

УДК 661.874

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА НИКЕЛЯ

Танцюра Э. В.

## THE INVESTIGATIONS OF BASIC NICKEL CARBONATES PRECIPITATION PROCESS

Tantsyura E. V.

*В работе изучен химизм и особенности методов получения основного карбоната никеля. Проведен термодинамический анализ данных процессов и представлены кривые потенциометрического титрования, характерные для изучаемых процессов, по которым рассчитаны необходимые количества осадителя. Особое внимание уделено гомогенному осаждению из раствора с использованием карбамида в качестве осадителя. По результатам исследований можно сделать выводы о некоторых аспектах механизма образования осадка основного карбоната никеля (ОКН).*

*Проанализированы основные достоинства и недостатки описанных способов.*

**Ключевые слова:** основной карбонат никеля, осаждение, потенциометрия, титрование, гидролиз, карбамид.

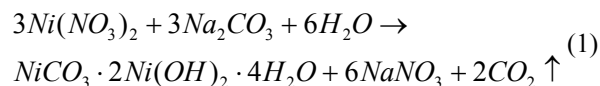
**1. Введение.** Развитие важнейших областей науки и техники предъявляет принципиально новые требования к большому числу неорганических веществ, производимых промышленностью для нужд народного хозяйства. Они должны обладать комплексом заранее заданных физико-химических свойств и определенной физической структурой [1]. Особенно выполнение этих условий актуально в производстве катализаторов, а также в производстве компонентов для них. Одной из важных задач промышленного катализа является разработка новых экологически безопасных, ресурсо- и энергосберегающих технологий производства катализаторов для эксплуатации в различных отраслях промышленности химии, нефтехимии, энергетике, металлургии, пищевой промышленности, фармакологии) [2]. В то же время, затраты катализатора, как правило, составляют лишь доли процента в себестоимости целевого продукта производства. Поэтому при их производстве, в отличие от большинства крупнотоннажных продуктов, определяющей характеристикой является не себестоимость, а активность и устойчивость в работе [3]. Одним из основных параметров, определяющих каталитическую активность, является развитие поверхности, т.е. высокая дисперсность активных

компонентов катализатора [4]. Метод приготовления должен обеспечивать получение катализаторов и их компонентов, обладающих заданным химическим составом, заданной величиной поверхности и оптимальной структурой [5]. Этими условиями и следует руководствоваться при получении таких осадков как, например, ОКН. ОКН нерастворим в воде, растворим в солях аммония и аммиаке [6], имеет вид светло-зеленых кристаллов с кубической решеткой [7]. Его, как правило, используют в производстве никельвольфрамосульфидных катализаторов для гидрогенизационных процессов нефтепереработки [8], никельхромовых катализаторов (для гидрирования пропионового альдегида), никельалюмохромовых и др. ОКН также используют в производстве ферритов, радиокерамических изделий и порошкообразного никеля [6].

**2. Химизм процессов получения ОКН.**

Основными методами получения ОКН в промышленности являются методы гетерогенного осаждения.

1. Известно получение основного карбоната никеля взаимодействием водных растворов солей никеля и карбоната щелочного металла [9]. Обычно в качестве осадителя используют соду, осаждение протекает по реакции (1):



При реакции с солями металлов наблюдают, как правило, неполное использование карбоната натрия, что дает основание предположить сложный механизм процесса. Не вся израсходованная сода используется в процессе химического осаждения. В маточном растворе, полученном в процессе осаждения, присутствует бикарбонат натрия, что вызвано протеканием гидролиза карбоната натрия по реакции (2):



Следовательно, процесс взаимодействия из-за частичного гидролиза карбоната натрия протекает в системе  $Ni(NO_3)_2 - Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O$ .

