

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

ЮРЧЕНКО ГАННА ОЛЕКСАНДРІВНА



УДК 666.29.022:546.74

**ТЕХНОЛОГІЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЛУЧЕННЯ НІКЕЛЮ ТА
ЙОГО СПОЛУК З ВТОРИННОЇ ТВЕРДОФАЗНОЇ СИРОВИНИ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2013

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Бутенко Анатолій Миколайович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
м. Харків
професор кафедри загальної
та неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Суворін Олександр Вікторович
Технологічний інститут
Східноукраїнський національний
університет ім. В. Даля,
м. Сєверодонецьк,
завідувач кафедри технологій
неорганічних речовин та екології

кандидат технічних наук, доцент
Михайлова Євгенія Олександрівна
Харківський національний
економічний університет,
м. Харків
доцент кафедри технології,
екології та безпеки життєдіяльності

Захист відбудеться “21” листопада 2013 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “12” КОВТНЯ 2013 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Нікель та його сполуки є одним з найважливіших видів сировини для промислового комплексу України. На такого роду сировину вже зараз попит перевищує пропозиції. Тому все активніше стає питання використання металу, одержаного із вторинної ніколвмісної сировини, бо саме такий шлях дозволяє на 5-10 % знизити витрати на сировину. Наприклад, у США 20 % нікелю, що використовується у промисловості, одержано за допомогою рециркулювання, а у державах ЄС на долю нікелю, одержаного із вторинної сировини, припадає вже 35-45 %.

Через особливу специфіку технічного оснащення вітчизняної промисловості та транспортної інфраструктури одним з найрозповсюджених видів ніколвмісної сировини залишаються позитивні електроди відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів, відпрацьовані ніколвмісні каталізatori, дрібні залишки абразивної та механічної обробки нержавіючих сталей та ін. У виробництві вищевказаних акумуляторів основними матеріалами, як за обсягом, так і за вартістю, є нікель (II) гідроксид, сполуки заліза та графіт. Згідно з розрахунками провідних фахівців з металургії, потреби України у нікелі та його сполуках можуть бути майже повністю покриті за рахунок комплексної переробки ніколвмісної вторинної сировини.

Наразі, сполуки ніколу (II) з активної маси позитивних електродів відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів у більшості випадків одержують шляхом її обробки або розчинами мінеральних кислот або розчином амоніаку. Але такі способи не дозволяють досягти високого ступеня вилучення сполук ніколу (II) високої чистоти.

Таким чином, створення технології утилізації залізо-нікелевих акумуляторів є актуальною задачею як в економічному, так і екологічному плані, що і визначило напрям дисертаційного дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ» у відповідності з держбюджетною науково-дослідною роботою МОН України: «Розробка теоретичних основ хімічних теплообмінних процесів для створення енергоощадних, екологоорієнтованих технологій солей із відходів содового виробництва, аміаку і мінеральних добрив» (№ ДР 0112U000410) та з виконанням науково-господарчою НДР «Розробка технологій отримання нанесених срібних каталізаторів, а також вольфраму, нікелю та заліза з вторинної сировини» (ПП «Ріка Плюс», м. Харків) в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є розробка економічно вигідної та ресурсосберегаючої технології, яка дозволяє селективно вилучити сполуки ніколу (II) з вторинної твердофазної сировини та відновлювати їх до металу.

Для досягнення мети поставлені наступні задачі:

- встановити хімічний склад вихідної ніколвмісної сировини та

підібрати реагенти для переведу її максимальної частки в розчин та відокремлення з розчину сполук, які містять катіони металів;

– провести термодинамічну оцінку можливих стадій процесу вилучення металів та їх сполук з відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів;

– дослідити кінетику та механізм процесу розчинення металічних елементів вихідної сировини і на основі цього розробити математичну модель вказаного процесу;

– встановити механізм процесів осадження солей та інших сполук утворених Ni, Fe, Co із робочого розчину;

– встановити механізм процесу хімічного відновлення нікол (II) гідроксиду до металевого нікелю дією гексаметилентетраміну.

– запропонувати принципову технологічну схему та апаратне забезпечення технології селективного вилучення сполук ніколу (II) з вторинної твердофазної сировини із подальшим їх відновленням до металу.

Об'єкт дослідження – процес хімічної переробки вторинної ніколвмісної сировини, з селективним вилученням нікелю та його сполук і подальшим їх відновленням.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності процесу вилучення сполук ніколу (II), феруму (II) та кобальту (II) з вторинної ніколвмісної сировини, хімічного розділення розчину солей ніколу (II), феруму (II) та кобальту (II), процесу одержання чистого порошку металевого нікелю.

Методи досліджень. Для вирішення поставлених задач використовували комплекс сучасних методів теоретичних та експериментальних досліджень.

Для визначення хімічного складу вихідної сировини і готових продуктів на кожній стадії використовували хімічні і фізико-хімічні (атомно-абсорбційний, рентгенівської дифрактометрії, спектро-фотометричний, лазерну й атомну мас-спектрометрію, об'ємний та гравіметричний) методи досліджень. Аналіз твердої фази виконували із застосуванням методу лазерної масспектрометрії за допомогою енергомасаналізатора ЕМАЛ-2 з безпосередньою участю Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут». Концентрацію речовин у розчинах визначали з використанням комплексонометрії та атомно-адсорбційної спектрометрії на приладі «Сатурн-2» на кафедрі хімічної метрології Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Рентгенофазний аналіз вихідної сировини та продуктів реакцій на кожній стадії проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН – 3М разом з кафедрою технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП». Диференційований термічний аналіз сумішей, отриманих на стадіях осадження та відновлення проводили на дериватографі F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фірми MOM (Угорщина) на кафедрі технології полімерних композиційних матеріалів та покриттів НТУ «ХП».

Дослідження мікроструктури продуктів окремих стадій та кінцевого

цільового продукту здійснювали методами оптичної та електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопу «МК-8» та електронного мікроскопу РЕМ-100У з безпосередньою участю Харківського наково-технологічного комплексу «Інститут монокристалів».

Статистичну обробку експериментальних даних виконували на базі методів математичної статистики методом багатомірного регресійного аналізу за допомогою пакета Statistica 6.0.

Наукова новизна отриманих результатів для технології неорганічних речовин:

– вперше проведено системний аналіз процесів взаємодії металів та їх сполук у вторинній сировині, яка є вихідною сировиною для розробляємої технології, з розчинами мінеральних кислот, амоніачними розчинами, включаючи буферні та експериментально досліджено кінетику розчинення сполук ніколу (II) і отримано кількісні кінетичні характеристики для цих процесів.

– вперше теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено селективне вилучення сполук ніколу (II) з вторинної ніколвмісної сировини дією буферного розчину амоніаку з амоній хлоридом за значень рН 8,2 – 8,4 та Т 298 – 348 К.

– вперше доведено можливість розділення солей ніколу (II), феруму (II) та кобальту (II) буферним розчином амоніаку з амоній хлоридом за значення рН $4,5 \pm 0,2$ та Т = 298 К, що покладено в основу переробки розчинів, утворених на стадії обробки вихідної ніколвмісної сировини мінеральною кислотою, з метою отримання кінцевих продуктів – сферичного нікол (II) гідроксиду та порошку металевого нікелю із ступенем чистоти 99 – 99,9 %.

– вперше термодинамічно підтверджено можливість отримання порошку металевого нікелю з нікол (II) гідроксиду, з використанням як відновника гексаметилентетраміну. Встановлено раціональні технологічні параметри проведення даного процесу, що забезпечують якість кінцевого продукту.

