

УДК 546.74+661.874

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ С РАСТВОРАМИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Суворин А. В.

THE MECHANISM OF NICKEL METAL INTERACTION WITH NITRIC ACID SOLUTIONS OF LOW CONCENTRATIONS

Suvorin A. V.

Представлены результаты исследований процесса взаимодействия растворов азотной кислоты низких концентраций с металлическим никелем. Установлено влияние кислотности среды на выход нитрата аммония и суммарный выход газообразных продуктов восстановления – азота и его оксидов.

Ключевые слова: металлический никель, азотная кислота, механизм, продукты восстановления.

1. Введение. Совмещенный процесс хемосорбции оксидов азота NO и NO_2 из их смеси с воздухом и экстракции металлов из катализатора в водный раствор, находящийся в контакте с отработанным катализатором и являющийся одновременно хемосорбентом и экстрагентом, лежит в основе разрабатываемой ресурсосберегающей технологии утилизации отработанных катализаторов и отходящих нитрозных газов [1, 2].

Целью дано работы является определение механизма этого совмещенного процесса.

2. Основные материалы. В первом приближении можно предположить двухстадийный механизм процесса. Первая стадия – образование азотной кислоты при хемосорбции NO и NO_2 водой и вторая – взаимодействие NiO отработанного катализатора с образовавшейся кислотой, сопровождающееся экстракцией нитрата никеля в объем жидкой фазы:



Однако в отработанных катализаторах, кроме оксида, присутствует и металлический никель, доля которого, в зависимости от условий пассивации катализатора перед выгрузкой из реактора, является переменной величиной и может достигать практически 100% [3]. Как показано термодинамическими расчетами [4] и исследованиями [5] наличие металлического никеля в катализаторе приводит к образованию побочных продуктов восстановления азотной кислоты,

имеющих валентность азота от -3 до $+4$. В этой связи важно оценить фактический выход продуктов восстановления и соответствующие потери азотной кислоты на их образование.

Для экспериментов использовали порошкообразный металлический никель марки ПНК-ОТ 3 со средним размером частиц 5 мкм (ГОСТ-9722-79) и растворы азотной кислоты с диапазоном концентраций 0,0005÷2,93 моль/л (приготовлены из 65%-ной азотной кислоты по ГОСТ-4467-77). Суспензии составлены из 2 л кислоты соответствующей концентрации и никеля, количество которого рассчитывали исходя из 5-х кратного избытка HNO_3 по реакции (3). Суспензии выдерживали, перемешивая при температуре $23\div 25^\circ C$, до момента прекращения прироста концентрации нитрата никеля в растворе. В растворах определяли концентрации $Ni(NO_3)_2$, NH_4NO_3 и оставшейся HNO_3 по известным методикам [6, 7]. Концентрация NH_4NO_3 в исходной кислоте находилась за пределами чувствительности методики анализа.

3. Результаты исследований. Усредненные результаты трех параллельных групп опытов с погрешностью не более 5% представлены в таблице 1. Данные показывают, что во всем исследованном интервале значений концентраций HNO_3 имеет место образование как $Ni(NO_3)_2$, так и NH_4NO_3 . Однако мольное отношение $NH_4^+/Ni^{2+} = 0,25$ (реакция 4) остается постоянным только в интервале концентраций HNO_3 до 0,001 моль/л, а затем снижается до 0,115 при $C_{HNO_3} = 2,93$ моль/л.

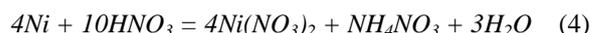
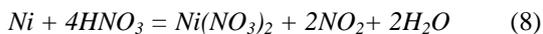
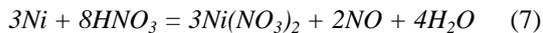


Таблица 1
Влияние исходной концентрации раствора HNO_3 на состав получаемого раствора

Концентрация, моль/л			Мольное отношение NH_4^+/Ni^{2+}
HNO_3	$Ni(NO_3)_2$	$NH_4NO_3^*$	
1	2	3	4
0,0005	0,004	0,001	0,250
0,001	0,04	0,010	0,250
0,216	0,115	0,020	0,175