Изменение состава маточного раствора в процессе химического осаждения связано с протеканием в системе вторичных реакций. Действительно, составляющие систему соли, находящиеся в разных фазах, различны по своему химическому характеру: в осадке – основная соль (основной карбонат никеля), в маточном растворе – кислая соль (бикарбонат натрия). Накопление бикарбоната натрия в маточных растворах свидетельствует о том, что в определенных условиях он не участвует в реакции образования основного карбоната никеля и тем самым обуславливает низкую степень использования карбоната натрия в процессе осаждения [1]. К недостаткам данного метода можно также отнести наличие ионов натрия, которые отрицательно воздействуют на активность получаемых из ОКН катализаторов. Это приводит к необходимости промывки продукта, и как следствие, образованию большого количества сточных вод, содержащих натрий и недоосажденный никель. Однако, несмотря на недостатки, содовым осаждением широко пользуются при получении основного карбоната никеля, поскольку он позволяет достаточно эффективно осадить никель из раствора. Для изучения данных процессов использовали осадительное потенциометрическое титрование. На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования (КПТ) нитрата никеля содой.

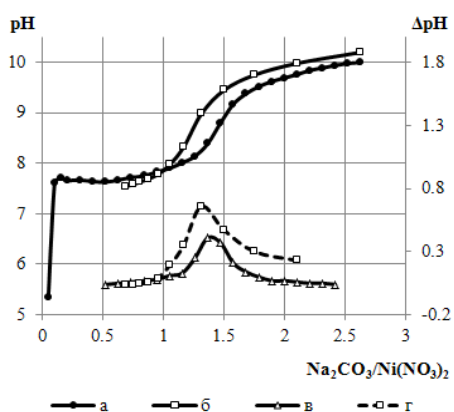
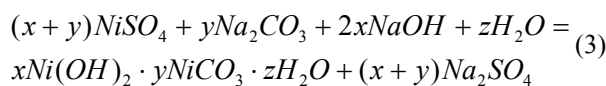


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования нитрата никеля раствором карбоната натрия:  
 а – прямое титрование, б – обратное титрование,  
 в – дифференциальная кривая прямого титрования,  
 г – дифференциальная обратного титрования

Как показывает обработка КПТ, первые порции раствора карбоната натрия были использованы для повышения pH среды, также, на этом этапе прошла первая ступень осаждения. 0,12 моль карбоната натрия необходимо добавить на 1 моль соли никеля, для того чтобы инициировать осаждение основных

солей никеля. Далее осаждение проходит при постоянном значении pH до почти 0,5 – 0,6 молей карбоната натрия на 1 моль соли никеля. После этого pH увеличивается, сначала постепенно, а затем более быстро к точке перегиба. Перегиб на кривой pH титрования был получен при значении 1,4 моля. Это соответствует оптимальному соотношению осадитель:соль, при котором происходит полное осаждение ОКН [10].

2. Другим похожим методом является получение ОКН из никельсодержащих промывных вод линии никелирования гальванических производств. Промывные сточные воды на гальванических производствах образуются при промывке металлоизделий после их химической и электрохимической обработки [11]. Предлагается комплексная технология очистки никельсодержащих промывных сточных вод с регенерацией никеля. К преимуществам данного метода можно отнести его экономичность, возможность эффективной обработки образующегося осадка. Основными реагентами, применяющимися для нейтрализации и осаждения тяжелых металлов из кислых растворов, являются едкий натр и карбонат натрия. При осаждении никеля содой образуется практически нерастворимый, плотный осадок гидроксокарбоната никеля, который легко отделяется от раствора. Образование основной соли переменного состава происходит по реакции (3):



На рис. 2 представлены КПТ сульфата никеля содой.

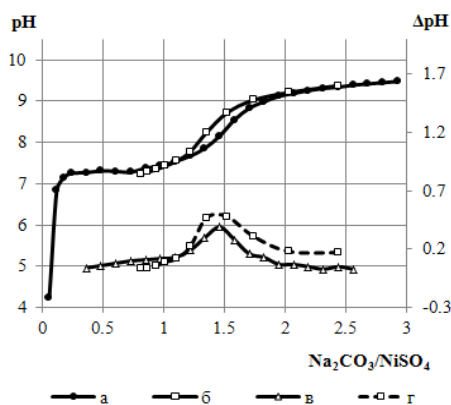
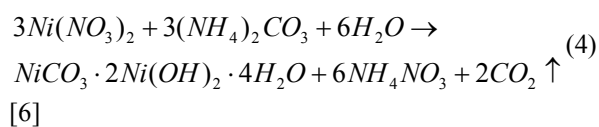


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования сульфата никеля раствором карбоната натрия:  
 а – прямое титрование, б – обратное титрование,  
 в – дифференциальная кривая прямого титрования,  
 г – дифференциальная обратного титрования

