

УДК 66.065.546.75

КІНЕТИКА ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ЙОНІВ НІКЕЛЮ (II) З ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ

Ожередова М. А.

THE KINETICS CHEMICAL OF PRECIPITATION OF THE NICKEL IONS (II) FROM THE WASTE

Ozheredova M. A.

Надано результати дослідження процесу хімічного осадження йонів нікелю (II) з нікельвмісних відпрацьованих розчинів. Встановлено залежності концентрації Ni^{2+} та необхідного ступеня пересичення для початку процесу утворення твердої фази. Визначено чисельні значення констант швидкостей і показників ступеню в основному кінетичному рівнянні осадження.

Ключові слова: хімічне осадження, нікельвмісні відпрацьовані розчини, ступінь пересичення, кінетичні рівняння, константи швидкостей.

Вступ. Проблема виснаження природних ресурсів та підвищені вимоги до охорони навколишнього середовища зумовлюють необхідність створення в процесі очищення стічних вод промислових виробництв маловідходних і екологічно небезпечних технологій та комплексного використання сировини.

Відомо багато способів очищення відпрацьованих розчинів від йонів важких та кольорових металів, але головною невирішеною проблемою є подальше використання утвореного осаду.

Рішення даної проблеми має бути пов'язано з розробкою локальної технології утилізації металовмісних відпрацьованих розчинів з одержанням ліквідних продуктів, зокрема гідроксикарбонатів та карбонатів металів.

Виклад основних матеріалів. Дослідження проводили з модельними і реальними відпрацьованими концентрованими розчинами і промивними водами після процесів нікелювання в хлоридному електроліті.

Склад промивних вод (мг/л) (розчин № 1):

$NiCl_2$ – 160,0; HCl – 70,0; $FeCl_3$ – 10,0; pH – 3,8

Склади модельних розчинів, приготованих шляхом розведення реальних відпрацьованих розчинів (г/л):

розчин № 2: $NiCl_2$ – 49,28; HCl – 33,5; $FeCl_3$ – 3,5.

розчин № 3: $NiCl_2$ – 98,41; HCl – 67,0; $FeCl_3$ – 7,0.

Склад відпрацьованого концентрованого розчину (г/л) (розчин № 4):

$NiCl_2$ – 147,53; HCl – 100,0; $FeCl_3$ – 10,0;
 pH – 0,57

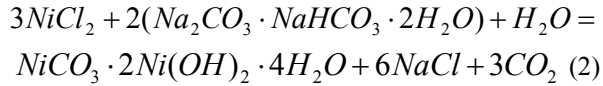
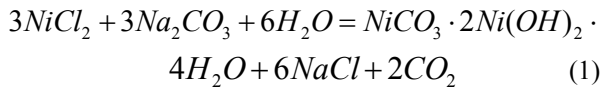
Осадження йонів нікелю (II) проводили насиченими при 20 °С розчинами карбонату натрію та механічної суміші карбонату і гідрокарбонату натрію (трони), як найбільш доцільними осаджувачами при реагентній локальній утилізації нікельвмісних розчинів.

У склянки з досліджуванним розчином при температурі 20 °С дозували реагент-осаджувач до $pH = 9$ і визначали залишковий вміст йонів нікелю (II) в рідкій фазі за стандартною методикою [1]. Крім цього в процесі осадження контролювали зміну pH розчину, світлопоглинання та електрохімічного потенціалу.

Дослідження зміни стаціонарного потенціалу в процесі осадження йонів нікелю (II) проводили при температурі 20 °С в трьохелектродній скляній комірці на потенціостаті П-5848. Електрод порівняння - хлорсрібний, допоміжний електрод - платиновий. Робочий розчин - 1 М водний розчин хлориду нікелю (II). Потенціал, значення якого змінювалося менш ніж на 0,05 мВ впродовж 10 хвилин, вважали сталим стаціонарним потенціалом. Зміну світлопоглинання розчину в процесі осадження йонів нікелю (II) визначали на фотоколориметрі КФК - 2 при довжині хвилі 410 - 420 нм. В якості розчину порівняння використовували дистильовану воду з порцією осаджувача відповідної концентрації.

