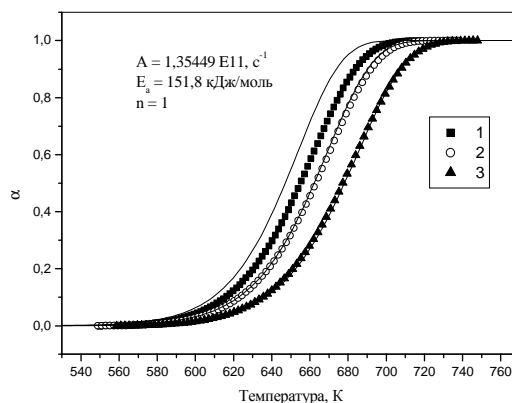


Рисунок 4 – Залежність ступеня завершення реакції з єдиними значеннями E_a та A за різних швидкостей нагріву: 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 10 К/хв

Таблиця 2 – Кінетичні параметри реакції процесу термічного розкладання нікол (II) оксалату

$\beta, \text{K} / \text{хв}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$A, \text{сек}^{-1}$	R , коефіцієнт кореляції	n
2,5	138,9	$5,75 \cdot 10^7$	0,9996	1
5	141,8	$1,36 \cdot 10^8$	0,99943	1
10	140,0	$1,07 \cdot 10^8$	0,99968	1

Література

1. Берштейн В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. – Л.: Химия. – 1990. – 256 с.
2. Крамаренко В.Ю. Кинетическая модель неизотермической тримеризации гексаметилендиизоцианата в присутствии каталитической системы эпоксид-третичный амин / В.Ю. Крамаренко // Украинский химический журнал. – 2007. – Т. 73, №11. – С. 58–63.

Bibliography (transliterated)

1. Bershtejn V.A. Differencial'naja skanirujushhaja kalorimetrija v fizikohimii polimerov V.A. Bershtejn, V.M. Egorov. – L.: Himija. – 1990. – 256 p.
2. Kramarenko V.Ju. Kineticheskaja model' neizotermicheskoj trimerizacii geksametilendiizociana-ta v prisutstvii kataliticheskoi sistemy jepoksid-tretichnyj amin V.Ju. Kramarenko Ukrainskij himicheskij zhurnal. – 2007. – Т. 73, #11. – p. 58–63.

УДК 546.78

Резниченко В.В., Бутенко А.Н., Резниченко А.М., Лобойко В.А., Юрченко А.А.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ ИЗ ЕГО ОКСАЛАТА

В статье приведены результаты исследований степени разложения оксалата никеля в зависимости от времени проведения процесса. Определены термодинамические параметры получения металлического никеля путем термического восстановления NiC_2O_4 в инертной атмосфере, рассчитаны значения предэкспоненциального множителя и кажущейся энергии активации.

Reznichenko V.V., Butenko A.N., Reznichenko A.M., Loboyko V.O., Yurchenko A.A.

KINETIC PARAMETERS OF THE METAL NICKEL PRODUCTION REACTION FROM ITS OXALATE

The article contains results of the research of degree of nickel oxalate decomposition subject to process's duration. The thermodynamic parameters of metal nickel production by thermal reduction NiC_2O_4 in an inert atmosphere were defined. Values of pre-exponential multiplier and apparent activating energy were estimated.