Механизм образования ОКН из сульфата никеля схож с таким же процессом с использованием нитрата. Соотношение осадитель:соль составляет 1,46 моль/моль. Однако

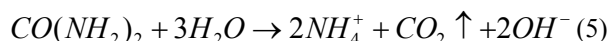
применение этих реагентов не лишено ряда недостатков. Для наиболее полного выделения ионов никеля из раствора целесообразно применять соду и избегать пользоваться такими реагентами, как щелочи [12]. Поскольку сульфаты являются каталитическими ядами, то использование сульфата никеля для получения ОКН как сырья для катализаторов имеет существенный недостаток, который заключается в необходимости отмывки продукта.

3. Осаждение углеаммонийными солями (УАС). Реакция протекает по следующему механизму:

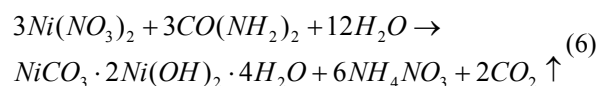


[6] Процесс проводят при температуре 60°C и pH рабочей среды около 7. Скорость осаждения влияет на выход целевого продукта. Так, при медленном осаждении осадок состоит из влаги и ОКН, в таком случае возможно наличие незначительного количества других составляющих – 2-5% (Ni(OH)<sub>3</sub>, NiOOH, азотнокислый нитрат никеля). При быстром сливании растворов количество этих составляющих увеличивается (10-24%), соответственно уменьшается количество основного компонента. Преимущество данного метода в том, что УАС не содержат натрия. К недостаткам можно отнести необходимость отмывки осадка от аммиачной селитры. Наличие и количество аммиачной селитры в полученных отмывных осадках зависит от степени отмывки.

4. Гомогенное осаждение карбамидом. При нагревании водного раствора до температуры выше 70°C мочевины разлагается с выделением аммиака, диоксида углерода с одновременным повышением pH раствора по схеме:



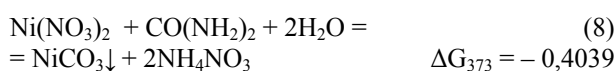
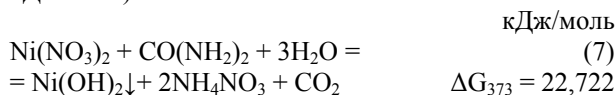
Вследствие того, что образование OH<sup>-</sup> происходит равномерно во всем объеме, что легко достигается простым перемешиванием, то и образование осадка также происходит во всем реакционном объеме. Это позволяет избежать локальных пересыщений и неоднородности осадка. Суммарная реакция выглядит следующим образом:



С достаточной скоростью гидролиз карбамида протекает при нагреве раствора до температуры 90-100°C [6], т.к. мочевины является весьма слабым основанием [1]. Осадки, полученные данным способом, имеют, как правило, кристаллы совершенной формы [13] и легко отмываются от

водорастворимых примесей. К недостаткам данного метода можно отнести относительно дорогую стоимость осадителя.

Термодинамические расчеты показали, что никель в водном растворе взаимодействует лишь с продуктами гидролиза карбамида, и существует лишь небольшая вероятность образования карбоната при температуре 357,9 – 373 К (0 – (-0,4039) кДж/моль).



За основу для определения количества осадителя был выбран метод потенциометрического титрования, поскольку водородный показатель является главным параметром процесса химического осаждения, и варьирование его величины сильно сказывается на физико-химических свойствах и составе осадков [1]. По результатам титрования были построены кривые потенциометрического титрования в координатах pH – соотношение эквивалентов осадитель - катион металла. Также было проведено обратное титрование, поскольку этапы образования основной соли в обратном порядке, как правило, в других интервалах pH (так называемый гистерезис). На Рис. 3 а, б, в, г приведены кривые титрования нитрата никеля раствором гидролизованного карбамида.