За отриманими експериментальними даними розрахунковим шляхом за методиками [2, 3] була отримана залежність швидкості утворення твердої фази від пересичення розчину. Сутність цих методик зводиться до наступного. Спочатку за швидкістю зменшення концентрації хлориду нікелю (II) та з урахуванням того, що за стехіометрією з 3 моль $NiCl_2$ утворюється 1 моль гідроксикарбонату

нікелю (рівняння 1, 2), визначали швидкість утворення твердої фази.



Потім були розраховані йонна сила розчину після додавання порції осаджувача з урахуванням основних домішок, які мають концентрацію більш 0,1 мг/л і можуть суттєво вплинути на її значення, та коефіцієнти активності йонів за рівнянням Девіса [2].

Оскільки характер пересичення в розчинах складних речовин вказує на те, що поряд з коефіцієнтом активності необхідно враховувати також і показники структури - число і валентність йонів, а також число молекул води в кристалогідратній солі, тому на основі статистичної оцінки особливостей структур речовин введено поправочний (стеричний) множник А [3], який для гідроксикарбонату нікелю складає 60. З урахуванням цього множника та коефіцієнту активності визначали ступінь пересичення розчину, відносне пересичення і молярну концентрацію

пересиченого розчину. Отримані результати розрахунку використовувались для визначення критичного пересичення переходу системи з метастабільної зони осадження Ni^{2+} в лабільну. Результати розрахунків наведено в табл. 1, 2.

З аналізу даних, що наведено в табл. 1, 2, та графічних залежностей $W=f(C'/C_0)$ було визначено, що відносне пересичення, яке відповідає початку утворення твердої фази при осадженні йонів нікелю (II) з низькоконцентрованих розчинів становить 1,53, а для висококонцентрованих розчинів - 1,25. Також було встановлено, що процес осадження йонів нікелю (II) описується рівнянням першого порядку з константою швидкості 1,2 моль/(м³·год.) для низькоконцентрованих нікельмісних розчинів та 4,8 моль/(м³·год.) – для висококонцентрованих розчинів.

Аналіз залежності індукційного періоду від коефіцієнту пересичення (рис. 1) показав, що зі збільшенням коефіцієнту пересичення від 1,4 до 2, індукційний період утворення твердої фази при осадженні Ni^{2+} з низькоконцентрованих розчинів зменшується від 1800 секунд до 10 секунд, а з висококонцентрованих розчинів від 8 до 1 секунди.

Таблиця 1

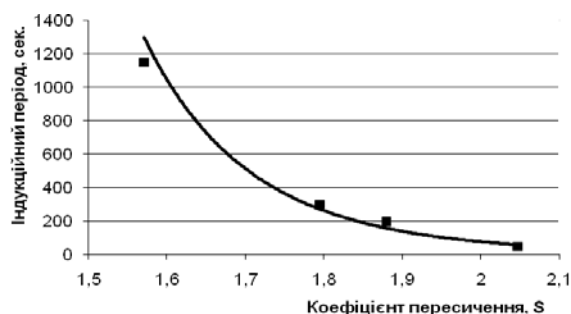
Результати розрахунків при осадженні Ni^{2+} насиченим розчином карбонату натрію при T = 20 °C

Швидкість утворення твердої фази, W моль/ м ³ · год.	Концентрація пересиченого розчину, C', моль/м ³	Йонна сила розчину, μ	Коефіцієнт активності йонів, γ	Відносне пересичення, C'/C ₀
Розчин № 1				
0,39	0,236	0,008057	0,8274	1,573
0,319	0,235	0,004083	0,8703	1,567
0,169	0,234	0,002685	0,8922	1,562
0,058	0,233	0,00253	0,8949	1,551
0,028	0,231	0,001934	0,9071	1,542
Розчин № 2				
8,42	0,253	0,8567	0,7203	1,687
6,53	0,247	0,5547	0,7108	1,647
5,63	0,243	0,2532	0,7007	1,62
2,23	0,235	0,0353	0,5143	1,567
1,07	0,234	0,0322	0,4843	1,56
0,96	0,231	0,0313	0,4768	1,54
Розчин № 3				
17,23	0,284	1,7053	0,6681	1,893
1,75	0,265	1,1054	0,6444	1,767
10,71	0,252	0,5032	0,6346	1,683
5,38	0,237	0,0688	0,5898	1,58
1,89	0,233	0,0625	0,5051	1,533
1,62	0,2235	0,0562	0,4786	1,49
Розчин № 4				
29,67	0,306	2,554	0,9473	2,04
25,68	0,291	1,656	0,7833	1,94
22,85	0,284	0,7535	0,6035	1,89
10,52	0,259	0,102	0,5947	1,73
1,91	0,221	0,0928	0,4787	1,47

