УДК 666.29.022:546.74

Г. О. ЮРЧЕНКО, викладач-стажист, НТУ «ХПІ»;
А. М. БУТЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»;
А. О. ЛАВРЕНКО, с.н.с., НТУ «ХПІ»;
М. А. БЛІНКОВ, студент, НТУ «ХПІ»

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ВИЛУЧЕННЯ НІКОЛ (II) ГІДРОКСИДУ БУФЕРНИМ РОЗЧИНОМ АМОНІАКУ Й АМОНІЙ ХЛОРИДУ

Розраховані кінетичні характеристики комплексу хімічних реакцій, які складають конкретні способи видобування нікелю з вторинної сировини. Наводяться висновки, що важливі для вибору кращого способу з метою його подальшого впровадження у виробництво.

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

Вступ. Проблема утилізації та переробки відходів, а також їх збору та транспортування є однією з нагальних з усього комплексу екологічних проблем будь-якого міста. Відходи у виробничій та побутовій сферах та їх накопичення в містах є джерелом істотної екологічної небезпеки та соціальної напруги, створюють негативний імідж населених пунктів держави. В цілому складається враження, що держава і муніципалітет нездатні раціонально й ефективно управляти вторинними ресурсами, у тому числі твердими промисловими та побутовими відходами.

З урахуванням сучасного технологічного рівня переробки відходів в Україні, серед загальної кількості відходів, що утворюються кожного року, реальну цінність становлять 410 – 430 млн. тонн, а утилізується лише третина загальної кількості відходів. При цьому частка вторинної сировини в загальному споживанні ресурсів в Україні становить 13 – 14%.

Вторинне використання нікелю в усьому світі традиційно актуально як з економічної, так і з природоохоронної точок зору. На Україні одним з поширених видів нікель вторинної сировини є відпрацьовані позитивні електроди нікель-залізних акумуляторів, що переробляються разом з рудним сировиною пірометалургійнкими способами на підприємствах нікелевої промисловості. Такий підхід не враховує особливостей даної сировини, що представляє собою матеріал з досить великим вмістом нікелю і малою кількістю домішок, і з цієї причини неминуче пов'язане як з втратами матеріалу, так і з обмеженням можливостей його подальшого застосування через недостатню чистоти процесу. В даний час перевага віддається гідрометалургійним способам вилучення нікелю завдяки їх селективності, високому виходу, екологічності та невеликою питомою витрат. Оскільки подібних способів утилізації відпрацьованих електродів НЖ-акумуляторів в літературі не описано, їх розробка і застосування залишаються актуальною задачею.

Постановка задачі досліджень. Відомі гідрометалургійні технології [1-3] переробки такої сировини, як правило, включають обов'язкову стадію розборок ламелей з наступним витягом з них активної маси шляхом розчинення останній у кислотах. Отриманий розчин фільтрують від нерозчинної частини сировини (головним чином від графіту).

Відомо, що практично всі сполуки ніколу активно реагують з амоніаком з утворенням стійких амонійних комплексів [4]. Застосування амоніачного вилучення

© Г. О. ЮРЧЕНКО, А. М. БУТЕНКО, А. О. ЛАВРЕНКО, М. А. БЛІНКОВ, 2013

до переробки позитивних електродів нікель-залізних акумуляторів не вимагає розбирання ламелей і дозволяє видалити з розчину одну з найбільш важко відокремлюваних домішок - залізо.

Ефективність вилучення сполук ніколу в амоніачних розчинах може бути істотно підвищена введенням у розчин солей амонію, що надають реакційному середовищу буферну дію і перешкоджають накопиченню гідроксид-іонів.

Експериментальна частина. На першому етапі дослідження була встановлена залежність молярного співвідношення NH_4OH до одноосновної солі NH_4Cl, що додавалася. Перші ж досліди показали, що навіть за короткий час вилуговування (60 хв.) ступінь вилучення сполук ніколу помітно перевищує значення цього показника при застосування суто амоніачного вилучення. Отримані дані вказані в табл. 1.