Практичне значення отриманих результатів для хімічної галузі полягає в розробці послідовності технологічних рішень у вигляді принципової технологічної схеми переробки вторинної ніколвмісної сировини з отриманням окремих корисних продуктів (технічна новизна запропонованого способу переробки вторинної ніколвмісної сировини підтверджена патентом України на корисну модель № 58009).

Впровадження розробленої технології переробки вторинної ніколвмісної сировини дозволяє отримувати порошок чистого металевого нікелю та суміш гідроксидів феруму (II) і кобальту (II), виключити негативний вплив на навколишнє середовище, а також значно зменшити собівартість отримання металевого нікелю.

У дослідно-промислових умовах на ПП «Ріка Плюс» (м. Харків) впроваджено технологію селективного вилучення сполук ніколу (II) із вторинної ніколвмісної сировини з отриманням у відповідності із запропонованою технологією кінцевих продуктів: сферичного нікол (II)

гідроксиду і порошку металевого нікелю, що підтвердило результати експериментальних досліджень.

Результати роботи впроваджено в навчальний процес при підготовці спеціалістів та магістрів за спеціальністю «Хімічна технологія неорганічних речовин» у курсі лекцій дисципліни «Виробництва неорганічних синтезів та методи розрахунків», а також у курсі лекцій та у лабораторній роботі дисципліни «Очистка та утилізація конденсованих фаз відходів виробництва та методи розрахунків» з використанням відповідних методичних вказівок на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП».

Особистий внесок здобувача. Усі основні положення дисертації, які виносяться на захист, одержані здобувачем особисто. Серед них: експериментальні дослідження з вивчення впливу основних технологічних параметрів на процес фізико-хімічного розчинення компонентів вихідної нікельмісної сировини, а також їхню поведінку при одночасній наявності в розчині. Експериментальні досліджено вплив температури, природи та концентрації розчинника, терміну контактування з вихідною сировиною на процес повного вилучення сполук ніколу (II). Проаналізована кінетика процесу селективного вилучення сполук ніколу (II) із вторинної нікельмісної сировини мінеральними кислотами, амоніачним розчином та буферним розчином амоніаку із додаванням амоній хлориду. Виконані експериментальні дослідження осадження нікол (II) гідроксиду. Досліджено кінетичні характеристики цього процесу. Встановлені технологічні параметри одержання саме сферичного нікол (II) гідроксиду β -модифікації методом його осадження з амоніачного розчину дією NaOH. Проведено термогравіметричні дослідження отриманого порошку металевого нікелю в процесі високотемпературного хімічного відновлення нікол (II) гідроксиду гексаметилентетраміном. Розроблено принципову технологічну схему процесу селективного вилучення сполук ніколу (II) з вторинної сировини, виконано математичну обробку експериментальних даних. Сформульовано висновки та рекомендації щодо впровадження в практику.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на наступних наукових заходах: V Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2011 р.); V Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2011 р.); XII Всеукраїнській конференції студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 2011 р.); XIII науковій конференції "Львівські хімічні читання-2011" (м. Львів, 2011 р.); XIX Міжнародній науково-практичній конференції "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье" (м. Харків, 2011 р.); VI Всеукраїнській конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2012 р.), IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2012 р.), X Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з

актуальних питань хімії (м. Харків, 2012 р.); XX Міжнародній науково-практичній конференції "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье" (м. Харків, 2012 р.); Конференції «Научная периодика славянских стран в условиях глобализации» (м. Харків, 2012 р.).

У повному обсязі результати роботи розглянуто на наукових семінарах кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ» (2010 – 2012 рр.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 21 роботу, серед них – 10 статей у фахових виданнях України, 1 патент України на корисну модель, 10 – у матеріалах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків, списку джерел науково-технічної інформації, додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи становить 161 сторінку, серед них 48 рисунків та 19 таблиць за текстом; 1 таблиця на 3 сторінках; 156 найменувань використаних джерел на 15 сторінках, 2 додатка на 2 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, висвітлено наукове та практичне значення отриманих результатів. Поставлено мету і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури за темою дисертації. Проведена класифікація вторинної промислової ніколвмісної сировини; характеристика природної та вторинної ніколвмісної сировини із зазначенням її обсягів та властивостей. Розглянуто відомі методи переробки вторинної ніколвмісної сировини, наведено їх переваги та недоліки, зроблено висновок, що більша частка з них потребує удосконалення, зокрема, у підвищенні ефективності, екологічності та економічності.

У **другому розділі** наведені методики проведення експериментальних досліджень та схеми лабораторних установок, які були змонтовані на кафедрі загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ». Запропоновано спосіб переробки вторинної ніколвмісної сировини, що полягає у селективному вилученні сполук ніколу (II) з попередньо подрібленої вихідної сировини. Аналіз твердої фази виконували із застосуванням методу лазерної маспектрометрії за допомогою енергомасаналізатора ЕМАЛ-2.

За умов розчинення компонентів сировини утворюються розчин, який містить катіони Ni^{2+} , та тверда фаза, що складається з нерозчинних компонентів. Тому для оцінки концентрації речовин у розчинах використовували комплексометрію та атомно-адсорбційну спектрометрію на приладі «Сатурн-2». Для визначення ступеня розчинення та залишкового вмісту сполук ніколу (II) застосовували метод рентгенофазного аналізу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН – 3М.

На стадії осадження гідроксидів перехідних металів контроль повноти процесу виконували також за допомогою методу атомно-адсорбційної

спектрометрії на приладі «Сатурн- 2».

Після одержання осаду нікол (II) гідроксиду для вивчення термохімічних процесів, які перебігають у разі хімічного його відновлення гексаметилентетраміном, використовували диференційований термічний аналіз на дериватографі F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фірми MOM (Угорщина).

Дослідження мікроструктури продуктів окремих стадій та кінцевого цільового продукту проводили методами оптичної та електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопу «МК-8» та електронного мікроскопу РЕМ-100У.

У третьому розділі наведено результати експериментальних досліджень, щодо підбору реагенту для первинної обробки вихідної вторинної твердофазної ніколвмісної сировини. В якості останньої використана подріблена маса електродів залізо-нікелевих акумуляторів. При кислотному вилученні, металічні елементи, що містяться в активній масі, в залежності від природи кислоти переходять у сульфати, нітрати, хлориди, або інші водорозчинні сполуки. Висока розчинність солей нікелю (II) робить кислотне вилучення цього елемента більш ефективним, кращім реагентом для вилучення є нітратна кислота. Визначені сприйнятливі для практичної технології значення концентрації HNO_3 , температури та тривалості кислотної обробки вторинної сировини (рис. 1).

