

Література

1. Огородников С.К. Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. – 280 с.
2. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: КолосС, 2006. – 460 с.
3. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1988. – 480 с.
4. Кузнецова О.Г. Дисс. канд. хим. наук, Зауглероживание и регенерация серебряного катализатора синтеза метанала, 02.00.04 – физическая химия, – Томск, ТГУ, – 1996, – 149 с.

УДК 666.29.022:546.74

Досліджено основні кінетичні параметри процесу селективного аміачного вилуговування сполук нікелю з вторинної сировини. Встановлено порядок і область протікання реакції. Розраховані термодинамічні показники процесу.

Ключові слова: вилуговування, нікель, акумулятор, кінетика

Исследованы основные кинетические параметры процесса селективного аммиачного выщелачивания соединений никеля из вторичного сырья. Установлены порядок и область протекания реакции. Рассчитаны термодинамические показатели процесса

Ключевые слова: выщелачивание, никель, аккумулятор, кинетика

The basic kinetic parameters of process of the selective ammoniac lixiviating of connections of nickel are investigational from secondary raw material. An order and area of flowing of reaction are set. The thermodynamics indexes of process are expected

Keywords: lixiviating, nickel, accumulator, kinetics

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА АММИАЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А. А. Юрченко

Аспирант*

Контактный тел.: (057) 755-75-85

E-mail: Annet_new@bk.ru

А. Н. Бутенко

Кандидат технических наук, профессор*

Контактный тел.: (057) 707-68-20

*Кафедра общей и неорганической химии**

А. Я. Лобойко

Доктор технических наук, заведующий кафедрой

Контактный тел.: (057) 707-66-76

Кафедра химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии**

**Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

1. Введение

За последние 20 лет в мире существенно обострилась проблема ресурсосбережения цветных металлов, особенно таких как никель, кобальт, медь и т. д. Исходя из этого становится актуальной проблема переработки вторичного сырья, содержащего эти металлы. В частности это касается никеля, извлечение которого из вторичного сырья традиционно привлекает повышенный интерес.

К числу наиболее распространенных относят два основных способа переработки никельсодержащего сырья [1,2]: пирометаллургический и гидрометаллургический. Именно последний позволяет выделить никель в виде металла с достаточно высокой степенью чистоты. Кроме того, гидрометаллургический метод отличается большей экономичностью и селективностью.

С учетом специфики технического оснащения украинской промышленности и транспортной инфра-

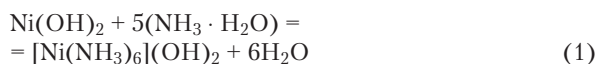
структуры одним из наиболее распространенных видов никельсодержащего вторичного сырья являются отработанные электроды железо-никелевых аккумуляторов. Массовая доля никеля в которых может колебаться в пределах 50-52%. К сожалению этот никель находится в виде гидроксида $Ni(OH)_2$ и метагидроксида $Ni(OH)_3$ (в меньшей степени).

Известные гидрометаллургические технологии переработки такого сырья, как правило, включают в себя обязательную стадию разборок ламелей с последующим извлечением из них активной массы путем растворения последней в кислотах. Полученный раствор фильтруют от нерастворимой части сырья (главным образом от графита).

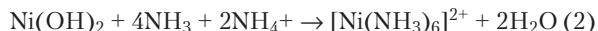
Общеизвестный из литературных источников факт, что практически все соединения никеля активно реагируют с аммиаком с образованием прочных аминоккомплексов [3], о чем свидетельствует значение его констант устойчивости [4] $\beta_6 = 8,01$. Применение аммиачного выщелачивания к переработке положительных электродов никель-железных аккумуляторов не требует разборок ламелей и позволяет удалить из раствора одну из самых трудно отделяемых примесей – железо. Конечным продуктом переработки могут быть как гидроксид, так и различные соли никеля в зависимости от состава выщелачивающего компонента.

С учетом сказанного выше, извлечение никеля из активной массы отработанных электродов железо-никелевых аккумуляторов проводили как чистым раствором аммиака, так и растворами, которые содержали соли аммония.

Как уже было сказано ранее, никель в ламелях отработанных аккумуляторов находится в виде гидроксидов, преимущественно $Ni(OH)_2$, который растворяется в аммиачных средах согласно уравнению реакции (1):



Добавление в водные растворы солей аммония увеличивает эффективность растворения соединений никеля за счет буферного действия, предотвращающего накопление гидроксид-ионов OH^- [5] по реакции (2), которая приобретает вид:



Скорость выщелачивания может изменяться в ходе процесса, так как она зависит от концентрации реагентов, температуры, скорости перемешивания и т.д. Гетерогенный процесс выщелачивания включает в себя как минимум три основных стадии, а именно транспорт реагентов к реакционной поверхности, само химическое взаимодействие и отвод растворенных продуктов в объем раствора. Поэтому очень важно нахождение лимитирующей стадии процесса.

