

алкоксиаминогруппы // Вісн. Дніпропетровськ. ун-ту. Хімія. – 2006. – Вип. 12. – С. 68 – 76. **19.** Штамбург В. Г., Пleshкова А. П., Сердюк В. Н., Ивонин С. П. /N-Ацилокси-N-алкоксимочевины // Журн. орган. хим. – 1999. – Т.29, вып. 10. – С.1578 – 1579. **20.** Штамбург В. Г., Клоц Е. А., Сердюк В. Н., Штамбург В. Г., Ивонин С. П. / Получение и алкоголиз N-ацилокси-N-алкоксимочевин // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, № 7. – С. 49 – 55. **21.** Shtamburg V. G., Shishkin O. V., Zubatyuk R. I., Kravchenko S. V., Shtamburg V. V., Distanov V. B., Tsygankov A. V., Kostyanovsky R. G. / Synthesis, structure and properties of N-alkoxy-N-(1-pyridinium)urea salts, N-alkoxy-N-acyloxyureas and N,N-dialkoxyureas // Mendeleev Commun. – 2007. - № 17. - P. 178 – 180. **22.** Perronnet J., Demoute J. P. / Approach to the 1-methoxy-2-benzimidazolinones // Gazz. Chim. Ital. -1982/ - Vol. 112. – P/507-511. **23.** Romero A. G., Darlington W. H., McMillan M.W. / Synthesis of the Selective D₂ Receptor Agonist PNU-95666E from d-Phenylalanine Using a Sequential Cyclization Strategy // J. Org. Chem. – 1997/ - V.62. –P/6582-6587. **24.** Sheldrick G. M. / A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data // Acta Cryst., Sect. A. – 2008. – V.64. - P. 112-122.

УДК 547.495:547.93

Зручний метод синтезу N,N-диалкоксикарбаматів и N,N-диалкоксисечовин / Штамбург В. Г., Штамбург В. В., Герасіменко М. В., Мазепа О. В., Шишкін О. В., Зубатюк Р. І., Кравченко С. В. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - №44(950) . С. 96 - 113.

Запропонований новий метод синтезу труднодоступних та стерично затруднених N,N-диалкоксикарбаматів и N,N-диалкоксисечовин алкоголізом N-хлор-N-алкоксикарбаматів та N-хлор-N-алкоксисечовин, відповідно, у присутності трифторацетату Аргентуму. Іл.: 16. Бібліогр.: 24 назв.

Ключові слова: N,N-диалкоксикарбамати, N,N-диалкоксисечовини, N-хлор-N-алкоксикарбамати, N-хлор-N-алкоксисечовини, трифторацетату Аргентуму.

UDC 547.495:547.93

The new synthesis method of N,N-dialkoxycarbamates and N,N-dialkoxyureas / Shtamburg V., Shtamburg V., Gerasimenko M., Mazepa A., Shishkin O., Zubatyuk R., Kravchenko S. // Bulletin of NTU “KhPI”. Subject issue : New decisions of modern technologies. – Kharkiv: NTU “KhPI”. – 2012. – №44(950), P. 96 - 113.

The new synthesis method of hard-to-reach and sterically hindered N,N-dialkoxycarbamates and N,N-dialkoxyureas by alkogolysys N-chloro-N-alkoxycarbamates anf N-chloro-N-alkoxyureas respectively in the presence of argentums trifluoroacetate has been proposed. Im.: 16; Bibliogr.: 24

Keywords: N,N-dialkoxycarbamates, N,N-dialkoxyureas, N-chloro-N-alkoxycarbamates, N-chloro-N-alkoxyureas, argentums trifluoroacetate.

Надійшла до редакції 31.07.2012

УДК 666.29.022:546.74

А. А. ЮРЧЕНКО, аспір., НТУ «ХПІ», Харків;

А. Н. БУТЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Харків

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ (II) ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

В статье приведены основные методы переработки никельсодержащего сырья. Рассмотрены достоинства гидрометаллургических способов извлечения никеля из вторичного сырья, в частности железо-никелевых аккумуляторов. Рассчитаны основные кинетические характеристики данного процесса. Из.: 2. Библиогр.: 9 назв.