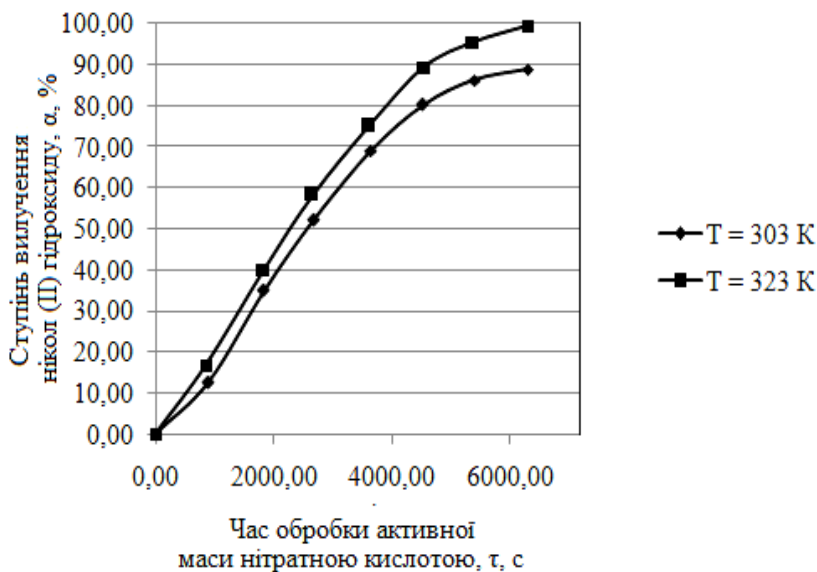


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення сполук нікелю (II) (φ) з активної маси від часу процесу розчинення (τ)

Аналіз залежності ступеня вилучення сполук ніколу (II) з активної маси від часу процесу розчинення (рис. 1) свідчить, що у разі використання нітратної кислоти для вилучення сполук ніколу (II), повнота витягнення останнього досягається за $T=323$ К та часу контактування 1,7 – 2 години, але при кислотній обробці не досягається фактор селективності щодо сполук ніколу (II).

Амоніачне вилучення, у порівнянні з кислотним, теж має певні недоліки. До них треба віднести не повну селективність щодо вилучення сполук ніколу (II), бо треба зазначити, що й сполуки кобальту (II) з вихідної сировини, хоча і у вигляді лише слідів, але

теж перейдуть до розчину, утворюючи комплексну сполуку. До цього треба віднести також довготривалість вилучення і те, що для збільшення ефективності виникає необхідність підтримувати температуру на рівні 278 ± 2 К. На основі проведених досліджень, щодо даного напрямку вилучення сполук ніколу (II), встановлено оптимальні значення концентрації водного розчину амоніаку, температури вилучення та часу його контактування з вихідною твердо фазною ніколвмісною сировиною (рис. 2.).

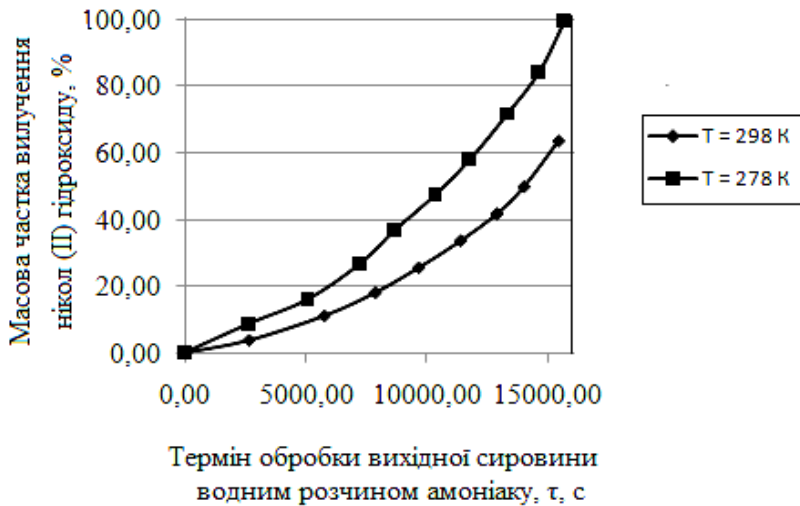


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення нікол (II) гідроксиду водним розчином амоніаку з вихідної сировини від часу

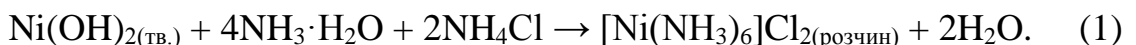
Ефективність вилуговування сполук ніколу (II) амоніачними розчинами істотно підвищується введенням у їх розчин солей амонію, що надають буферну дію. Тому досліджено вплив добавок чотирьох найбільш поширених солей амонію, вміст яких по відношенню до $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Залежність ступеня вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ від складу буферного розчину

Склад буферних розчинів	Вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до розчину за 120 хв., %	
	293 К	303 К
1M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 1M NH_4Cl	12,4	57,3
2M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 1M NH_4Cl	37,4	91,2
3M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 1M NH_4Cl	22,1	78,4
1M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	14,5	83,2
1,5 M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	43,2	88,7
2M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	51,8	81,2
2M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0,5M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	63,5	85,7

Аналізуючи експериментальні дані, встановлено, що більш позитивні результати досягаються у разі використання розчину, що містить 2 моль/дм³ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 1 моль/дм³ NH_4Cl . Такий буферний розчин дозволяє реалізувати хімічну реакцію, характерну для нікол (II) гідроксиду і не характерну для кобальту (II) гідроксиду, та іншим металічним елементам, які утворюють водонерозчинні гідроксиди



Математична обробка отриманих експериментальних даних дозволяє робити певні практичні висновки для реалізації майбутньої крупномасштабної технології. Комп'ютерна обробка даних, які наведені на рис. 3, за допомогою програми «Statgraphics – 5.0» дозволила отримати математичне рівняння (2) зі збіжністю 99,95 % для температурного інтервалу 298 – 348 К, досить корисне для технологічних розрахунків.

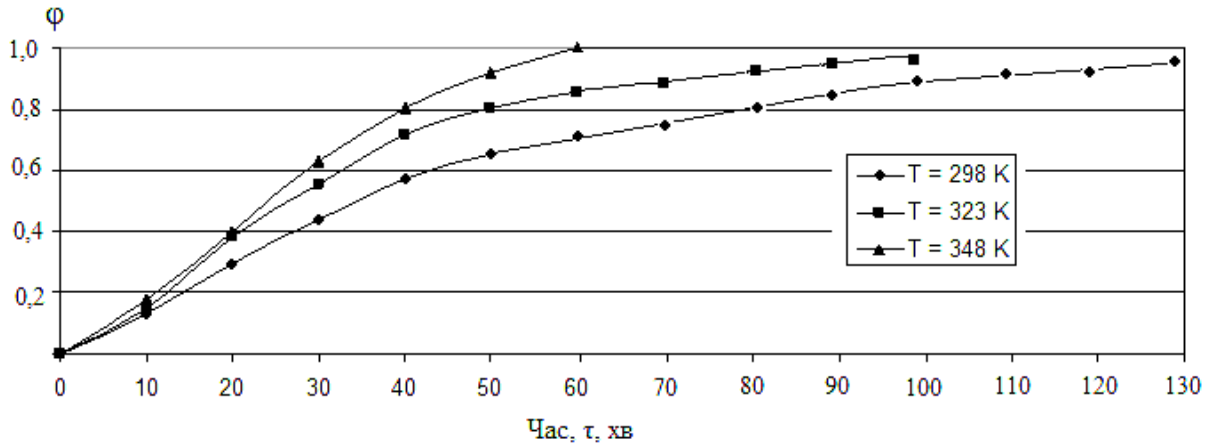


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення ϕ (долі од.) іонів ніколу +2 від тривалості (τ , хв.) і температури (T , К) обробки вихідної вторинної сировини буферним розчином 2 моль/дм³ NH₃·ОН + 1 моль/дм³ NH₄Cl

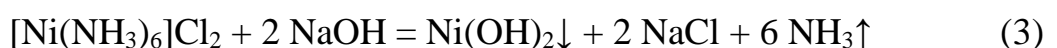
Наприклад, для визначення технологічних параметрів проведення хімічного процесу з метою досягнення заданого ступеня селективного вилучення сполук ніколу (II) з активної маси позитивних електродів залізо-нікелевих акумуляторів, отримано залежність

$$\Phi_{(T, \tau)} = 10,9 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot \tau - 19,6 \cdot 10^{-1} \cdot \tau + 19,8 \cdot 10^{-3} \cdot \tau^2 - 36,5 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3 - 80,3 \cdot 10^{-2} \cdot T + 49,6 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 76,310^{-7} \cdot T^3 \quad (2)$$

Встановлено, що для досягнення найбільш повного вилучення сполук ніколу (II) у промислових масштабах необхідно застосовувати послідовне суміщення кислотної, а потім амоніачно-буферної дії на вихідну вторинну сировину. А саме: після отримання розчину нітратів металічних елементів з вихідної твердофазної сировини, на нього треба діяти буферним розчином амоніаку з амоній хлоридом, залишаючи гідроксиди феруму (III), кобальту (II) та ін. і досягаючи таким чином селективності, а також і отримуючи розчин, що містить виключно нікол (II) гексамін хлорид.

