

5. Пітак, О.Я. Кольорові склокристалічні покриття [Текст]. 1-а Всеукраїнська конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології / О.Я. Пітак, К. В. Подчасова, О.А. Кашук, – Київ, 2006. – С. 159.
6. Пітак, О.Я. Об использовании отходов производства катализаторов для окрашивания глазури [Текст] / О.Я. Пітак, С.В. Курочка, Н.А. Гринева. 5-я Всеукраинская конференция студентов и аспирантов «Сучасні проблеми хімії» - Київ, 2004. – С. 39.
7. Анпилов, М.А. Нефритованные глазури с повышенным содержанием кристаллической фазы и улучшенными физико-механическими свойствами. [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: НИИСтройкерамики, 1986. – С. 16.
8. Рыщенко, М. И. "Повышение эксплуатационных свойств керамики" [Текст]: монографія / М.И. Рыщенко, Г.В. Лисачук, Харьков: ХДПУ, Вища школа, 1987. – 140 с.
9. Гринь, С.А. Влияние соединений ванадия на окружающую среду / Гринь С.А., Пітак И.В., Кузнецов П.В. // Східно-Європейський журнал передових технологій – Х.: Технологічний центр, 2012, – № 6/10 (60) – С. 9–13.
10. Пітак, И.В. Основы теории и расчета деталей роторного аппарата [Текст] / И.В. Пітак // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Х.: Технологічний центр – 2012. – №4/7(58), 2012. – С. 14-18.

У статті наведено порівняльний аналіз відновників, що наразі використовують для отримання металічних порошків кольорових металів. Проведено термографічні дослідження хімічного відновлення сполук ніколу (II) до металевого порошку за допомогою твердого комплексного відновника. Рентгенографічним аналізом визначено час повного відновлення сполуки ніколу (II). Встановлено оптимальні технологічні параметри проведення зазначеного процесу

Ключові слова: відновлення, відновник, уротропін, нікол (II) гідроксид, дериватографія

В статье приведен сравнительный анализ используемых в настоящее время твердых восстановителей для получения металлических порошков цветных металлов. Проведены термографические исследования химического восстановления соединений никеля (II) до металлического порошка при помощи твердого комплексного восстановителя. Рентгенографическим анализом определено время полного восстановления соединения никеля (II). Установлены оптимальные технологические параметры проведения указанного процесса

Ключевые слова: восстановление, восстановитель, уротрапин, никель (II) гидроксид, дериватография

УДК 666.29.022:546.74

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ (II) ТВЕРДЫМ КОМПЛЕКСНЫМ ВОССТАНОВИТЕЛЕМ

В. А. Лобойко

Кандидат технических наук, доцент*

А. Н. Бутенко

Доктор технических наук, профессор**

E-mail: butenko@kpi.kharkov.ua

А. А. Юрченко

Преподаватель-стажер***

Т. А. Довбий

Преподаватель-стажер***

А. А. Лавренко

Старший научный сотрудник

Кафедра химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии

*Кафедра автоматизации химико-технологических систем и экологического мониторинга

**Кафедра общей и неорганической химии

***Кафедра химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

1. Введение

Проблема утилизации и переработки отходов, а также их сбора и транспортировки является одной из насущных задач всего комплекса экологических проблем любого государства. Отходы в производственной сфере и их накопление в городах является

источником существенной экологической опасности и социального напряжения, создают негативный имидж населенных пунктов государства.

С учетом современного технологического уровня переработки отходов в Украине, среди их общего количества отходов, образующихся ежегодно, реальную ценность представляют 410 - 430 млн. т, а утилизиру-

ется лишь одна треть этого количества. При этом доля вторичного сырья в общем потреблении ресурсов в Украине составляет всего 13 - 14%.

