

М.А. ОЖЕРЕДОВА, канд. тех. наук, ТІ СНУ ім. В. Даля, Сєвєродонецьк

ОСАДЖЕННЯ ЙОНІВ НІКЕЛЮ (II) З ВІДПРАЦЬОВАНИХ НІКЕЛЬВМІСНИХ РОЗЧИНІВ

Наведені підсумки досліджень хімічного осадження йонів нікелю (II) з відпрацьованих розчинів процесів нікелювання в сульфатному електроліті. Визначені чисельні значення констант швидкості и показників ступенів у основному кінетичному рівнянні осадження, які відповідають областям метастабільного і лабільного стану системи. Встановлені залежності концентрації Ni^{2+} та необхідного ступеня пересичення для початку процесу утворення твердої фази.

Ключові слова: нікельвмісні відпрацьовані розчини, нікель, хімічне осадження, гідроксикарбонат нікелю.

Вступ. В даний час на одному з перших місць у світі, і в Україні зокрема, за гостротою проблеми, стоять питання економії природних ресурсів і збереження екологічної рівноваги між виробничою діяльністю людини і навколишнім середовищем. У ряду найважливіших проблем в області захисту навколишнього середовища особливе місце займає охорона водного басейну від забруднень, найбільш небезпечними з яких є відпрацьовані розчини та стічні води, що містять важкі метали.

В умовах ресурсної залежності України від зовнішніх джерел сировини виникає необхідність в створенні технологій з вилучення нікелю з відходів виробництв і оборотному використанні його в промисловості.

Джерелами утворення рідких нікельвмісних відходів є виробництва каталізаторів, надтвердих матеріалів, неорганічних пігментів, а також підприємства металургійного комплексу.

Відпрацьованими розчинами цих виробництв є висококонцентровані нікельвмісні розчини, що містять від 30 до 100 г/л і низькоконцентровані, – з вмістом від 50 – 150 мг/л солей нікелю (II).

Розроблені, а також відомі в даний час технології утилізації подібних відходів не дозволяють отримувати продукти, які можливо без складної додаткової обробки повернути у промисловий обіг, і тому їх частіше за все збирають в шламонакопичувачах.

Це призводить з одного боку до безповоротних втрат нікельвмісної сировини, природні запаси якої знаходяться на межі вичерпання, а з іншого –

до забруднення довкілля високотоксичними відходами. Утворення нікельвмісних рідких відходів тільки каталізаторних та металообробних виробництв призводить до щорічних втрат нікелю (II) зі стічними водами до 1650 т [1, 2]. Вирішення даної екологічної проблеми має бути пов'язано з розробкою локальної технології утилізації нікельвмісних відпрацьованих розчинів з отриманням ліквідних продуктів, в першу чергу гідроксикарбонату нікелю, який використовується у виробництві каталізаторів, будівельних матеріалів, як добавка в шихту при металургійному отриманні феронікелю.

Таким чином, отримання нових даних з кінетики осадження йонів нікелю (II) з відпрацьованих розчинів сульфатного електрохімічного нікелювання різної концентрації є достатньо актуальним завданням.

Матеріали досліджень. Дослідження проводили з модельними відпрацьованими концентрованими розчинами і розбавленими реальними, а також з промивними водами після процесів нікелювання в сульфатному електроліті Миколаївського ВО «Заря».

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

NiSO_4 – 155,0; Na_2SO_4 – 60,0; H_3BO_3 – 20,0; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 10,0; pH – 5,8.

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

розчин № 2: NiSO_4 – 34,87; Na_2SO_4 – 20,0; H_3BO_3 – 7,0; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 3,5.

розчин № 3: NiSO_4 – 69,59; Na_2SO_4 – 40,0; H_3BO_3 – 14,0; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 7,0.

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

NiSO_4 – 104,2; Na_2SO_4 – 60,0; H_3BO_3 – 20,0; FeSO_4 – 10,0; pH – 3,7.

В якості осаджувачів використовували насичені при 20 °C розчини карбонату натрію та механічної суміші карбонату і гідрокарбонату натрію (троли), як найбільш доцільних осаджувачів при реагентній локальній утилізації нікельвмісних розчинів [3].