В четвертому розділі надаються експериментальні дані досліджень процесу отримання сферичного нікол (II) гідроксиду β -модифікації методом його осадження з руйнуванням амоніачного комплексу.

У розчин натрій гідроксиду вводили розчин амоніачного комплексу ніколу (II)



Доведено, що зворотній порядок осадження нікол (II) гідроксиду, забезпечує у розчині надлишок іонів OH^- коло Ni^{2+} , які активно витискають амоніак і сприяють миттєвому первинному зародкоутворенню з подальшим одномірним зростанням зародків $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (рис. 4.)

Отриманий осад є аморфним та ліофільним. Значення добутку розчинності такого осаду складає: у свіжоосадженому $\text{Ni}(\text{OH})_2$ $2,0 \cdot 10^{-15}$ і $6,3 \cdot 10^{-18}$ після хімічного старіння осаду, при цьому з первинного осаду утворюються дрібні кристали, які дають чіткі дебайєграми і супроводжуються переходом метастабільної модифікації у стабільну.

Для з'ясування впливу умов осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на його фізико-хімічні властивості обрані такі три інтервали концентрації лугу: 0,003-0,05 моль/дм³, 0,06-0,08 моль/дм³, 0,09-0,12 моль/дм³. У кожному з інтервалів проводили по три осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2$. У табл. 2 зведені результати щодо відмивання осаду від супутніх натрій іонів в залежності від надлишку NaOH при осадженні зразків $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

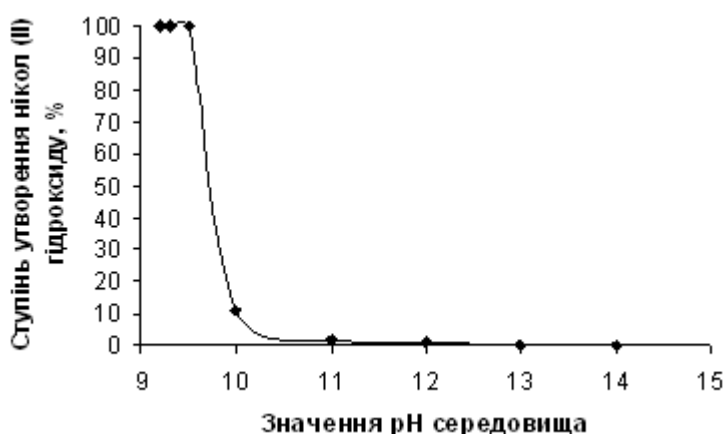


Рис. 4. Залежність ступеня утворення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ від значення pH середовища

Таблиця 2

Кількісний склад отриманого осаду $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Зразок	№	Показники					
		Ni, %	Cl/Ni, %	Волога, %	Na/Ni, %	Ba/Ni, %	Mg/Ni, %
I зразок 0,003-0,05 моль/дм ³ NaOH	1	59,3	0,2	1,4	0,02	0,003	0,001
	2	59,7	0,4	0,9	0,02	0,003	0,001
	3	60,1	0,3	0,6	0,04	0,005	0,002
	середнє	59,7	0,3	0,96	0,026	0,003 3	0,001 5
II зразок 0,06-0,08 моль/дм ³ NaOH	1	60,3	0,6	2,9	0,02	0,001	0,002
	2	60,4	0,4	1,7	0,03	0,001	0,004
	3	58,9	0,7	2,3	0,03	0,002	0,002
	середнє	59,87	0,56	2,3	0,026	0,001 5	0,002 6
III зразок 0,09-0,12 моль/дм ³ NaOH	1	59,9	0,2	1,9	0,04	0,002	0,003
	2	60,1	0,3	2,7	0,03	0,003	0,002
	3	60,7	0,2	3,1	0,05	0,004	0,004
	середнє	60,2	0,25	2,6	0,04	0,003	0,003

Хімічний аналіз зразків показав, що має місце практично однаковий склад як за вмістом сполук ніколу (II), так і за наявністю домішок.

Кількість і форму існування води в структурі $\text{Ni}(\text{OH})_2$ визначали за допомогою дериватографічного аналізу (Дериватограф системи «F. Paulik, J. Paulik, L. Erday»).

На основі седиментаційного аналізу оцінений фракційний склад досліджуваних зразків $\text{Ni}(\text{OH})_2$. При проведенні осадження в середовищі з надлишком NaOH 0,003-0,05 моль/дм³ утворюється осад з великою кількістю дрібних частинок з радіусом, меншим ніж 50 мкм (зразок № 1). При збільшенні концентрації NaOH до 0,06-0,08 моль/дм³ (зразок № 2) відбувається

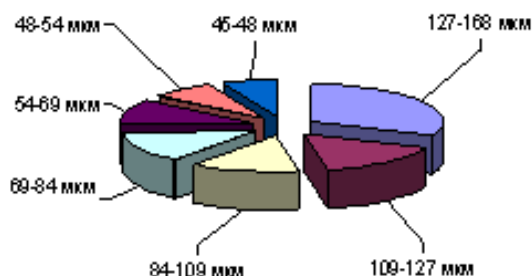
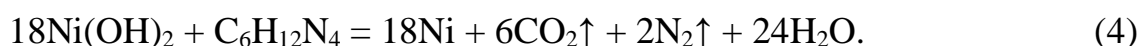


Рис. 5. Діаграма розподілу часток $\text{Ni}(\text{OH})_2$ у зразку № 3

зростання радіусу частинок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до 52÷56 мкм та зменшення їх кількості (рис. 5). Підвищення надлишку NaOH до 0,09-0,12 моль/дм³ при осадженні $\text{Ni}(\text{OH})_2$ сприяло подальшому укрупненню частинок продукту і утворенню в цілому більш однорідного фракційного складу нікол (II) гідроксиду (рис. 5).

Отриманий таким чином $\text{Ni}(\text{OH})_2$ може бути як комерційним кінцевим продуктом, так і вихідною сировиною для виготовлення порошку металевого нікелю.

У п'ятому розділі наведені результати дослідження хімічного відновлення нікол (II) гідроксиду твердим комплексним відновлювачем – гексаметилентетраміном



Розрахунок термодинамічних характеристик даної стадії технології показує термодинамічну ймовірність такого варіанту відновлення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до Ni^0 (рис.6), а експериментальні дослідження підтвердили перебіг хімічної реакції (4).