Анализируя современный промышленный комплекс Украины, можно прийти к выводу, что на данный момент на территории нашего государства образуется большое количество промышленных отходов, которые содержат дефицитные цветные тяжелые металлы. В частности это касается никеля и его соединений. Сфера использования никеля расширяется с каждым годом, что ведет к росту спроса на него. Две трети мировой добычи никеля используется на изготовление нержавеющей стали. Другой областью применения никеля является производство медно-никелевых сплавов, покрытий, различных химикатов и монетной ленты. Никель имеет более 300 тысяч конечных применений и используется в строительстве, производстве транспортного оборудования, стекла, в электронике, энергетике, различных видах машиностроения. Металлический никель имеет различные формы, которые в зависимости от содержания никеля в продукте делятся на два больших класса: рафинированный с чистотой более 99% и расходный никель. Наиболее распространенной формой первого класса являются катоды (их доля в производстве товарного никеля около 40%), далее следуют никелевые брикеты, гранулы, рондели, дробь и порошки. Ко второму классу принадлежат ферроникель, спеченный оксид никеля (II) и вторичный никель. В 2010 г. лишь до 7% потребности в никеле было удовлетворено за счет вторичного сырья. Эту цифру можно увеличить за счет внедрения безотходных, ресурсосберегающих технологий в промышленность Украины.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В промышленности методы получения металлических порошков делят на электролитические и химические. Электролитическим осаждением металлов из водных растворов их солей получают порошки олова, серебра, меди, железа и других металлов. Большим достоинством данного метода является возможность получения порошков высокой чистоты. Однако, стоит указать и на основные его недостатки – это высокая стоимость порошков из-за низкой производительности процесса и большая затрата электроэнергии. К наиболее распространенным химическим методам стоит отнести карбонильный метод. Получение порошков данным методом основано на способности некоторых металлов при определенных условиях образовывать с оксидом углерода (II) химические соединения, так называемые карбонилы. Последние являются легколетучими и термически малоустойчивыми соединениями, что позволяет путем их диссоциации отделять сопутствующие примеси и получать порошки очень чистого металла в виде частиц сфероидальной формы. В результате разложения и последующего обжига порошок обладает хорошей спекаемостью и представляет собой ценный материал для специальных областей техники.

Процесс химического восстановления соединений никеля (II) различными реагентами достаточно тщательно исследован многими учеными. В каче-

стве восстановителя используют как газообразные, так и твердые вещества. Наиболее распространенными газообразными восстановителями являются водород [1-3] и моно оксид углерода [4]. Из твердых – углерод [5, 6]. Но спектр последних восстановителей очень широк. Ими могут служить некоторые органические соединения, содержащие одновременно два восстанавливающие элемента (углерод и водород). Такие восстановители называют «комплексными» и используют при восстановлении порошков оксидов металлов в режиме твердофазного горения [7], в основе которого заключается метод самораспространения высокотемпературного синтеза [8].

3. Цель и задачи исследования

В данной работе рассматривается перспективность селективного извлечения никеля и его соединений из промышленных отходов с целью их химического восстановления до металлического порошка, с помощью твердого комплексного восстановителя – уротропина.

4. Экспериментальные данные и их обработка

Поэтапно разработанную технологию можно представить следующими стадиями: 1) гидрометаллургическое селективное извлечение целевого компонента (никеля или его соединений) из вторичного никельсодержащего сырья; 2) осаждение из маточного раствора никель (II) гидроксида; 3) отделение осадка, с последующим отмыванием от сопутствующих ионов; 4) смешивание с твердым комплексным восстановителем – уротропином (гексамителентетрамино); 5) процесс восстановления.

Непосредственно сам процесс получения порошка металлического никеля можно представить таким уравнением реакции:



Первоначальным шагом данного исследования был расчет термодинамических параметров по данной реакции.

Таблица 1

Значение термодинамических параметров протекания реакции (1), при температуре $T = 583 \text{ K}$

Реакция	Значение термодинамических параметров		
	ΔH_{298}^0 , кДж	ΔS_{298}^0 , Дж/К	ΔG_T^0 , кДж
(1)	-1717,5	+8,8	-3342,3

Анализ полученных данных подтверждает вероятность ее протекания.

Следующим этапом исследования процесса восстановления никель (II) гидроксида было проведение дериватографического анализа смеси восстановителя и $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Последний перед исследованием тщательно смешивали с расчетным количеством гексамителентетрамина и подвергали спеканию.

В результате этого предоставилась возможность достаточно четко описать характер изменений, происходящих в исследуемой смеси при данной термической обработке. Их результаты приведены на рис. 1.

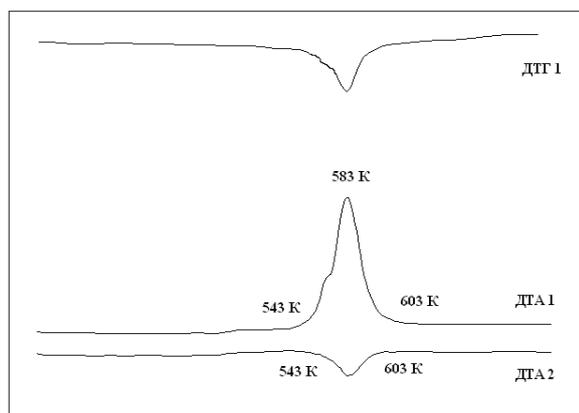


Рис. 1. Дериватограмма термической обработки смеси восстановителя с $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Для анализа физико-химических процессов, имеющих место в исследуемой массе при термообработке, использовали две кривые: ДТА (дифференциального термического анализа) и ДТГ (дифференциального термогравиметрического анализа). Кривая ДТА демонстрирует фазовые превращения в опытном образце. Кривая ДТГ регистрирует дифференциальное изменение массы исследуемой смеси в зависимости от температуры.