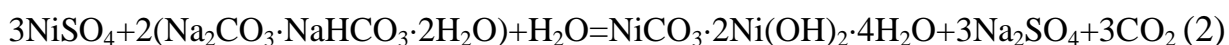
У склянки, що містять по 100 см³ нікельвмісного відпрацьованого розчину при температурі 20 °C дозували реагент-осаджувач до pH = 9 і визначали залишковий вміст йонів нікелю (II) в рідкій фазі за стандартною методикою [4]. Крім цього в процесі осадження контролювали зміну pH, світлопоглинання та електрохімічного потенціалу.

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. 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 розчини сульфату нікелю (II). Потенціал, значення якого змінювалося менш ніж на 0,05 мВ впродовж 10 хвилин, вважали сталим стаціонарним потенціалом.

За отриманими експериментальними даними розрахунковим шляхом за методиками [5] була отримана залежність швидкості утворення твердої фази від пересичення розчину, сутність яких зводиться до наступного. На першому етапі за швидкістю зменшення концентрації сульфату нікелю (II) та з урахуванням того, що за стехіометрією з 3 моль NiSO₄ утворюється 1 моль гідроксикарбонату нікелю (рівняння 1, 2) визначали швидкість утворення твердої фази:



На другому етапі обчислювали йонну силу розчину після додавання порції осаджувача з урахуванням основних домішок, які мають концентрацію більше 0,1 мг/л і можуть суттєво вплинути на її значення.

На третьому етапі розраховували коефіцієнт активності йонів за рівнянням Девіса [5]:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 z_+ z_- \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right) \quad (3)$$

де z_+, z_- – заряди йонів, які присутні у розчині; μ – йонна сила розчину.

Коефіцієнт пересичення визначали за виразом:

$$S = \frac{C - C_0}{C_0} \quad (4)$$

де C – дійсна концентрація гідроксикарбонату нікелю (II) в пересиченому розчині, моль/1000 г води; C_0 – розчинність гідроксикарбонату нікелю (II) для даних умов, моль/1000 г води.

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 введений поправочний (стеричний) множник A [5]:

$$A = v_K z_K^2 (n + 1) \quad (5)$$

де v_K – число катіонів із зарядом z_K в молекулі солі; n – число молекул гідратної води.

Для гідроксикарбонату нікелю $A = 60$. З урахуванням цього множника і коефіцієнту активності визначали ступінь пересичення розчину, відносно 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 досліджень. Результати розрахунків представлені в таблицях 1, 2.

З аналізу даних, наведених в табл. 1 и табл. 2 було визначено, що відносно пересичення, яке відповідає початку утворення твердої фази при осадженні йонів нікелю (II) з низькоконцентрованих розчинів становить 1,56, а для висококонцентрованих розчинів – 1,25.

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.

Із 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 (рисунок).

З метою вибору оптимального кінетичного рівняння процесу хімічного осадження з розчинів був проведений 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.

Таблиця 1 – Результати розрахунків при осадженні Ni^{2+} насиченим розчином карбонату натрію при $T = 20\text{ }^{\circ}C$

Швидкість утворення твердої фази, W , моль/ $m^3 \cdot год.$	Концентрація пересиченого розчину, C , моль/ m^3	Йонна сила розчину, μ	Коефіцієнт активності йонів, γ	Відносне пересичення, C'/C
Розчин № 1				
0,35	0,2363	0,005834	0,7208	1,575
0,293	0,2361	0,004001	0,7594	1,573
0,153	0,2356	0,002822	0,7916	1,571
0,055	0,2354	0,0022	0,8122	1,569
0,028	0,2351	0,00188	0,8246	1,567
Розчин № 2				
8,97	0,2693	0,8299	0,233	1,795
6,63	0,251	0,6927	0,2277	1,673
5,21	0,245	0,4202	0,2346	1,633
2,37	0,237	0,2887	0,2547	1,58
1,02	0,234	0,1219	0,3332	1,563
0,95	0,231	0,0284	0,5224	1,542
Розчин № 3				
16,25	0,282	1,6539	0,3375	1,88
12,79	0,263	1,3814	0,2900	1,75
10,62	0,252	0,8376	0,2334	1,68
6,23	0,239	0,5756	0,227	1,59
1,71	0,233	0,2419	0,2674	1,55
1,45	0,224	0,0551	0,4319	1,49
Розчин № 4				
30,15	0,307	2,478	0,5808	2,047
21,12	0,274	2,07	0,4384	1,827
15,23	0,2495	1,255	0,2724	1,663
10,36	0,241	0,8622	0,2348	1,607
2,41	0,238	0,3619	0,2413	1,587
1,31	0,1995	0,0818	0,3806	1,43

Найбільш прийнятним, з практичної точки зору, для опису кінетики хімічного осадження з розчинів, є рівняння (4), яке запропоновано для опису процесу кристалізації як у лабільній так 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 чинника – пересичення розчину:

$$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot \left(\frac{C'}{C_0} \right)^m \quad (6)$$

де $m = 3$, згідно експериментальним даним; k – константа швидкості.