© А.А. ЮРЧЕНКО, А.Н. БУТЕНКО, 2012

Ключевые слова: никель (II) гидроксид, извлечение, концентрация

Введение

На Украине одним из весьма распространенных видов никельсодержащего вторичного сырья являются отработанные положительные электроды никель-железных аккумуляторов, в которых содержание никеля составляет примерно 8-10 % от массы аккумулятора. Ежегодные потери никеля с подобным ломом составляют тысячи тонн, поэтому актуальность переработки указанного вторичного сырья в последние годы существенно возросла. К сожалению, до настоящего времени так и не разработано общепринятых технологических принципов переработки вторичного никельсодержащего сырья. И все же, на основе анализа множества литературных источников [1-5], можно выделить два основных способа: пирометаллургический, когда в качестве конечного продукта извлечения является ферроникель и гидрометаллургический – в этом случае получают как металлический никель, так и широкий спектр продуктов различных соединений никеля.

В связи с этим в химической технологии предпочтение отдают гидрометаллургическому способу переработки вторичного никельсодержащего сырья, характеризующегося сравнительно высокой экологичностью и низкими энергозатратами. Однако, описанные в литературе разновидности технологий гидрометаллургической переработки никельсодержащего сырья, в силу различных обстоятельств, нашли применения лишь в лабораторных и полупромышленных масштабах. Они основаны на переработке твердых никельсодержащих отходов с использованием аммиачного или кислотного выщелачивания из них соединений никеля.

Применение аммиачного выщелачивания [6] соединений никеля из положительных электродов никель-железных аккумуляторов не требует предварительной разборки ламелей и препятствует переходу в раствор одной из самых трудно отделяемых примесей железа. К сожалению, малая растворимость аммиакатов никеля (II) в воде делают такой процесс экономически нерациональным для малых предприятий.

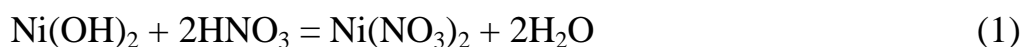
При кислотном выщелачивании, металлические элементы, содержащиеся в активной массе, переходят в сульфаты, нитраты, хлориды или другие водорастворимые соединения. После чего из них получают соответствующие гидроксиды и подвергают очистке от примесей. Высокая растворимость солей никеля (II) [7] делает кислотное выщелачивание этого металлического элемента более эффективным, чем аммиачное. Однако кислотное выщелачивание требует предварительно осуществлять механическую разделку ламелей.

Скорость выщелачивания может изменяться в ходе процесса, так как она зависит от концентрации реагентов, температуры, скорости перемешивания и т.д. Гетерогенный процесс выщелачивания включает в себя как минимум три основных стадии [8], а именно транспорт реагентов к реакционной поверхности, само химическое взаимодействие и отвод растворенных продуктов в объем раствора. Поэтому очень важно, в связи с этим, нахождение лимитирующей стадии технологического процесса.

Целью данной работы было изучение основных кинетических характеристик процесса кислотного выщелачивания соединений никеля (II) из положительных электродов отработанных никель-железных аккумуляторов для изыскания путей усовершенствования известных технологий извлечения никеля из никельсодержащего сырья.

Экспериментальная часть

В данной работе, особое внимание уделяли изучению зависимости эффективности процесса от времени и температуры извлечения соединений никеля (II). Выщелачивание проводили из отработанной активной массы, предварительно полученной из ламелей, масса которой составляла 100 г. Объект исследования подвергали действию раствора разбавленной нитратной кислоты при разных температурах и с обязательным условием постоянного перемешивания реакционной смеси магнитной мешалкой, согласно уравнению реакции (1):



Эксперимент проводили в интервале температур от 303 до 323 К. Полученные результаты отражающие зависимость массовой доли выщелаченных соединений никель (II) от времени представлены на рис.1.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что повышение температуры способствует увеличению скорости выщелачивания, содержащегося в активной массе элемента никеля.

Для определения порядка реакции перехода водонерастворимого никеля (II) гидроксида в его нитрат использовали аналитический метод [9], или так называемый, метод подстановки. Для этого полученные экспериментальные данные подставляли в выражение константы скорости разных целочисленных порядков и сравнивали между собой значения констант скоростей для каждого кинетического уравнения.