Итак, в процессе нагревания исследуемой массы удалось зафиксировать один пик в температурном интервале от 543 до 603 К. Его форма указывала на наложение двух экзоеффектов, которые, вероятно, отвечают за процесс восстановления.

Исходя из того, что исследуемая смесь содержит лишь $\text{Ni}(\text{OH})_2$, то можно сделать вывод, что экзотермический эффект принадлежит именно процессу восстановления никель (II) гидроксида до металлического никеля избранным восстановителем. Отсутствие на кривой ДТА эндотермического эффекта, соответствующего термическому разложению восстановителя (уротропина), объясняется тем, что он полностью перекрывается экзоеффектом процесса восстановления $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Подтверждением этого являются результаты дифференциального термического анализа только гексаметилентетрамина (кривая ДТА 2). Наличие на ней эндоеффекта свидетельствует, что он в одном температурном интервале с экзоеффектом кривой ДТА 1.

Продолжительность восстановления никеля (II) гидроксида определяли эмпирически. После проведения серии экспериментов полученную массу подвергли рентгенографическому анализу для качественного определения полноты данного процесса. На рис. 2 – 4 приведены рентгенограммы образцов, которые были подвержены восстановлению на протяжении различных промежутков времени. Процесс определения образованной новой фазы представляется достаточно простым и осуществляется только с появлением и интенсификацией соответствующих пиков.

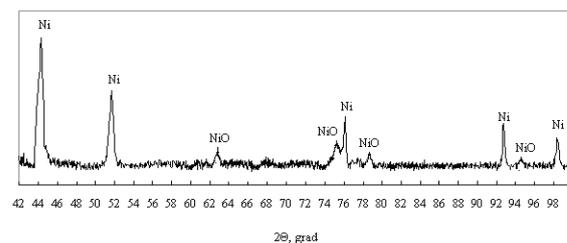


Рис. 2. Рентгенограмма смеси никель (II) гидроксида, восстановленного на протяжении 10 мин

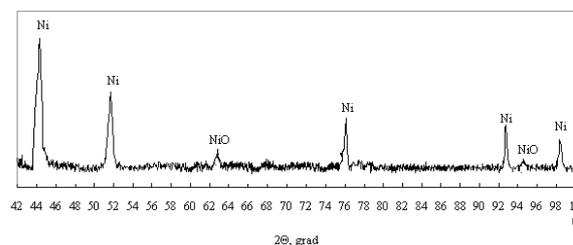


Рис. 3. Рентгенограмма смеси никель (II) гидроксида, восстановленного на протяжении 20 мин

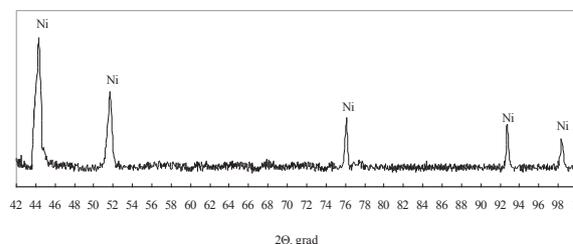


Рис. 4. Рентгенограмма смеси никель (II) гидроксида, восстановленного на протяжении 30 мин

Полученные рентгенограммы свидетельствуют об отсутствии в полученном порошке металлического никеля других металлов или их соединений, что в свою очередь подтверждает селективность разработанного способа, либо же, массовая доля примесей в полученном порошке меньше чувствительности прибора «ДРОН-3М», на котором проводились данные исследования.

Порошки на основе никеля находят применение в производстве магнитов, аккумуляторов, фильтрующих элементов, электродов, специальных покрытий, красителей, катализаторов, сварочных электродов, композиционных клеев, ферритов, в порошковой металлургии в качестве составляющей тяжелых и твердых сплавов, при восстановлении узлов агрегатов подвергающихся износу [9-10]. Никелевый порошок используется в полярно различных сферах промышленности: начиная от изготовления электродов никелевых батарей и завершая изготовлением красителей и имитацией изделий из серебра. И действительно, порошки для напыления на основе никеля очень правдоподобно имитируют эффект серебряного покрытия. В зависимости от целей применения, порошковый никель имеет размер частиц от 0,1 мкм до 0,5 мм. Применение в металлургии порошков более экономично, нежели работа с цельными металлами.

Снимки полученного порошка металлического никеля сделанные на сканирующем электронном микроскопе S-3700N представлены на рис. 5.