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
Розчин № 1				
0,33	0,2359	0,00502	0,737	1,573
0,288	0,2358	0,00333	0,7769	1,572
0,173	0,2357	0,002135	0,8297	1,571
0,047	0,2355	0,0015	0,8411	1,57
0,025	0,2352	0,00109	0,8619	1,568
Розчин № 2				
7,53	0,252	1,004	0,2454	1,68
6,05	0,243	0,9455	0,2406	1,62
5,07	0,238	0,7314	0,2287	1,587
2,31	0,231	0,4377	0,2331	1,543
0,95	0,226	0,1702	0,2984	1,507
0,92	0,224	0,0267	0,5306	1,492
Розчин № 3				
16,15	0,278	2,003	0,4193	1,85
13,32	0,261	1,8878	0,3893	1,74
11,21	0,249	1,4607	0,3025	1,66
5,71	0,237	0,8739	0,2356	1,58
1,52	0,228	0,3393	0,2447	1,52
1,43	0,224	0,0523	0,4389	1,49
Розчин № 4				
29,37	0,303	3,002	0,8543	2,02
22,45	0,278	2,83	0,7506	1,853
19,02	0,263	2,19	0,3097	1,753
2,82	0,239	1,31	0,2798	1,593
2,36	0,227	0,5084	0,2289	1,513

За отриманими значеннями констант швидкостей були побудовані графічні залежності зміни цієї величини від концентрації йонів нікелю (II) у вихідному розчині, обробкою яких методом найменших квадратів та з ураху-

ванням рівняння (4) отримані формально-кінетичні рівняння, що описують процес хімічного осадження йонів нікелю (II) з відпрацьованих нікелевмісних розчинів при 20 °С (7 – осаджувач – насичений розчин карбонату натрію; 8 – осаджувач – насичений розчин трони):

$$W = (0,1855 + 0,0229 \cdot C_{Ni}) \cdot \left(\frac{C'}{C_0}\right)^3 \quad (7)$$

$$W = (0,1954 + 0,0232 \cdot C_{Ni}) \cdot \left(\frac{C'}{C_0}\right)^3 \quad (8)$$