Наявність кутової точки на рис. 6 відповідає тій температурі (за атмосферним тиском), за якої реакція відновлення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ гексаметилентетраміном у результаті возгонки

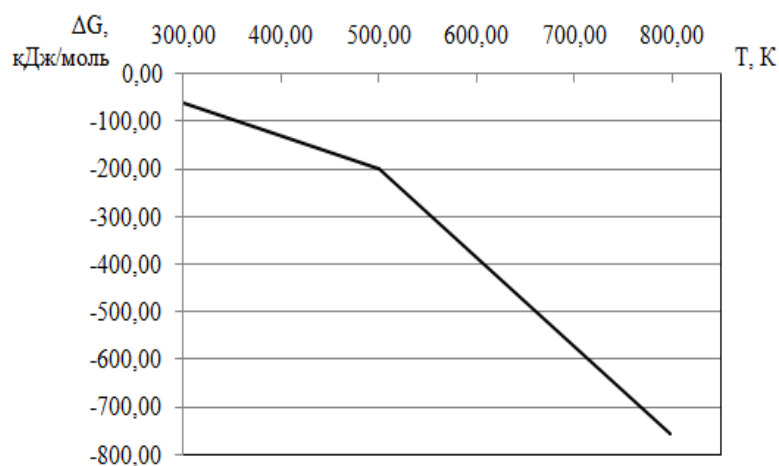


Рис. 6. Залежність енергії Гіббса від температури T для реакції (4)

останнього, переходить з твердої фази до газової.

Для з'ясування термохімічних процесів при перебігу реакції (4) проведено диференціальний та термічний аналіз і диференціальний термогравіметричний аналіз. В результаті цього з'явилась можливість описати характер змін, що відбуваються в досліджуваній суміші за даної термічної обробки. Тривалість відновлення нікол (II) гідроксиду визначали емпірично. Після проведення серії експериментів отримана маса піддавалася

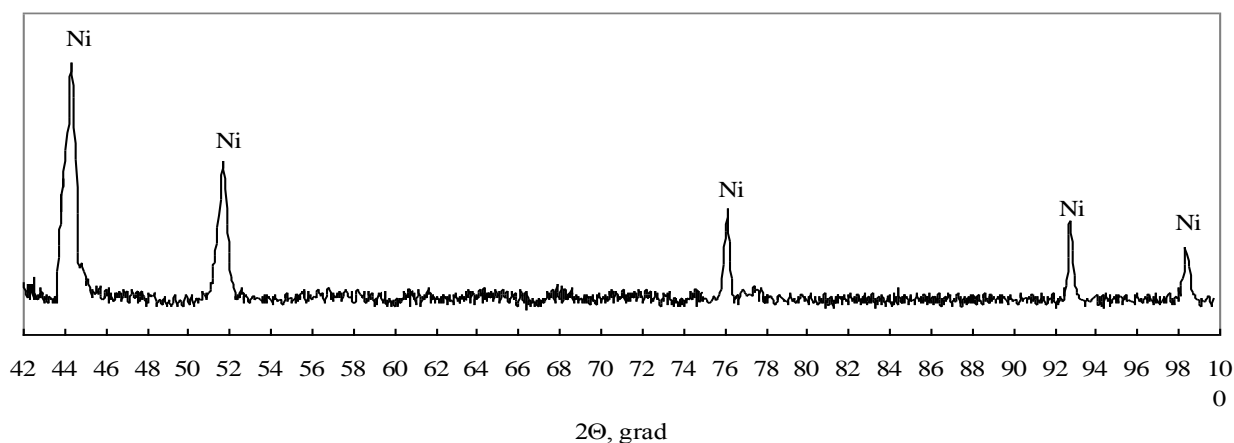


Рис. 7. Рентгенограма порошку металічного нікелю

рентгенографічного аналізу для якісного визначення повноти даного процесу.

На рис. 7 наведена рентгенограма чистого порошку металічного нікелю. Процес визначення утвореної нової фази виглядає достатньо простим і підтверджується з появою і інтенсифікацією відповідних піків.

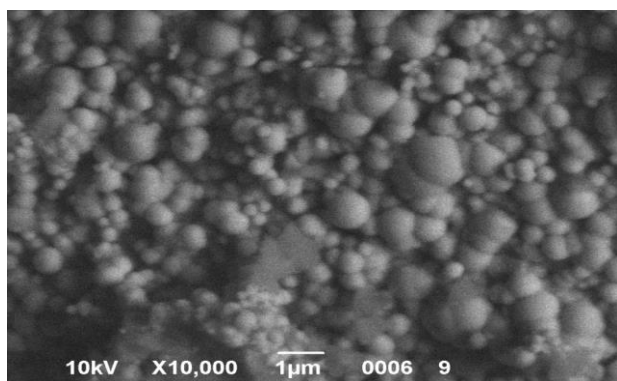


Рис. 8. Порошок металевого нікелю

Знімки отриманого порошку металевого нікелю зроблені на скануючому електронному мікроскопі РЕМ-100У представлені на рис. 8. Як видно на даному знімку, відновлений таким способом порошок нікелю має частки сферичної форми, як у карбонільного нікелю, але собівартість його на 30% нижче.

Таким чином, в ході досліджень визначені особливості та раціональні параметри процесу хімічного відновлення нікель (II) гідроксиду.

У шостому розділі на основі отриманих результатів теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано принципову технологічну схему одержання порошку металевого нікелю високого ступеня чистоти із вторинної ніколвмісної сировини (рис. 9).