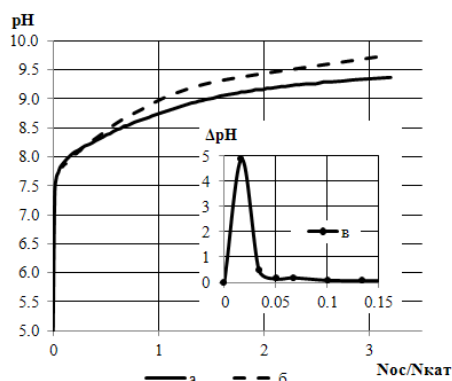


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования нитрата никеля раствором гидролизованного карбамида: а – прямое титрование, б – обратное титрование, в – дифференциальная кривая прямого титрования

В результате обработки потенциометрических кривых были получены следующие результаты.  $N_{oc}/N_{кат}$  рассчитанное на свободный аммиак составляет 1,03.

**3. Выводы.** Таким образом, в настоящей работе рассмотрены методы получения ОКН, а также выполнено потенциометрическое осадительное титрование в системе соль–осадитель. Исходя из значений произведения растворимости, для гидроксида никеля  $3,1 \cdot 10^{-16}$ , для карбоната никеля  $1,63 \cdot 10^{-7}$ , можно сделать вывод, что вначале происходит образование гидроксида, а затем – карбоната никеля. Соотношение осадитель–соль для содового метода 1,40–1,46, для карбамидного осаждения 1,03 (рассчитанное на свободный аммиак) молей осадителя на моль соли никеля. Вышеприведенные данные показывают, что качество осадка напрямую зависит от способа его получения. Так, при осаждении содой в осадке присутствуют ионы натрия, что может негативно сказаться на получаемых из ОКН катализаторах. Применение сульфата никеля требует дополнительные расходы на отмывку продукта. Карбамидное осаждение позволяет получить высокодисперсный легкофильтрующийся осадок. Дальнейшие исследования будут направлены на поиск оптимальных условий осаждения.

#### Л и т е р а т у р а

1. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов / Вассерман И. М. – Л.: Химия, Ленинград. отд-ние, 1980. – 280 с.
2. Пармон В. Н. Катализ в промышленности / Пармон В. Н., Носков А. С. – 2001. – № 1. – С.6.
3. Технология катализаторов / [Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Сороко В. Е.] ; под ред. И. П. Мухленова. — [3-е изд.]. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.
4. Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. / Боресков Г. К. – Новосибирск: Наука, 1987. – 538 с.
5. Дзисько В. А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов / Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
6. Осаждение гидроксокарбоната никеля из раствора азотнокислого никеля карбамидом / Суворин В. А., Дьяконов Я. И., Корчуганова Е. Н., Руденко В. Д. // Исследования и разработка сырья для приготовления катализаторов. Труды ГИАП. – М., 1990. – С. 43–47.
7. Федоров И. П. Никеля карбонат // Химическая энциклопедия: в 5 т. – М., 1992. – Т 3. – С. 480.
8. Радченко Е. Д. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Радченко Е. Д., Нефедов Б. К., Алиев Р. Р. – М.: Химия, 1987. – 224 с.
9. Пат. 116020 СССР. Способ осаждения основного карбоната никеля / Вассерман И. М., Петрова В. П., Щербakov А. А. № 591185 ; заявл. 01.01.1958 ; опубл. 03. 02. 1958.
10. Mallya R. M. Studies on the basic carbonates of nickel. Part III: Potentiometric Study of Precipitation / Mallya R. M., Vasudeva Murthy A. R. // Journal of the Indian institute of science. – 1961. – Vol. 43. – P. 76-86.
11. Запольский А. К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. / Запольский А. К., Образцов В. В. – К.: Техніка, 1989. – 188 с.
12. Терновцев В. Е. Замкнутая система очистки промывных вод линии никелирования гальванических производств / Терновцев В. Е., Кочетов Г. М. // Коммунальное хозяйство городов.: науч.-техн. сб. – 2002. – № 47. – С. 162–167.
13. Пахомов Н. А. Научные основы приготовления катализаторов / Пахомов Н. А. – Новосибирск, 2009. – 282с.