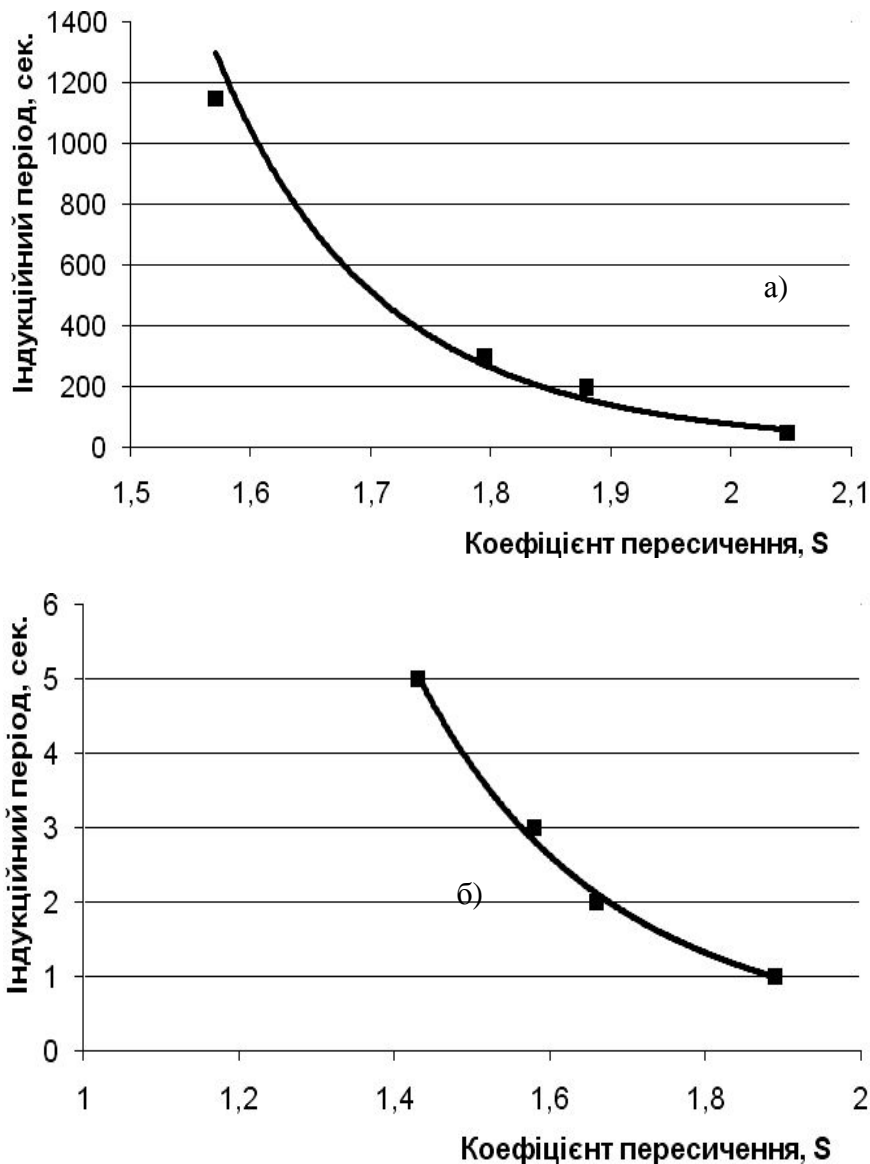


Рисунок – Залежність індукційного періоду від коефіцієнту пересичення для: а) низькоконцентрованих розчинів, б) висококонцентрованих розчинів.

Висновки.

Дані рівняння дозволяють визначити швидкість утворення твердої фази при хімічному осадженні йонів нікелю (II) з розчинів залежно від концентрації сульфату нікелю (II) і пересичення розчину і застосовні в діапазоні концентрацій NiSO_4 0,1 ÷ 150 г/л, $\text{pH} = 6,5 - 10,5$; $T = 285 - 305$ К; $\tau = 10 - 150$ хвил. Застосування рівнянь дозволить оптимізувати процес реагентного знешкодження відпрацьованих нікелевмісних розчинів з одержанням ліквідних продуктів.

Список літератури: 1. Грищенко С.Г. Проблемы использования техногенных отходов промышленного комплекса Украины / С.Г. Грищенко, А.В. Ноговицын, В.Ф. Макагон // Новые, технологические и экономические аспекты использования отходов: науч.-техн. конф., 3-5 февраля 1998 г.: тезисы докл. – К., 1998. – С. 3 – 5. 2. Галецкий Л.А. Перспективы получения цветных и редких металлов из технических отходов в Украине / Л.А. Галецкий, О.И. Бент. – К.: Знание, 1994. – 30 с. 3. Дыханов Н.Н. Экспресс-метод сравнения скорости осаждения тяжелых металлов из промышленных сточных вод / Н.Н. Дыханов, Е.В. Курган // Химия и технология воды. – 1985. – Т. 7, № 4. – С. 81 – 82. 4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 447 с. 5. Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л. В. Белявская. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.

Надійшла до редколегії 18.05.13

УДК 66.065.546.75

Осаждения йонів нікелю (II) з відпрацьованих нікельвмісних розчинів / М.А. ОЖЕРЕДОВА // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 92 – 99. – Бібліогр.: 5 назв.

Приведенные результаты исследований химического осаждения ионов никеля (II) из отработанных растворов процессов никелирования в сульфатном электролите. Определены численные значения константы скорости и показатели степеней в основном кинетическом уравнении осаждения, соответствующие областям метастабильного и лабильного состояния системы. Установлены зависимости концентрации Ni^{2+} и необходимой степени пересыщения для начала процесса образования твердой фазы.

Ключевые слова: никельсодержащие отработанные растворы, никель, химическое осаждение, гидроксикарбонат никеля.

The results of the study of the chemical besieging of nickel ions (II) from spent nickel-containing solutions. The dependence of the concentration of Ni^{2+} and the required degree of supersaturation for the beginning of the formation of the solid phase.

Keywords: nickeliferous exhaust solutions, nickel, chemical besieging, nickel hydroxy-carbonat.