Таблиця 1 – Ступінь вилучення сполук ніколу амонійними розчинами різноманітного складу

Склад розчину	Ступінь вилучення сполук Ni (II) за 60 хв, %	
	298 K	348 K
2 M NH_4OH	2,17	1,98
4 M NH_4OH	7,74	6,86
1 M NH_4OH + 1 M NH_4Cl	18,55	69,24
2 M NH_4OH + 1 M NH_4Cl	68,39	99,97
3 M NH_4OH + 1 M NH_4Cl	36,2	82,5

Таким чином, розчини, що містять аміак і хлорид аммоній, ефективно витравлюють сполуки ніколу (II) з вихідної вторинної сировини. Оптимальними слід вважати склади розчинів вилучення, що містять певний надлишок вільного амоніаку по відношенню до іонів NH^{4+} при збереженні їхньої сумарної концентрації 3-3,5 моль/л. Необхідно відзначити, що суворе підтримання зазначених вище співвідношень концентрацій солі і амоніаку не є критичним фактором: незначне відхилення складу розчинів вилуговування в сторону нестачі вільного аміаку приводить лише до зміни забарвлення розчину в бік більш зелених відтінків. Дана закономірність є результатом зміщення pH з області максимальної буферної ємності в бік більш кислих середовищ. Це сприяє часткового переходу іонів металу в аміачні комплекси з числом лігандів, меншим 6, проте в цілому не позначається на ефективності вилучення нікелю.

Після встановлення оптимального складу розчину для вилучення сполук ніколу (II), більш ретельному вивченню піддавалися закономірності амоніачного вилуговування ніколу з відпрацьованої активної маси позитивного електрода. Була вивчена кінетика взаємодії порошку активної маси в буферному розчині складу 2 M NH_4OH + 1 M NH_4Cl за температурах 298, 323 і 348 K.

Дослідження починали з того, що в кварцовий реактор, забезпечений повітродувкою і зворотним холодильником, заливали буферний розчин, кількістю, якої достатньо для повного вилучення $Ni(OH)_2$, згідно з рівнянням реакції:

$$Ni(OH)_2 + 4\ NH_4OH + 2\ NH_4Cl \rightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 6\ H_2O \quad (1)$$

При включеній повітродувки, мішалці і працюючому водяному холодильнику за допомогою термостата доводили температуру буфера до заданого значення.

Після встановлення відповідної температури через спеціальну лійку завантажували зразки вихідної сировини масою 0,1 кг і проводили процес його обробки.

Через певні проміжки часу зразки витягували з реактора, ретельно промивали бідистилятом і висушували при 363 К, потім аналізували на вміст сполук ніколу (II) за допомогою лазерного мас-спектрометра ЕМАЛ-2 і вираховували ступінь вилучення $Ni(OH)_2$ (табл.2). Математичну обробку здобутих даних проводили за допомогою програми Sigmaplot-10.1. Отримана залежність ступеня вилучення $Ni(OH)_2$ від температури і тривалості обробки активної маси буферною суміші задовільно описується рівнянням, коефіцієнт кореляції (R) якого становить 0,99:

$$\varphi = - 605{,}18 + 0{,}0045\ \tau\ (320 + \tau) + 0{,}0046\ T\ (728 - T), \qquad (2)$$

де φ - ступінь вилучення, %;

τ - час обробки активної маси буферною сумішшю NH_4OH : 1 М NH_4Cl, хв;

Т - температура обробки, К.

Таблиця 2 – Ступінь вилучення $Ni(OH)_2$ в залежності від температури проведення процесу

Термін обробки, хв	Ступінь вилучення $Ni(OH)_2$, %		
	Температура, К		
	298 К	323 К	348 К
0	0	0	0
10	13,2	15	17,8
20	29,5	38	40
30	44	55,5	63
40	57,2	71,7	80,3
50	65,3	80,3	92
60	68,39	85,5	99,97

На рис.1 представлений графік залежності ступеня вилучення $Ni(OH)_2$ від і часу контактування активної маси з сірчаною кислотою.

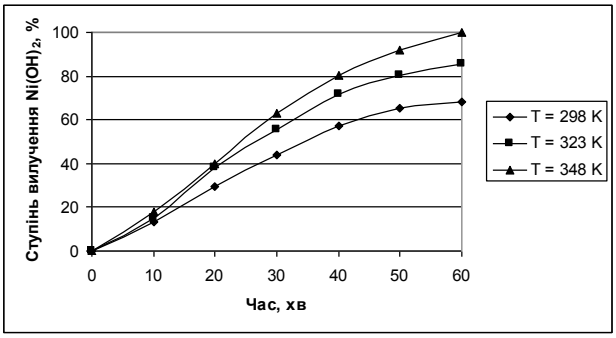

Рис. 1 - Залежність ступеня вилучення $Ni(OH)_2$ від часу і температури обробки вихідної сировини буферною сумішшю NH_4OH : 1 М NH_4Cl