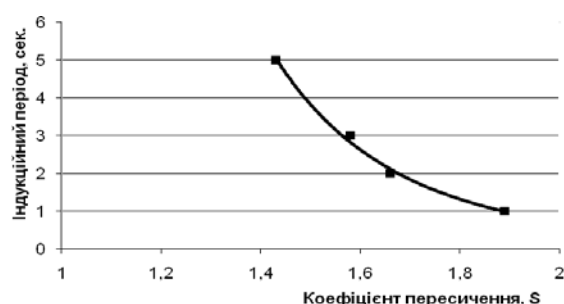
Таблиця 2

Результати розрахунків при осадженні Ni^{2+} насиченим розчином трони при $T = 20^{\circ}C$

Швидкість утворення твердої фази, W моль/м ³ ·год.	Концентрація пересиченого розчину, C' , моль/м ³	Йонна сила розчину, μ	Коефіцієнт активності йонів, γ	Відносне пересичення, C'/C_0
Розчин № 1				
0,384	0,2347	0,00477	0,862	1,565
0,327	0,2335	0,00256	0,895	1,557
0,177	0,2317	0,00198	0,906	1,545
0,051	0,2300	0,00156	0,915	1,535
0,025	0,2290	0,00137	0,9201	1,524
Розчин № 2				
7,57	0,255	1,0645	0,5009	1,7
6,42	0,245	0,9085	0,4877	1,63
5,67	0,241	0,8281	0,4822	1,607
2,192	0,233	0,6884	0,4771	1,553
0,95	0,231	0,6189	0,4762	1,54
0,91	0,228	0,6025	0,4726	1,52
Розчин № 3				
16,81	0,279	2,1242	0,6741	1,86
13,45	0,261	1,8144	0,6098	1,74
10,78	0,246	1,3752	0,5809	1,64
5,23	0,238	1,3542	0,5377	1,587
1,77	0,233	1,2364	0,5197	1,553
1,46	0,2085	1,167	0,5116	1,439
Розчин № 4				
25,6	0,291	3,1842	0,9925	1,94
17,19	0,264	2,7203	0,8332	1,76
12,57	0,257	2,4803	0,7623	1,71
6,08	0,235	2,0621	0,6611	1,57
1,81	0,222	1,8542	0,6167	1,48



а



б

Рис. 1. Залежність індукційного періоду від коефіцієнту пересичення для: а) низькоконцентрованих розчинів, б) висококонцентрованих розчинів

Для вибору оптимального кінетичного рівняння процесу хімічного осадження з розчинів було проведено аналіз рівнянь і умов їх використання, які пропонуються для опису процесів зародкоутворення і росту кристалів. Встановлено, що відомі залежності складені для умов дуже пересичених розчинів, а також не враховують тривалість індукційного періоду, його залежність від ступеню пересичення розчину і швидкість його створення, які дуже важливі, особливо при хімічному осадженні з розчинів.

Найбільш зручним, з практичної точки зору, для опису кінетики хімічного осадження з розчинів є рівняння виду $\frac{dC}{d\tau} = W = k_1(C'/C_0)^m$, яке запропоновано [4] для опису процесу кристалізації і

в лабільній, і в метастабільній областях, а також кінетики росту кристалів при варіюванні параметрів рівняння в досить широких межах. Крім того, воно наочно відображає залежність швидкості утворення твердої фази від основного фактора - пересичення розчину.