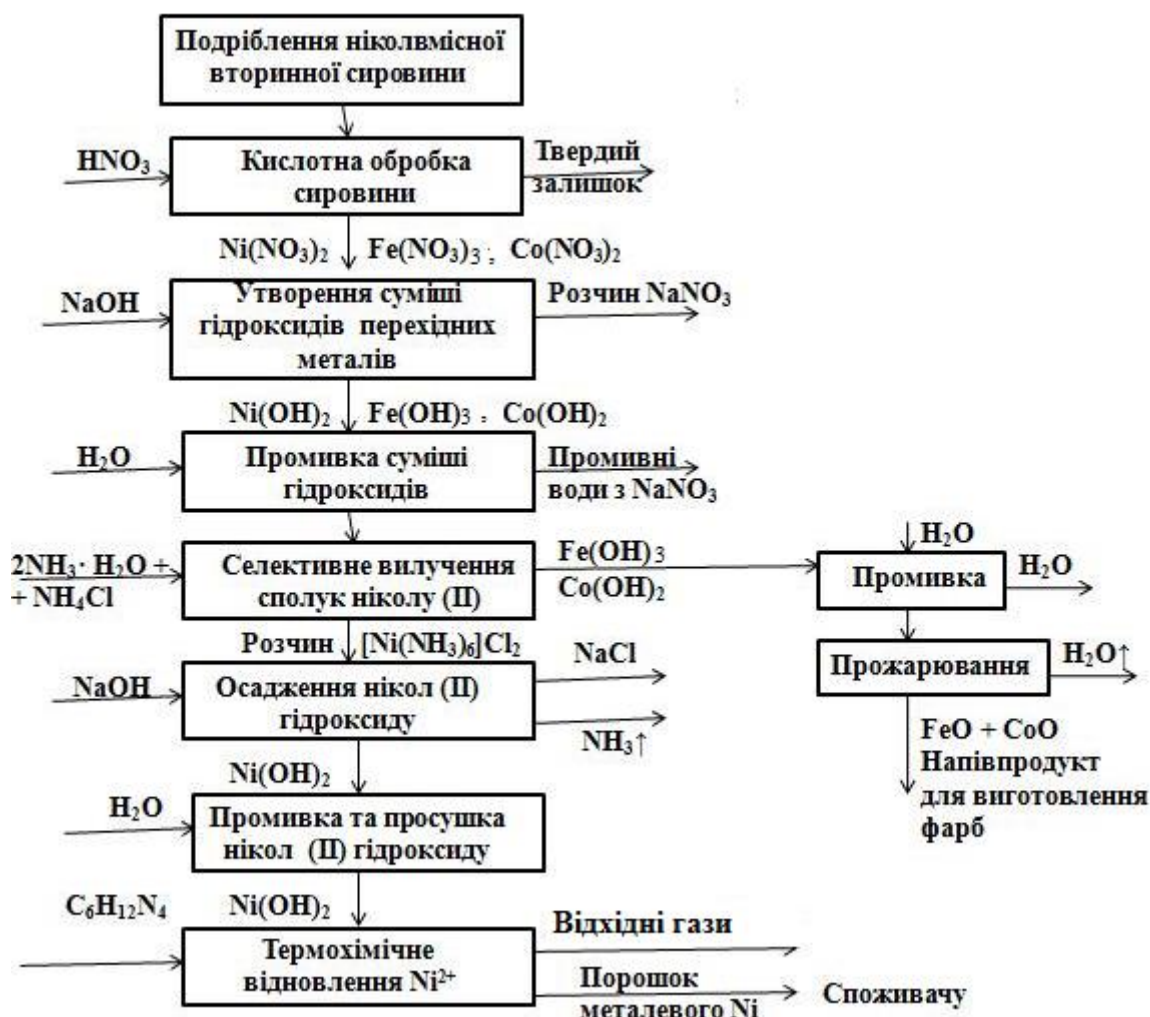


Рис. 9. Принципова технологічна схема селективного вилучення сполук нікелу (II) із вторинної сировини

Матеріальний баланс запропонованого способу одержання порошку нікелю обчислено згідно результатів лабораторних досліджень з урахуванням складу та кількості вихідної вторинної сировини, енергетичних ресурсів, рідинних та газових відходів, які знешкоджуються згідно екологічних норм.

Отриманий за розробленою технологією продукт не поступається своїм аналогам, отриманих іншими методами, якістю, але його собівартість нижча приблизно на 30 %. Економічну оцінку проведено відповідно до витрат, пов'язаних з матеріальними та енергетичними компонентами, для одержання однієї маси готового продукту, згідно з якою строк окупності проекту становить приблизно 12 місяців. Ця оцінка запропонованої технології вказує на економічну доцільність розробленої технології, яка дає змогу одержати конкурентоспроможний продукт.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичну задачу створення технології одержання як сферичного нікол (II) гідроксиду, так і порошку металевого нікелю високого ступеня чистоти з вторинної твердофазної ніколвмісної сировини. Розроблена технологія дозволяє отримувати важливі дефіцитні для України цінні хімічні продукти, які наразі доводиться імпортувати, та зроблено наступні висновки:

1. На підставі патентних та науково-технічних джерел інформації проведено аналіз варіантів походження вторинної твердофазної промислової ніколвмісної сировини, з'ясовані основні методи її переробки; проаналізовано хімічні методи отримання порошку металевого нікелю. Встановлено хімічний склад вихідної вторинної твердофазної ніколвмісної речовини, а саме активної маси позитивних електродів залізо-нікелевих акумуляторів. Враховуючи фізико-хімічні особливості компонентів вихідної досліджуваної вторинної сировини, запропоновано селективний шлях вилучення сполук ніколу (II) з промислових відходів. Експериментально досліджено вилучення цільового компоненту мінеральними кислотами, водним розчином амоніаку й буферним розчином амоніаку із додаванням солей амонію та показано, що найбільш прийнятним реагентом, за допомогою якого досягається саме фактор селективності щодо сполук ніколу (II), є буферний розчин амоніаку з амоній хлоридом, узятих у мольному співвідношенні 2:1 відповідно.

2. Проведено термодинамічну оцінку стадій процесу вилучення металічних компонентів з активної маси позитивних електродів залізо-нікелевих акумуляторів, та встановлена їх термодинамічна можливість.

3. Експериментально досліджена та теоретично обґрунтована кінетика розчинення сполук ніколу (II) 57-% нітратною кислотою. Розраховані кінетичні показники даного процесу ($T = 323 \text{ K}$, $E_{\text{акт}} = 16,4 \text{ кДж/моль}$, $k = 2,07 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$), що дозволило встановити технологічні межі перебігу процесу, який відбувається у відповідності з закономірностями дифузійного перебігу. Експериментально досліджений процес селективного розчинення сполук ніколу (II) амоніачним буферним розчином ($2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$). Встановлено, що даний процес перебігає у відповідності з закономірностями першого кінетичного порядку.

4. З'ясовано закономірності процесу осадження нікол (II) гідроксиду з розчину його комплексної сполуки $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Показано, що для цього слід використовувати розчин NaOH з масовою часткою 30 % шляхом методу зворотного приливання компонентів з наступним відокремленням утвореного осаду $\text{Ni}(\text{OH})_2$ фільтруванням. Визначена оптимальна температура проведення осадження $T = 323 \text{ K}$. Встановлені кінетичні параметри: $k = 65,24 \text{ с}^{-1}$, $E_{\text{акт}} = 7,28 \text{ кДж/моль}$. Визначені умови отримання осаду нікол (II) гідроксиду β -

модифікації. Досліджено вплив концентрації осаджувача на основні фізико-хімічні властивості одержаного осаду та його фракційний склад.

5. Експериментально досліджено процес отримання металевого порошку нікелю шляхом хімічного відновлення нікол (II) гідроксиду гексаметилентетраміном. Термодинамічно обґрунтовано перебіг цього процесу. З'ясовані кінетичні параметри термохімічного відновлення: $k = 2,762 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $E_{\text{акт}} = 30 \text{ кДж/моль}$. Визначені оптимальна температура вказаного процесу – $T = 583 \text{ К}$ та час повного відновлення нікол (II) гідроксиду – $\tau = 30 \pm 5 \text{ хв}$.

6. Запропоновано принципову технологічну схему селективного вилучення сполук ніколу (II) з вторинної промислової сировини з одержанням у якості кінцевого продукту як сферичного нікол (II) гідроксиду, так і порошку металевого нікелю з високим ступенем чистоти. Проведено розрахунок матеріального балансу виробництва. Запропоновані заходи знешкодження відходів, які утворюються. Обґрунтовано економічну доцільність розробленої технології, яка дає змогу одержати рентабельні конкурентоспроможні продукти.

7. Результати роботи впроваджено на ПП «РікаПлюс» (м. Харків) та у практику навчального процесу кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Юрченко Г.О. Визначення кінетичних параметрів процесу осадження нікель (II) гідроксиду з амоніачних розчинів / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2011. – № 27. – С. 132 – 137. *(Здобувачем визначено основні кінетичні параметри отриманні нікол (II) гідроксиду, встановлено область перебігу процесу).*

2. Юрченко А.А. Кинетика процесса аммиачного выщелачивания соединений никеля из отработанных железо-никелевых аккумуляторов / А.А. Юрченко, А.Н. Бутенко, А.Я. Лобойко // Східно-європейський журнал передових технологій. – Харків. – 2011. № 3/6 (51). – С. 7 – 10. *(Здобувачем встановлені технологічні параметри процесу вилучення сполук ніколу (II) з промислового відходу водним розчином амоніаку).*

3. Юрченко Г.О. Вплив умов отримання нікол (II) гідроксиду на його фізико-хімічні властивості / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко, В.В. Резніченко // Східно-європейський журнал передових технологій. – Харків. – 2012. – № 3/6 (57). – С. 32 – 35. *(Здобувачем визначено залежність фракційного складу отриманого нікол (II) гідроксиду від технологічних параметрів проведення процесу).*

4. Юрченко А.А. Кинетика процесса кислотного выщелачивания соединений никеля (II) из вторичного сырья / А.А. Юрченко, А.Н. Бутенко // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2012. – № 44. – С. 113 – 118. *(Здобувачем*

встановлені кінетичні параметри процесу вилучення сполук ніколу (II) нітратною кислотою).