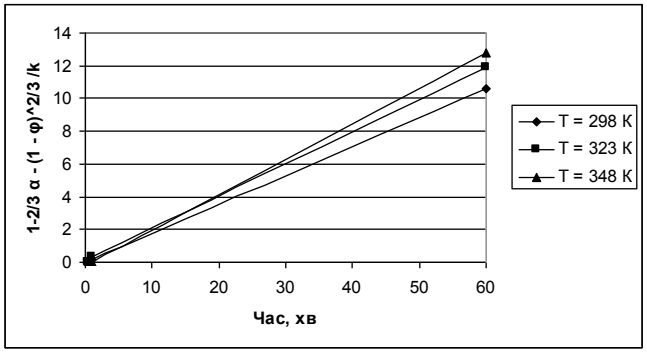

Рис. 2 - Кінетика вилучення $Ni(OH)_2$ буферною сумішшю відповідно до рівняння (4)

Отримані результати, що стосуються ступеня вилучення $Ni(OH)_2$ з активної маси амоніачним буферним розчином, були оброблені за рівнянням, що описує процеси розчинення твердих тіл, що протікають в кінетичної області:

$$1 - (1 - \varphi)^{1/3} = k\ \tau, \qquad (3)$$

де φ- ступінь вилучення,%;

τ - час обробки маси буферним розчином NH_4OH : 1 М NH_4Cl, хв;

і за рівнянням, що характеризує процеси розчинення твердих тіл, яке має місце в дифузійної області [5]:

$$1\text{-}2/3\ \alpha - (1 - \varphi)^{2/3} = k\ \tau. \quad (4)$$

де α- ступінь завершеності процесу,%.

Аналіз отриманих даних покує, що процес вилучення $Ni(OH)_2$ буферною сумішшю досить добре описується рівнянням (4), тобто він протікає в дифузійній області.

На підставі наявних даних були розраховані кінетичні параметри процесу вилучення $Ni(OH)_2$ буферною сумішшю, які наведені в табл. 3. Знайдене значення уявної енергії активації 21,37 кДж / моль також свідчить про протікання процесу вилучення в дифузійної області.

Таблиця 3- Кінетичні параметри процесу вилучення Ni(OH)2 буферною сумішшю

Кінетичні параметри процесу	Температура, К		
	298	323	348
Константа швидкості К, с$^-$	$7{,}4\cdot10^{-3}$	$8{,}1\cdot10^{-3}$	$9{,}3\cdot10^{-3}$
Уявна енергія активації E_a, кДж/моль	21,37		

З метою отримання більш переконливих доказів висловлених вище висновків поряд з рівняннями (3, 4) використовували і рівняння, одне з яких описує перебіг процесу вилучення твердих тіл у кінетичному режимі:

$$1 - \varphi = \frac{\tau}{T_S}, \quad (4)$$

друге - в дифузійному [5]:

$$1 - \varphi^{2/3} = \frac{\tau}{T_S}, \quad (5)$$

де φ - ступінь вилучення $Ni(OH)_2$ з активної маси,%;

τ - поточний момент часу, хв;

T_s - час повного вилучення, хв.

Область протікання процесу вилучення $Ni(OH)_2$ буферною сумішшю складу NH_4OH:NH_4Cl можна визначити і шляхом зіставлення експериментальних даних (рис. 3) з двома різнорідними по конфігурації кривими. Процес, який характеризується кривою, над апроксимується прямою, протікає в дифузійній області. Рис. 3 також свідчить про те, що процес вилучення $Ni(OH)_2$ протікає в дифузійній області.

На підставі проведених досліджень встановлено, що оптимальними умовами для вилучення $Ni(OH)_2$ з активної маси сумішшю розчинів NH_4OH:NH_4Cl з є температура 348 К при тривалості процесу вилучення 60 хвилин.

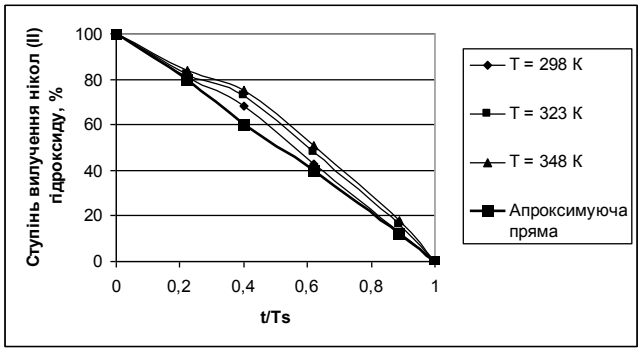

Рис.3 - Криві кінетики вилучення $Ni(OH)_2$ буферною сумішшю

Висновки. Отриманий розчин амоніачного комплексу ніколу (II) разом з нерозчинною частиною активної маси витягували з реактора і поділяли на нутч-фільтрі. Твердий залишок відмивали бідистилятом до негативної проби на іони Cl^-. Висушували при 363 К і аналізували на присутність йонів ніколу.