Рис. 1. Зависимость степени извлечения соединений никеля (II) из активной массы от времени выщелачивания

Для реакции первого порядка $\kappa' = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\omega_0}{\omega}; \quad (2)$

для реакции второго порядка $\kappa'' = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{\omega} - \frac{1}{\omega_0} \right); \quad (3)$

для реакции третьего порядка $\kappa''' = \frac{1}{2\tau} \cdot \left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\omega_0^2} \right), \quad (4)$

где $\omega_0[\text{Ni(OH)}_2]$ - исходная массовая доля никель (II) гидроксида в активной массе положительных электродов отработанных никель-железных

аккумуляторов, %; $\omega[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ – остаточная массовая доля никель (II) гидроксида в активной массе, %; τ – время контактирования, с.

Расчеты показали, что значения констант скоростей для реакций 2-го и 3-го порядка при температуре $T = 323 \text{ K}$ изменяются в процессе протекания реакции от 4 до 9 раз. В то время, как рассчитанные по уравнению реакции 1-го порядка колеблются относительно некоторой средней величины равной $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$.

Аналогичный вывод можно сделать и на основе расчета значений констант скоростей и при остальных исследуемых температурах.

С помощью полученных значений констант скоростей находили величину кажущейся энергии активации, температурный коэффициент реакции и некоторые другие кинетические показатели реакции образования никель (II) нитрата.

Для нахождения значения кажущейся энергии активации применяли уравнение Аррениуса, согласно которому:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right)}{T_2 - T_1}, \quad (5)$$

R – мольная газовая постоянная, $8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$.

Полученное значение кажущейся энергии в среднем составляет $16387,54 \text{ Дж/моль}$ или $16,4 \text{ кДж/моль}$.

Кажущуюся энергию активации определяли и графическим методом. В связи с этим строили график зависимости $\ln k$ от $1/T$ (рис. 2), используя данные табл., а потом уже из такой графической зависимости находили значение $\text{tg } \beta$.

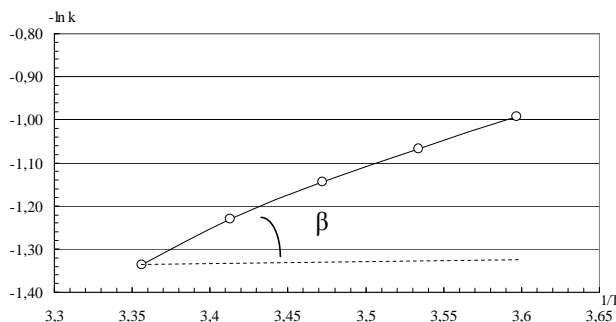


Рис. 2. Влияние температуры на константу скорости реакции образования никель (II) нитрата из никель (II) гидроксида

Таблица - Зависимость константы скорости реакции образования никель (II) нитрата от температуры

Температура, T	$(1/T) \cdot 10^3$	Константа скорости, $k \cdot 10^2$	$-\ln k$
303	3,300	2,70	- 0,9932
308	3,247	2,91	-1,0681
313	3,195	3,14	- 1,1442
318	3,145	3,53	- 1,2613
323	3,096	4,04	- 1,3962

Данные рис. 2 дают возможность рассчитать значения $\text{tg } \beta$, которое составляет $1,97 \cdot 10^3$.

Зависимость кажущейся энергии активации от величины $\text{tg } \beta$ можно представить известным уравнением:

$$E_a = R \cdot \text{tg } \beta \quad (6)$$

В таком случае величина E_a составляет

$$E_a = 8,31 \cdot 1,97 \cdot 10^3 = 16,4 \text{ кДж/моль}$$

Расчитанное значение кажущейся энергии активации совпадает с найденным выше, что свидетельствует о их достоверности и характеризует процесс образования никель (II) нитрата из никель (II) гидроксида как такой, который протекает во внешнедиффузионной области.

Температурный коэффициент реакции γ находили используя эмпирическое уравнение Вант-Гоффа:

$$\gamma^5 = \frac{k_{298}}{k_{278}} \quad (7)$$

Величину температурного коэффициента исследуемого процесса рассчитывали и исходя с одной из разновидностей уравнения Аррениуса:

$$\gamma = e^{\frac{10 \cdot E_a}{R \cdot T^2}} \quad (8)$$

Подстановка рассчитанного ранее значения E_a в приведенное уравнение (8) дает возможность получить значение температурного коэффициента реакции, которое в среднем составляет 1,209. Оно характерно для большинства гетерогенных реакций, которые протекают во внешнедиффузионной области.