1	2	3	4
0,670	0,134	0,022	0,164
1,160	0,170	0,025	0,147
1,790	0,247	0,033	0,133
2,930	0,340	0,040	0,115

Численные значения $NH_4^+/Ni^{2+} < 0,25$ свидетельствуют о том, что часть никеля растворяется по другим реакциям, сопровождающимся образованием газообразных продуктов восстановления азотной кислоты, таким как:



В качестве сравнения в работе [6] показано, что при растворении никеля в 30% - ной HNO_3 мольное соотношение NH_4^+/Ni^{2+} , с учетом доли фазы металлического никеля в катализаторе $\approx 80\%$ отн., находится на уровне 0,052. Результаты растворения отработанного никельсодержащего катализатора в 58%-ной азотной кислоте, приведенные в работе [8], свидетельствуют о том, что мольное соотношение NH_4^+/Ni^{2+} снижается до 0,02. Повышение температуры растворения до $70^\circ C$ в $1HNO_3$ это соотношение увеличивается до 0,23 [9].

Стехиометрические потери HNO_3 на образование газообразных продуктов восстановления по реакциям (5÷8) соответственно составляют 16,7; 20; 25 и 50% мольн.

Фактические потери азотной кислоты на образование нитрата аммония $\lambda_{NH_4NO_3}$ и на образование газов λ_2 рассчитывали по формулам:

$$\lambda_{NH_4NO_3} = \frac{N^{k_{NH_4NO_3}}}{N^0_{HNO_3} - N^{k_{HNO_3}}} \cdot 100, \%$$

и

$$\lambda_2 = \frac{N^0_{HNO_3} - N^{k_{HNO_3}} - N^{k_{NH_4NO_3}} - N^{k_{Ni(NO_3)_2}}}{N^0_{HNO_3} - N^{k_{HNO_3}}} \cdot 100, \%$$

где: N_i – масса азота в соответствующих соединениях;

O и k – индексы, относящиеся к исходному и конечному растворам.

Долю никеля, прореагировавшего с образованием газообразных продуктов восстановления кислоты, рассчитывали по формуле:

$$r = \frac{N^{k_{Ni(NO_3)_2}} - 4N^{k_{NH_4NO_3}}}{N^{k_{Ni(NO_3)_2}}} \cdot 100, \%$$

Результаты расчетов, представленные в таблице 2, показывают, что в области $pH = 2 \div 1$ азотная кислота взаимодействует с металлическим никелем только с образованием NH_4NO_3 . В интервале $pH = 0,3 \div -0,6$ образование нитрата никеля осуществляется как с образованием NH_4NO_3 , так и газообразных продуктов. Причем, по мере

понижения pH доля металлического никеля r , прореагировавшего с образованием газообразных продуктов, увеличивается и достигает 52,9%. В этих условиях доля азотной кислоты, восстановившейся до NH_4NO_3 , уменьшается с 20 до 7,6%, а восстановившейся до газообразных продуктов - увеличивается от нуля до 27,6%. Общие потери кислоты на окисление никеля имеют минимум 18,7% в области $pH = 0,3 \div 0$ и резко возрастают при $pH \leq -0,4$.

Зная долю никеля, растворившегося с образованием газа r , стехиометрические доли азота азотной кислоты, теряемые на продукты восстановления по уравнениям (5÷8) и общие потери азота, можно определить по какому из этих уравнений реакций, в сочетании с уравнением (4), взаимодействие дает величину общих потерь азота наиболее близкую к экспериментально найденной в каждом из опытов. Подстановка значений r из таблицы 2 в уравнение:

$$\lambda_{HNO_3} = \lambda_{TC} \cdot r + 0,2 \cdot (100 - r),$$

где: λ_{HNO_3} – общая потеря азота кислоты, % мольн.;

λ_{ec} – стехиометрическая доля теряемого азота по уравнениям (5÷8), т.е. соответственно 0,167; 0,2; 0,25 и 0,5;

0,2 – стехиометрическая доля теряемого азота по уравнению реакции (4)

и поочередная подстановка λ_{ec} позволяет определить, что в интервале $pH=0,3 \div 0,0$ газообразным продуктом восстановления является N_2 , который образуется по реакции (5). В области $pH \leq -(0,4 \div 0,6)$ азотная кислота восстанавливается до NO_2 по реакции (8). При $pH = -0,2$ экспериментально найденная величина потерь $\lambda_{HNO_3} = 19,1$ находится между значениями 18,6 и 20,0, вычисленными с учетом потерь азота соответственно по уравнениям (5) и (6) при значении $r=41,1\%$, и поэтому можно ожидать образования не только N_2 но и N_2O .