#### References

1. Vasserman I. M. Himicheskoe osazhdenie iz rastvorov / Vasserman I. M. – L.: Himiya, Leningrad. otd-nie, 1980. – 280 s.
2. Parmon V. N. Kataliz v promyshlennosti / Parmon V. N., Noskov A. S. – 2001. – № 1. – S.6.
3. Tehnologiya katalizatorov / [Muhlenov I. P., Dobkina E.I., Deryuzhkina V. I., Soroko V. E.] ; pod red. I. P. Muhlenova. — [3-e izd.]. – L.: Himiya, 1989. – 272 s.
4. Boreskov G. K. Kataliz. Voprosi teorii i praktiki. Izbrannii trydi / Boreskov G. K. – Novosibirsk: Nayka, 1987. – 538 s.
5. Dzis'ko V.A. Fiziko-himicheskie osnovi sinteza okisnyh katalizatorov / Dzis'ko V.A., Kamayhov A.P., Tarasova D. V. – Novosibirsk: Nayka, 1978. – 384 s.
6. Osazhdenie gidroksokarbonata nikelya iz rastvora azotnokislogo nikelya karbamidom / Suvorin V. A., D'yakonov Ya. I., Korchyganova E. N., Rydenko V. D. // Issledovaniya i razrabotka sir'ya dlya prigotovleniya katalizatorov. Trudi GIAP. – M., 1990. – S. 43–47.
7. Fedorov I. P. Nikelya karbonat // Himicheskaya entsiklopediya: v 5 t. – M., 1992. – Т 3. – С. 480.
8. Radchenko E. D. Promyshlennye katalizatori gidrogenizatsionnyh processov neftepererabotki / Radchenko E. D., Nefedov B. K., Aliev R. R.. – M.: Himiya, 1987. – 224 s.
9. Patent 116020 SSSR, 1958. Sposob osazhdeniya osnovnogo karbonata nikelya / Vasserman I. M., Petrova V. P., Shherbakov A. A. № 591185 ; zayavl. 01.01.1958 ; opubl. 03. 02. 1958.
10. Mallya R. M. Studies on the basic carbonates of nickel. Part III: Potentiometric Study of Precipitation / Mallya R. M., Vasudeva Murthy A. R. // Journal of the Indian institute of science. – 1961. – Vol. 43. – P. 76–86.
11. Zapol'skij A. K. Kompleksnaya pererabotka stochnyh vod gal'vanicheskogo proizvodstva / Zapol'skij A. K., Obrazcov V. V. – K.: Tehnika, 1989. – 188 s.
12. Ternovcev V. E. Zamknyataya Sistema ochistki promyvnyh vod linii nikelirovaniya gal'vanicheskikh proizvodstv / Ternovcev V. E., Kochetov G. M. // Kommunal'noe hozyajstvo gorodov: nauch.-tehn. sb. – 2002. – № 47. – S. 162–167.
13. Pahomov N. A. Nauchnie osnovi prigotovleniya katalizatorov / Pahomov N. A. – Novosibirsk, 2009. – 282 s.

#### Танцюра Е. В. Дослідження процесів осадження основного карбонату нікелю

У роботі вивчено хімізм та особливості методів отримання основного карбонату нікелю. Проведений термодинамічний аналіз даних процесів і представлені криві потенціометричного титрування, характерні для досліджуваних процесів, за якими розраховані необхідні кількості осадника. Особливу увагу приділено гомогенному осадженню з розчину з використанням карбаміду в якості осадника. За результатами досліджень можна зробити висновки про деякі аспекти

механізму утворення осаду ОКН. Проаналізовані основні переваги і недоліки описаних способів.

**Ключові слова:** основний карбонат нікелю, осадження, гідроліз, потенціометрія, титрування, карбамід.

**Tantsyura E. V. The investigations of basic nickel carbonates precipitation process**

*The chemism and the features of the basic nickel carbonate obtaining methods are studied in the paper. The thermodynamic analysis of processes data is carried out. The potentiometric titration curves, typical for the studying processes, are presented. due to these curves the required precipitant amount is calculated. Particular attention is paid to the homogeneous precipitation from solution with carbamide as a precipitant. Conclusions about some aspects*

*of BNC precipitate formation mechanism can be made by the results of researches. the main advantages and disadvantages of the described methods are analyzed.*

**Key words:** basic nickel carbonate, precipitation, hydrolysis, potentiometry, titration, carbamide.

**Танцюра Емілія Володимирівна** - аспірант кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) [mila.tansyura@yandex.ua](mailto:mila.tansyura@yandex.ua).

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

Стаття подана 03.10.2014