Перебіг процесу в дифузійної області характерно для систем, в яких відбувається розчинення продукту, який представляє собою сукупність полідисперсних (тобто сильно відрізняються між собою за розмірами і формою) часток. Опис закономірностей таких процесів пов'язане з рядом складнощів:

1. Швидкість процесу вилучення пропорційна площі поверхні твердої фази, яка в ході процесу безперервно зменшується. Залежність площі поверхні від ступеня розчинення невідома через розмаїття форм частинок, їх пористості, відмінності швидкостей вилуговування для різних модифікацій однієї речовини, неоднорідності складу частинок і т.д.

2. Величина конвективних дифузійних потоків у системі зважених часток не може бути надійно визначена навіть для стаціонарного процесу. Ця обставина посилюється через неоднорідностей розмірів часток і розподілу речовини, що не вилучиться з вихідної сировини, за їх обсягом.

Список літератури: 1. *Буянов, Р. А.* Изучение механизма зарождения и роста кристаллов гидроокиси железа / Р. А. Буянов, О. П. Криворучко, И. А. Рыжак // Кинетика и катализ. — 1991. — № 13. — С. 470—478. **2.** *Cornell, B.* Structure of colloidal goethite / B. Cornell // Colloids & Surfases. — 1996. — № 40. — P. 4036. **3**. *Pfeffer, Z.* Polymer state of precipitated goethite / Z. Pfeffer. // Inorgan. Chem. — 1997. — № 56. — P. 261. **4.** Химия координационных соединений : учеб. / под ред. Дж. Бренар. — М. : Изд-во иностр. лит., 1988. — 379 с. **5**. *Von K. Wefer*. Construction and formation mechanism of goethite particles / Von K. Wefer // J. Colloid Interface Sci. — 2001. — № 43. — P. 677. **6**. *Рыжак, И. А.* Изменение структуры трёхвалентного гидроксида железа / И. А Рыжак, О. П. Криворучко, Р. А. Буянов, Л. М. Кефели, А. А. Останьович // Кинетика и катализ. — 1989. — № 10. — С. 377—385.

Надійшла до редколегії 20.04.2013

УДК 666.29.022:546.74

Дослідження кінетичних параметрів процесу вилучення нікол (II) гідроксиду буферним розчином амоніаку й амоній хлориду/ Г. О. Юрченко, А. М. Бутенко, А. О. Лавренко, М. А. Блінков // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2013. - № 26 (999). – С.105-109 . – Бібліогр.: 6 назв.

Рассчитаны кинетические характеристики комплекса химических реакций, которые составляют конкретные способы извлечения никеля из вторичного сырья. Приводятся выводы, которые важны для выбора лучшего способа с целью дальнейшего внедрения в производство.

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

Kinetic parameters of chemical reaction complex that completes particular methods of Nickel production from raw material were calculated. The conclusion is also shown. It is important for choosing a better method in order to implement it in industry.

Keywords: nickel (II) hydroxide, the extraction, the concentration of

УДК 664.3:547

А. П. МЕЛЬНИК, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», УкрНДІгаз, Харків;
Д. О. ДЕГТЯРЬОВ, УкрНДІгаз, Харків;
С. Г. МАЛІК, аспірант, НТУ «ХПІ»

ОЦІНКА АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АМІДОВАНОЇ ЛЛЯНОЇ ОЛІЇ В РОЗЧИНАХ СОЛЯНОЇ КИСЛОТИ

Досліджено вплив інгібованої соляної кислоти та солянокислотних розчинів на корозію сталей насосно-компресорних труб марок Д, Е та Р 110 при різних температурах. Визначена абсорбційна здатність за захисним ефектом амідованої лляної олії в порівнянні з деякими водорозчинними інгібіторами корозії.

Ключові слова: амідована лляна олія, інгібітор корозії, солянокислотний розчин.

© А. П. МЕЛЬНИК, Д. О. ДЕГТЯРЬОВ, С. Г. МАЛІК, 2013