Таблица 2

Влияние pH раствора HNO_3 на потери азотной кислоты и механизм растворения никеля

pH	Расход HNO_3 на продукты восстановления, %			$r, \%$	№ реакции и	Потери $HNO_3, \%$
	NH_4NO_3	Газы	Всего			
1	2	3	4	5	6	7
2,0	20,0	0,0	20,0	0	4	20,0
1,0	20,0	0,0	20,0	0	4	20,0
0,3	13,8	4,9	18,7	30,4	5	18,9
0,0	13,3	5,4	18,7	34,3	5	18,8
-0,2	11,9	7,2	19,1	41,1	5 6	18,6 20,0
1	2	3	4	5	6	7
-0,4	11,1	22,2	33,3	46,55	7 8	22,4 33,9
-0,6	7,6	27,6	35,2	52,9	8	35,9

4. Выводы. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. в интервале $pH = 2 \div (-0,6)$, характерном для совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса, имеет место потеря исходного связанного азота в количестве $18 \div 35\%$;

2. минимальные потери связанного азота наблюдаются в области $pH=0,3 \div (-0,2)$;

3. уменьшение доли аммонийного азота в растворе $Ni(NO_3)_2$ наблюдается при переходе в область значений $pH < 1,0$;

4. в области низких значений $pH (\leq -0,4)$ имеет место высокий выход NO_2 , как продукта восстановления кислоты, и поэтому в этой области нельзя ожидать высокой степени хемосорбции NO_x .

Таким образом, установлено, что процесс взаимодействия никеля с азотной кислотой в области $pH=2 \div 1$ протекает по реакции, сопровождающейся образованием в качестве побочного продукта только NH_4NO_3 , а в области $pH < 1 - NH_4NO_3$ и газообразных продуктов. Учет этих данных позволяет, с одной стороны, регулировать содержание NH_4NO_3 в растворе азотнокислого никеля, а с другой – воздействовать на потерю связанного азота в совмещенном хемосорбционно-экстракционном процессе.

Л и т е р а т у р а

1. Суворин А. В., Промышленный круговорот катализаторов. // Суворин А. В., Суворин В. А. Вісник Східноукраїнського державного університету. – 2000 - № 4. - С. 209-215.
2. Суворин В. А. Исследование процесса утилизации отработанных алюмоникелевых катализаторов смешанного типа / В. А. Суворин, Я. И. Дьяконов. Доклады международного симпозиума по регенерации и утилизации отработанных катализаторов с целью получения исходного сырья для производства катализаторов. Болгария, Враца, СНИМСО. – 1989. - С. V – I - 4.
3. Суворин А. В. Отработанные алюмоникелевые катализаторы нанесенного типа. Влияние условий пассивации на их физико-химические и технические характеристики / А. В. Суворин, В. В. Казаков, А. В. Роменский и др. // Хімічна промисловість України. – 2009 - № 5 (94) - С. 13-16.
4. Суворин А. В. Термодинамическая оценка совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота и экстракции металлов из отработанных катализаторов / А. В. Суворин, А. Д. Доценко, М. В. Суворина. // Вісник НТУ «ХПІ». – 2006. - № 11. – С. 86 – 90.
5. Исследование процесса получения нитрата никеля. / Дорофеева Н. М., Калинин И. И., Мунькин А. Н. и др. // Химическая промышленность. - 1974. - № 8. - С. 43 - 46.
6. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Лурье Ю. Ю. - М. : Химия, 1984. - 447 с.
7. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / Позин М. Е., Копылев Б. А., Тумаркина Е. С. и др. - М. : Химия. – 1968. - 380 с.
8. Tivari R. N., Arora. Affecting the Recovery of Nickel from Spent Nickel Oxide-Alumina Oxide Silica Type Catalysts Technology (India). – 1972. - 9, № 2 - 3. – P. 134 - 138.
9. Филимонов А. И. Исследование получения азотнокислого никеля / Филимонов А. И.,

Торочешников Н. С. // Химическая промышленность. - 1976. - № 6. - С. 39 - 40.