5. Юрченко Г.О. Дослідження кінетичних параметрів процесу вилучення нікол (II) гідроксиду буферним розчином амоніаку й амоній хлориду / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко // Східно-європейський журнал передових технологій. – Харків. – 2012. № 5/6 (59). – С. 33 – 36. *(Здобувачем експериментально доведена селективність амоніачного вилучення сполук ніколу (II), встановлені кінетичні параметри даного способу).*

6. Юрченко Г.О. Кінетика сульфатного вилучення сполук ніколу (II) із вторинної сировини / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. – № 50. – С.102 – 106. *(Здобувачем визначено кінетичні параметри процесу вилучення сполук ніколу (II) сульфатною кислотою).*

7. Юрченко Г.О. Кінетичні параметри процесу осадження катіонів нікелю (II) з амоніачного комплексу / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко // Хімічна промисловість України. – Київ. – 2012. – № 6. – С. 3 – 6 *(Здобувачем на основі експериментальних даних визначено область перебігу процесу).*

8. Юрченко Г.О. Визначення кінетичних характеристик селективного вилучення сполук нікелю з промислових відходів / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2012. – № 6. – С. 109 – 113 *(Здобувачем на основі експериментальних даних визначено область перебігу процесу, встановлені оптимальні умови проведення процесу та склад буферного розчину).*

9. Юрченко А.А. Анализ термодинамических характеристик способов восстановления никеля из вторичного сырья / А.А. Юрченко, А.Н. Бутенко, В.А. Лобойко, А.В. Кобзев // Східно-європейський журнал передових технологій. – Харків. – 2012. № 6. – С. 35 – 40. *(Здобувачем розраховані термодинамічні характеристики відновлення нікол (II) гідроксиду гексаметилентетраміном).*

10. Юрченко Г.О. Визначення кінетичних параметрів процесу термохімічного відновлення сполук ніколу (II) / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. – № 66. – С. 91– 93. *(Здобувачем визначено кінетичні параметри процесу термічної обробки ніколу (II) гідроксиду).*

11. Пат. 58009 України U 7 H01M10/54 (UA). Спосіб одержання металічного ніколу з активної маси відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів. / [Юрченко Г.О., Бутенко А.М., Семченко Г.Д., Лобойко О.Я., Резніченко В.В.]; Заявник і власник патенту Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут». Заявл. 06.09.2010; опубл. 25.03.2011; Бюл. № 6. *(Здобувачем здійснено експериментальні дослідження та участь у розроблені формули).*

12. Юрченко Г.О. Технологія селективного амоніачного вилучення сполук нікелю з активної маси відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів / Г.О.

Юрченко, А.М. Бутенко // Хімічні проблеми сьогодення: V Всеукр. наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, (Донецьк, 14-17 березня 2011 р.) – Донецьк: ДонНУ. – 2011. – С. 159. *(Здобувачем визначено оптимальні параметри проведення амоніачного вилучення сполук ніколу (II) з промислового відходу).*

13. Юрченко А.А. Химико-технологическая утилизация отходов нержавеющей сталей / А.А. Юрченко, А.Н. Бутенко // Хімія та сучасні технології: V Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, (Днепропетровськ, 22-24 квітня 2011 р.) – Днепропетровськ: ДВНЗ УДХТУ. – 2011. С. 105. *(Здобувачем показана та економічно доведена доцільність переробки нікельмісних промислових відходів).*

14. Юрченко Г.О. Технологія переробки манганвмісних шлаків / Г.О. Юрченко // Сучасні проблеми хімії: XII Всеукр. конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів, (Київ, 18-20 травня 2011 р.) – Київ: КНУ. – 2011. С. 52. *(Здобувачем на основі проведених досліджень визначені закономірності встановлення кінетичних параметрів розчинення перехідних металів).*

15. Юрченко Г.О. Технологія сумісного кислотного й амоніачного вилучення сполук нікелю з відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів, як спосіб їх переробки / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XIX Міжнар. науково-практична конференція, (Харків, 01-03 червня 2011 р.) – Харків: НТУ «ХП». – 2011. С. 273. *(Здобувачем теоретично обґрунтовано та експериментально опрацьовано шлях суміщення основних гідрометалургійних методів за для удосконалення витягнення сполук ніколу (II) з промислових відходів).*

16. Юрченко Г.О. Удосконалення процесу амоніачного вилучення сполук ніколу із активної маси відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко // Львівські хімічні читання – 2011: конф. Приурочена 350-річчю ЛНУ ім. І. Франка., (Львів, 29 травня – 1 червня 2011 р.) – Львів: Львівська політехніка. – 2011. – С. 91. *(Здобувачем проведено аналіз науково-технічних джерел інформації та шлях селективного вилучення сполук ніколу (II) з промислових відходів).*

17. Юрченко Г.О. Вплив умов отримання нікол (II) гідроксиду з гексамінінікол (II) хлориду на його фізико-хімічні властивості / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко // Хімічні проблеми сьогодення: VI Всеукр. наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, (Донецьк, 12-15 березня 2012 р.) – Донецьк: ДонНУ. – 2012. – С. 139. *(Здобувачем встановлено вплив порядку зливання компонентів та концентрації осаджувача на модифікацію ніколу (II) гідроксиду).*

18. Юрченко Г.О. Дослідження кінетики вилучення сполук ніколу (II) із вторинної сировини сульфатною кислотою / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко // IV Міжнар. конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної

технології, (Київ, 4-6 квітня 2012 р.) – Київ: НТУУ «КПІ». – 2012. – С. 58. *(Здобувачем визначено кінетичні параметри сульфатного вилучення сполук ніколу (II) із вторинної сировини).*

19. Юрченко Г.О. Теоретичні аспекти механізму утворення амоніачних комплексів ніколу / Г.О. Юрченко // X Всеукр. конференція молодих учених та студентів з актуальних питань хімії, (Харків, 17-19 квітня, 2012 р.) – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна. – 2012. – С. 101. *(Здобувачем теоретично досліджено механізм утворення амоніачних комплексів ніколу).*

20. Юрченко Г.О. Визначення кінетичних параметрів процесу осадження катіонів ніколу (II) з його амоніачного комплексу / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XX Міжнар. науково-практична конференція, (Харків, 15-17 травня 2012 р.) – Харків: НТУ «ХПІ». – 2011. С. 324. *(Здобувачем ґрунтовано вибір методу обчислення кінетичних параметрів реакції взаємодії амоніачного комплексу ніколу з розчином NaOH).*

21. Юрченко Г.О. Кінетика процесу осадження катіонів ніколу (II) / Г.О. Юрченко // Наукова періодика слов'янських країн в умовах глобалізації. Промислові технології: міжнародна наукова конференція, (Харків, 17-21 вересня 2012 р.) – Київ: Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2012. – № 3/2 (5). – С. 35-36. *(Здобувачем визначено оптимальні технологічні параметри отримання сферичного нікол (II) гідроксиду β -модифікації із вторинної сировини).*

АНОТАЦІЇ

Юрченко Г.О. Технологія селективного вилучення нікелю та його сполук з вторинної твердофазної сировини. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2012.

Дисертація присвячена розробці технології селективного вилучення сполук ніколу (II) при переробці вторинної твердофазної ніколвмісної сировини, що містить окрім сполук ніколу (II), сполуки феруму(II), кобальту (II) та ін., які хімічним шляхом досить важко відокремити.