Обробкою графічних залежностей констант швидкостей від концентрації йонів нікелю (II) методом найменших квадратів були отримані формально-кінетичні рівняння, що описують процес утворення гідроксикарбонату нікелю (II) при хімічному осадженні йонів нікелю (II) з відпрацьованих нікельвмісних розчинів при 20 -25 $^{\circ}C$:

- осаджувач – насичений розчин кальцінованої соди

$$W = (0,3035 + 0,0158 \cdot C_{Ni}) \cdot \left(\frac{C'}{C_0} \right)^3 \quad (3)$$

- осаджувач – насичений розчин трони

$$W = (0,2234 + 0,0162 \cdot C_{Ni}) \cdot \left(\frac{C'}{C_0} \right)^3 \quad (4)$$

Висновки.

1. Визначено, що відносне пересичення, яке відповідає початку утворення твердої фази при осадженні йонів нікелю (II) з низькоконцентрованих розчинів, становить 1,53, а для висококонцентрованих розчинів - 1,25.

2. Встановлено, що процес осадження йонів нікелю (II) описується рівнянням першого порядку з константою швидкості 1,2 моль/(м³·год.) для низькоконцентрованих нікельвмісних розчинів та 4,8 моль/(м³·год.) – для висококонцентрованих розчинів.

3. Отримані рівняння дозволяють визначити швидкість утворення зародків гідроксикарбонату нікелю при хімічному осадженні йонів нікелю (II) з розчинів залежно від концентрації хлориду нікелю (II) і абсолютного пересичення розчину, і застосовні в діапазоні концентрацій NiCl₂ 0,1 ÷ 150 г/л, рН=6,5-10,5; Т=285-305 К; τ = 10-150 хвилин.

4. Застосування рівнянь дозволить оптимізувати процес реагентного знешкодження відпрацьованих нікелевмісних розчинів з одержанням ліквідних продуктів.

Література

1. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
2. Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов / А. Н. Зеликман, Г. М. Вольдман, Л. В. Белявская. – М.: Metallurgiya, 1975. – 504 с.
3. Позин М. Е. Физико-химические основы неорганической технологии / М. Е. Позин, Р. Ю. Зинюк. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.
4. Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности / Е. В. Хамский. – М.: Химия, 1979. – 344 с.

References

1. Lure Y. Y. Analiticheskaya himiya promyshlennyih stochnyih vod / Y. Y. Lure. – M.: Himiya, 1984. – 447 s.
2. Zelikman A. N. Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov / A. N. Zelikman, G. M. Voldman, L. V. Belyav-skaya. – M.: Metallurgiya, 1975. – 504 s.
3. Pozin M. E. Fiziko-himicheskie osnovyi neorganicheskoy tehnologii / M. E. Pozin, R. Y. Zinyuk. – L.: Hi-miya, 1985. – 384 s.
4. Hamskiy E. V. Kristallizatsiya v himicheskoy promyshlennosti / E. V. Hamskiy. – M.: Himiya, 1979. – 344 s.

Ожередова М. А. Кинетика химического осаждения ионов никеля (II) из отработанных растворов.

Представлены результаты исследования процесса химического осаждения ионов никеля (II) из никельсодержащих отработанных растворов. Установлены зависимости концентрации Ni²⁺ и необходимой степени пресыщения для начала процесса образования твердой фазы. Определены численные значения констант скоростей и показателей степени в основном кинетическом уравнении осаждения.

Ключевые слова: химическое осаждение, никельсодержащих отработанные растворы, степень пресыщения, кинетические уравнения, константы скоростей.

Ozheredova M. A. The kinetics chemical of precipitation of the nickel ions (II) from the waste solution.

The results of the study of the chemical besieging of nickel ions (II) from spent nickel-containing solutions. The numeral values of the rate constants and the exponents in the master equation deposition, which correspond to regions of the metastable and labile state of the system. The dependences of Ni²⁺ concentration and on the degree of super saturation for the beginning of the nucleation process nickel hydroxycarbonate (II). The resulting equation to optimize the process of neutralization of spent nickel reagent solutions.

Key words: chemical vapor deposition, nickel waste liquors degree of satiety, kinetic equations, rate constants.

Ожередова Марина Анатоліївна – к.т.н., старший викладач кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) OzheredovaMA@km.ru

Рецензент: **Суворін О. В.** - д.т.н., доцент

Стаття подана 07.10.2014