К основным кинетическим параметрам, характеризующим, какую-либо, химическую реакцию относят также энтальпию и энтропию активации.

$$\Delta H^\# = E_a - RT, \quad (9)$$

где $\Delta H^\#$ - энтальпия активации, Дж/моль.

При температуре 323 К, согласно уравнению (9), она принимает значение 13703,41 Дж/моль.

Энтропию реакции определяли по уравнению (10):

$$\Delta S^\# = 8,31 \cdot \left(\ln \frac{k \cdot N_A \cdot h}{R \cdot T} + \frac{E_a}{R \cdot T} \right) \quad (10)$$

где N_A - постоянная Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; h - постоянная Планка, $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $\Delta S^\#$ - энтропия активации, Дж/(моль·К); $T = 323$ К.

После подстановки в это уравнение экспериментальных данных, получили $\Delta S^\# = - 240,52$ Дж/(моль·К).

Выводы

Исходя из всего выше приведенного можно сделать следующие выводы:

1. В результате проведенных исследований установлено, что реакция извлечения соединений никеля (II) нитратной кислотой из активной массы электродов отработанных железо-никелевых аккумуляторов протекает во внешнедиффузионной области, о чем свидетельствуют значения ее кажущейся энергии активации E_a и порядка реакции n , равных соответственно 16,4 кДж/моль и 1.

2. С повышением температуры увеличивается скорость выщелачивания нитратной кислотой соединений никеля (II), подтверждение чему являются значения найденных констант скоростей и температурного коэффициента реакции.

Список литературы: 1. Цыганов А. С. Производство вторичных цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургиздат, 1961. – 302 с. 2. Худяков И. Ф., Дорошкевич А. П., Карелов С. В. Комплексное использование сырья при переработке лома и отходов тяжелых цветных металлов (Проблемы цветной металлургии). – М.: Металлургия, 1985. – 160 с. 3. Купряков Ю. П. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов. – Харьков: Основа, 1992. – 399 с. 4. Баранов А. А., Микуляк О. П., Резняков А. А. Технология вторичных цветных металлов и сплавов. – Киев: Вища шк., Головное изд-во, 1988. – 163 с. 5. Борбат В. Ф., Лец И. Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. – М.: Металлургия, 1976. – 360 с. 6. Демидов А. И., Красовицкая О. А. Извлечение никеля из отработанных электродов никель-железных аккумуляторов в аммиачных растворах // Журнал прикл. химии. – 2000. – Т.73. – 10. – С.1656-1660. 7. Худяков И. Ф., Тихонов А. М., Деев Д. И., Набойченко С. С. Металлургия меди, никеля и кобальта в двух томах. – Т.2 Металлургия никеля и кобальта. – М.: Металлургия, 1977. – 263 с. 8. Демидов А.И., Красовицкая О.А. Кинетика выщелачивания соединений никеля из отработанных электродов никель-железных аккумуляторов в аммиачных растворах // Журнал прикл. химии. – 2001. – Т.74. – 5. – с.717-721. 9. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 250 с.

УДК 666.29.022:546.74

Кінетика процесу кислотного вилучення сполук нікелю (II) із вторинної сировини / Юрченко Г. О., Бутенко А. М. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - № 44(950). С. 113-118.

У статті наведено основні методи переробки нікельвмістюючої сировини. Розглянуто привади гідрометалургійних способів вилучення нікелю із вторинної сировини, зокрема залізо-нікелевих акумуляторів. Розраховані основні кінетичні характеристики даного процесу. Л.: 2. Бібліогр.:9. назв.

Ключові слова: нікол (II) гідроксиду, вилучення, концентрація

UDK 666.29.022:546.74

Kinetics of the compounds acid leaching of nickel (II) from recycled materials/ Yurchenko A., Butenko A. // Bulletin of NTU “KhPI”. Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2012. - № 44(950), P. 113-118.

A brief characteristic of main extraction method of Nickel (II) compounds from recyclable materials that contain Nickel. A technology of selective extraction of Nickel (II) compounds from positive plates of used accumulators is shown. Main kinetic parameters of this process have been calculated. Im.:2 : Bibliogr.: 9

Key words: nickel (II) hydroxide, the extraction, the concentration of

Надійшла до редакції 02.08.2012