Проведено дослідження процесу вилучення сполук металічних елементів з вихідної вторинної сировини мінеральними кислотами, водним розчином амоніаку, буферним розчином амоніаку із додаванням солей амонію. Встановлено, що найбільш прийнятним реагентом вилучення сполук металічних елементів з вихідної сировини є нітратна кислота, а для досягнення селективного вилучення сполук ніколу (II) потрібно проводити обробку отриманого розчину суміші нітратів буферним розчином амоніаку з амоній хлоридом з метою

осадження феруму (II), кобальту (II) та ін. у вигляді гідроксидів. Визначено оптимальні концентрації реагентів, температуру, термін контактування тощо.

Визначені особливості одержання сферичного нікол (II) гідроксиду β -модифікації, методом його осадження з амоніачного комплексу. Встановлені кінетичні параметри цього процесу.

З'ясовані закономірності хімічного відновлення нікол (II) гідроксиду гексаметилентетраміном. Розраховані термодинамічні та кінетичні параметри відновлення.

Запропоновано принципову технологічну схему отримання порошку металевого нікелю високого ступеня чистоти із вторинної ніколвмісної сировини. Розраховані економічні показники запропонованої технології.

Ключові слова: технологія неорганічних речовин, переробка, утилізація, повторне використання, нікель, кінетика селективного вилучення, осадження, нікол (II) гідроксид, хімічне відновлення.

Юрченко А.А. Технологія селективного извлечения никеля и его соединений из вторичного твердофазного сырья. На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2012.

Диссертация посвящена разработке технологии селективного извлечения соединений никеля (II) при переработке вторичного никельсодержащего сырья, которое в своем составе содержит не только соединения никеля (II), а так же соединения железа, кобальта и др., которые химическим путем довольно трудно отделить.

Проведены исследования процесса извлечения соединений никеля (II) минеральными кислотами, водным раствором аммиака, буферным раствором аммиака с аммоний хлоридом. Определено, что оптимальным реагентом для более быстрого и полного извлечения никеля из промышленного отхода является азотная кислота, но она не обладает фактором селективности. Применение буферного раствора аммиака с аммоний хлоридом для воздействия на вторичное никельсодержащее сырье можно характеризовать как элемент новизны. Исследовано кинетику растворения соединений никеля (II) минеральными кислотами, водным раствором аммиака, буферным раствором аммиака с аммоний хлоридом. Установлено, что извлечение соединений никеля (II) по всем трем способам происходит в соответствии с закономерностями диффузионного протекания процесса. Определено, что совмещением последовательного кислотного извлечения и буферного аммиачного, достигаются оптимальные параметры селективного извлечения никеля из вторичного сырья. Доказано, что

лучшим кислотным растворителем соединений никеля (II) является азотная кислота; определены оптимальные значения ее концентрации, температуры и время контактирования с исходным вторичным сырьем. Выявлены закономерности селективного извлечения соединений никеля (II). Определено, что для отделения соединений сопутствующих металлических элементов – ферум (II), кобальт (II) и пр., следует использовать буферный раствор аммиака с аммоний хлоридом, путем его добавления к раствору нитратов до достижения рН среды значения 4,5. При этом образуется осадок из гидроксидов железа, кобальта и пр. Показано преимущество применения буферного аммиачного раствора с солями аммония перед чисто аммиачным воздействием. Экспериментально установлен оптимальный состав буферного раствора, рассчитаны кинетические параметры данного процесса.

Определены условия получения сферического никель (II) гидроксида β -модификации из раствора никель (II) гексамин хлорида, путем взаимодействия последнего с раствором NaOH. Установлены порядок смешения маточного раствора и осадителя, оптимальная концентрация гидроксида натрия, рассчитаны кинетические характеристики данного процесса. Исследовано влияние условий получения $Ni(OH)_2$ на его фракционный состав.

Исследован процесс химического восстановления никель (II) гидроксида гексаметилентетрамином, рассчитаны термодинамические характеристики и кинетические параметры, что позволило установить оптимальную температуру и время термохимического восстановления.

Предложена принципиальная технологическая схема технологии селективного извлечения соединений никеля (II) с получением в качестве продуктов как сферического никель (II) гидроксида, так и порошка металлического никеля высокой степени чистоты. В ее основе положено совместное кислотно-аммиачное извлечение соединений никеля сначала азотной кислотой, а затем раствор нитратов металлических элементов обрабатывался буферным раствором аммиака с аммоний хлоридом, для селективного отделения никеля и осаждение сопутствующих металлических элементов в виде соответствующих гидроксидов. Смесь водонерастворимых гидроксидов отфильтровывали от маточного раствора, содержащего исключительно комплексное соединение никеля (II). Смесь гидроксидов (II) промывали дистиллированной водой, получая тем самым полупродукт для производства красок. Из маточного раствора никель осаждали в виде гидроксида действием раствора гидроксида натрия. Полученный осадок промывали дистиллятом от сопутствующих ионов Na^+ и Cl^- высушивали, смешивали с восстановителем (гексометилентетрамином) и прокаливали в инертной атмосфере в вакууме ~ 340 мм.рт.ст. для получения порошка металлического никеля.

Выполнен расчет материального баланса производства, приведено полное описание стоков и газовых выбросов с указанием стадии образования,

химического состава и рекомендаций по их утилизации. Предложенная схема использования никельсодержащих промышленных отходов предусматривает возможность организации практически безотходной, замкнутой технологии переработки вторичного никельсодержащего сырья. По результатам экономических расчетов сделан вывод об экономической целесообразности разработанной технологии, позволяющей получать рентабельные, конкурентоспособные продукты.

Ключевые слова: технология неорганических веществ, переработка, утилизация, повторное использования, никель, кинетика селективного извлечения, осаждение, никель (II) гидроксид, химическое восстановление.

Yurchenko G.O. The technology of selective extraction of Nickel and its compounds from secondary raw materials. Manuscript.

The thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in specialty 05.17.01 – Technology of inorganic substances. – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2013.

The thesis is devoted to develop technology of selective extraction of Nickel (II) compounds from secondary raw materials. They also contain compounds of Iron (II) and Cobalt (II), which are very difficult to separate chemically.

The research of extraction process of metallic components from secondary raw materials by mineral acids, aqua ammonia and an ammonia buffer solution with added ammonium salts was carried out. It was found out that a nitric acid is the most appropriate extractor. In order to extract Nickel (II) compounds selectively it is necessary to add an ammonia buffer solution with sal ammonium to received solution of nitrates mixture. It also allows to precipitate Iron (II) and Cobalt (II) hydroxides. Optimum concentrations, temperature and contact time were determined.

Main features of production process of spherical Nickel (II) hydroxide of β -modification by its precipitation from ammonias complex were detected. Kinetic parameters of this process were also identified.

Chemical reduction behavior of Nickel (II) hydroxide by hexamine was described. Thermodynamic and kinetic parameters of this process were estimated.

It also was shown the flowchart of production of pure Nickel metal powder from secondary raw materials that contain Nickel. Economic indicators of the proposed technology were estimated.

Keywords: technology of inorganic substances, recycling, re-use, Nickel, kinetics of selective extraction, precipitation, Nickel (II) hydroxide, chemical reduction.



Відповідальний за випуск
д.т.н., проф. кафедри кераміки,
вогнетривів, скла і емалей НТУ «ХП»
Пітак Я.М.

Підписано до друку 4.10.2013 р. Формат 60x84/16.

Папір офсетн. Друк – ризографічний. Умовн. друк. арк. 0,9

Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 034576

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.
61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16