R e f e r e n c e s

1. Suvorin A. V., Promyshlennyj krugovorot katalizato-rov. // Suvorin A. V., Suvorin V. A. Visnik Shidnoukraïn-skogo derzhavnogo universitetu. – 2000 - № 4. - S. 209-215.
2. Suvorin V. A. Issledovanie processa utilizacii otrabotannyh aljumonikelevyh katalizatorov smeshannogo tipa / V. A. Suvorin, Ja. I. D'jakonov. Doklady mezhdunarodnogo simpoziuma po regeneracii i utilizacii otrabotannyh katalizatorov s cel'ju poluchenija ishodnogo syr'ja dlja proizvodstva katalizatorov. Bolgarija, Vraca, CHIMCO. – 1989. - S. V – I - 4.
3. Suvorin A. V. Otrabotannye aljumonikelevye katalizatory nanesennogo tipa. Vlijanie uslovij passivacii na ih fiziko-himicheskie i tehniczeskie harakteristiki / A. V. Suvorin, V. V. Kazakov, A. V. Romenskij i dr. // Himichna promislovist' Ukraïni. – 2009 - № 5 (94) - S. 13-16.
4. Suvorin A. V. Termodinamicheskaia ocenka sovmeshhenno-go processa hemosorbicii oksidov azota i jekstraccii me-tallov iz otrabotannyh katalizatorov / A. V. Suvorin, A. D. Docenko, M. V. Suvorina // Visnik NTU «HPI». – 2006. - № 11. – S. 86 – 90.
5. Issledovanie processa poluchenija nitrata nikelja. // Dorofeeva N. M., Kalinichenko I. I., Mun'kin A. N. i dr. Himicheskaja promyshlennost'. - 1974. - №8. - S. 43 - 46.
6. Lur'e Ju. Ju. Analiticheskaja himija promyshlennyh stochnyh vod / M. : Himija, 1984. - 447 s.
7. Rukovodstvo k prakticheskim zanjatijam po tehnologii neorganicheskikh veshhestv. // Pozin M. E., Kopylev B. A., Tumarkina E. S. I dr. - M.: Himija. – 1968. - 380 s.
8. Tivari R. N., Arora. Affecting the Recovery of Nickel from Spent Nickel Oxide-Alumina Oxide Silica Type Catalysts Technology (India). – 1972. - 9, № 2 - 3. – P. 134 - 138.
9. Filimonov A. I., Torocheshnikov N. S. Issledovanie poluchenija azotnokislogo nikelja. // Himicheskaja promyshlennost'. - 1976. - №6. - S. 39 - 40.

Суворін О. В. Результати випробувань пірометалургічного методу утилізації відпрацьованих алюмо-кобальт (нікель) – молібденових катализаторів

Представлені результати досліджень процесу взаємодії розчинів нітратної кислоти низьких концентрацій з металевим нікелем. Встановлено вплив кислотності середовища на вихід нітрату амонію і сумарний вихід газоподібних продуктів відновлення - азоту і його оксидів.

Ключові слова: металевий нікель, нітратна кислота, механізм, продукти відновлення.

Suvorin A. V. The mechanism of nickel metal interaction with nitric acid solutions of low concentrations

The results of studies of the interaction of low concentrations nitric acid solutions with the metal nickel are presented. The effect of the medium acidity on the yield of ammonium nitrate and the total yield of the product gas recovery - nitrogen and nitrogen oxides are installed. It is shown that the minimum loss of fixed nitrogen are observed in the concentration of nitric acid, 0.2-1.2 mol/l

Keywords: nickel metal, nitric acid, mechanism, recovery products.

Суворін Олександр Вікторович - д.т.н., доцент, завідувач кафедрою технології неорганічних речовин і екології,

Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк), avsuvorin@rambler.ru

Рецензент: Глікін М. А. - д. т. н., професор

Статья подана 04.11.2013