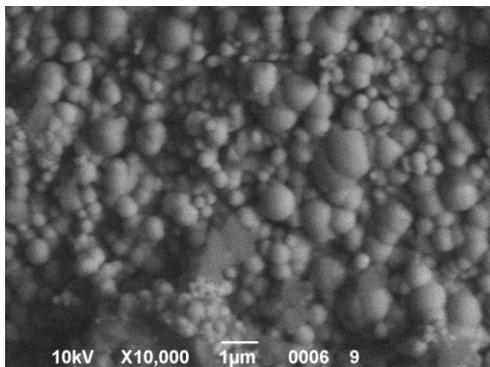


Рис. 5. Порошок металлического никеля

Как видно на данных снимках, восстановленный таким способом порошок никеля имеет частицы сферической формы, как у карбонильного никеля, но себестоимость его на 30 % ниже.

5. Выводы

Таким образом, в ходе длительных исследований удалось определить особенности и оптимальные параметры процесса химического восстановления никель (II) гидроксида. Анализ полученных результатов позволил предложить основные технологические операции при восстановлении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ твердым восстановителем на основе гексаметилентетрамина (уротропина), которые сводятся к:

1) высушивание осажденного никель (II) гидроксида при температуре 343 ± 5 К на протяжении 20 ± 5 мин;

2) тщательное смешение расчетного количества восстановителя с сухим никель (II) гидроксидом;

3) восстановление при температуре 583 ± 5 К в течение 30 – 35 мин в бескислородной среде со скоростью ее подъема от 50 до 500 град/час. Что касается организации бескислородной атмосферы, то она способствует повышению эффективности процесса восстановления.

В результате проведенных исследований было установлено, что скорость подъема температуры восстановления можно варьировать в большом диапазоне. В таком случае низкое значение указанного параметра будет сказываться только на времени пребывания $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в аппарате. Оптимальная продолжительность самого процесса восстановления составляет 30 – 35 мин.

Также следует отметить и тот факт, что восстановленный по предложенным способом никель не проявляет пирофорных свойств. Это, в свою очередь, значительно повышает безопасность и облегчает условия транспортировки и хранения порошка металлического никеля.

Таким образом, можно констатировать, что предложенный способ химического восстановления никель (II) гидроксидаоксида в отличие от того, что сейчас используют в промышленности, предусматривает его восстановление с помощью уротропина, а не термическое разложение его карбониллов. Все это непосредственно позволяет в целом упростить процесс восстановления соединений никеля, а также снизить капитало-и энергозатраты, получая конечный рентабельный продукт, соответствующий требованиям потребителя. получая конечный рентабельный продукт, соответствующий требованиям потребителя.

Литература

1. Булгаков, Н.Н. О природе каталитического действия продукта при восстановлении окислов металлов [Текст] / Булгаков Н.Н., Болдырев В.В. // Кинетика и катализ, 1973. – Т.14. – № 6. С 1402-1405.
2. Байбов, В.В. Закономерности восстановления никеля водородом [Текст] / В.В. Байбов, М. Г. Крашенинников, С. И. Филиппов // Известия ВУЗов. Черная металлургия, 1964. № 1. С. 13-19.
3. Катаяма, Хидэси Восстановление окислов никеля в жидком шлаке с помощью водорода [Текст] / Катаяма Хидэси, Тагути Сэйси, Цуття Нобуи, Окабэ Кедзи // Tetsu to hagane, J. Iron and Steel Inst. Jap., 1978. V. 64. № 11. P. 12.
4. Байков, А.А. Восстановление окислов твердым углеродом / Байков А.А., Тумарев А. С. // Известия АН СССР. ОТН, 1967. № 1. С. 25-45.
5. Герасимов, Я.И. Химическая термодинамика в цветной металлургии [Текст] / Я.И. Герасимов, А.Н. Крестовников, А.С. Шахов. – М.: Металлургиздат, 1961. Т 2.
6. Ванюков, А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья [Текст] / А.В. Ванюков, Н.И. Уткин. – Челябинск: Металлургия, 1988. – 432 с.
7. Merzhanov, A.G. // Ceram. Intern. 1995. V. 21. P. 371/
8. Куликов, И.С. Термодинамика оксидов: справ. изд. [Текст] / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1986. – 137 с.
9. Tiwari, B.L., Snyder D.D. [Текст] // J. Electrochem. Soc. 1981, V.128, № 8. p.325.
10. Murase, K., Nishikawa K., Ozaki T., Machida K., Adachi G., Suda T. [Текст] // Journal of Alloys and Compounds. 1998. V.264. p. 151-156.