2. Методика проведения исследования

В данной работе особое внимание уделялось изучению зависимости эффективности процесса от времени

и температуры выщелачивания, а также концентрации аммиака в растворе. Выщелачивание проводили из отработанной активной массы, предварительно извлеченной из ламелей, масса которой составляла 100 г. Объект исследования помещали в колбы с раствором аммиака разной концентрации и при температурах, значения которых изменяли в пределах от 278 до 298 К, выдерживали при условии постоянного перемешивания магнитной мешалкой. Процесс проводили в течении 300 минут. Выбор температуры обусловлен тем, что при более высоких ее значениях растворимость аммиака значительно снижается, как практически всех газов, замедляя эффективность процесса. Полученные данные свидетельствуют о том, что с увеличением массовой доли аммиака в растворе свыше 7% практически не влияет на степень извлечения никеля из активной массы положительных электродов отработанных железо-никелевых аккумуляторов (рис. 1), так как образование продуктов реакции тормозится вследствие накопления гидроксид ионов

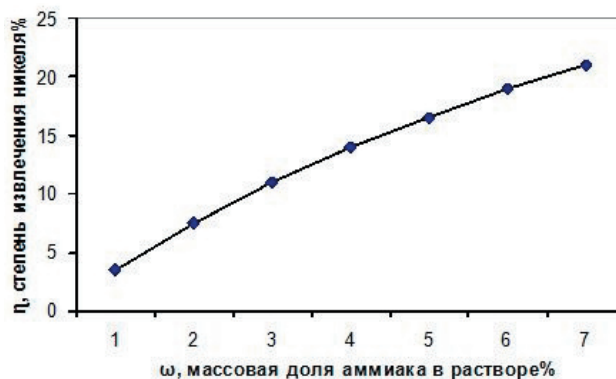


Рис. 1. Зависимость степени извлечения никеля от массовой доли аммиака в растворе

Поэтому при последующем проведении исследований относительно изучения кинетических характеристик выщелачивания никеля из положительных электродов отработанных железо-никелевых аккумуляторов использовали раствор аммиака с массовой долей 7,0% NH_3 и варьировали только значением температуры. Полученные результаты, отражающие зависимость массовой доли извлеченного Ni от времени представлены на рис. 2.

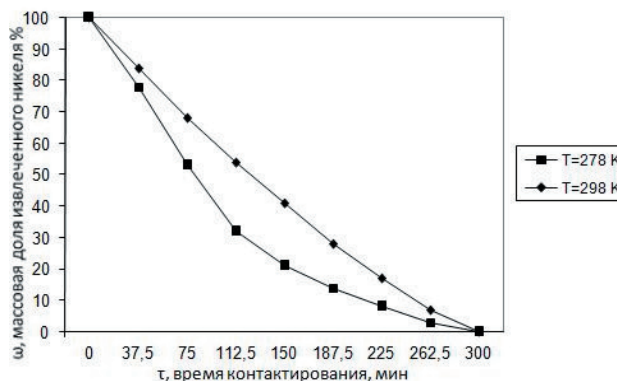


Рис. 2. Зависимость степени выщелачивания никеля из активной массы от времени

На основе полученных данных можно сделать вывод, что понижение температуры способствует увеличению степени выщелачивания никеля.

Определения порядка реакции перехода гидроксида никеля в амминокомплекс проводили методом графического дифференцирования кинетических кривых [6], приведенных на рис. 2.

На основе результатов вычислений, сведенных в табл. 1, построили график в координатах $\lg \frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i}$ - $\lg(\omega_0 - \omega_i)$, и по линейной зависимости определяли порядок реакции образования амминокомплекса никеля при температуре 298 К. При построении графика (рис. 3) использовали метод наименьших квадратов.

Таблица 1

Результаты расчета кинетической кривой, которая отображает зависимости взаимодействия массовой доли ω_i гидроксида никеля с аммиачным раствором от времени при температуре 278 К

| τ_i , мин | $\Delta\tau_i$, мин | ω_i , % | $\Delta\omega_i$, % | $\frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i}$ | $\lg \frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i}$ | $(\omega_0 - \omega_i)$, % | $\lg(\omega_0 - \omega_i)$ |
|----------------|----------------------|----------------|----------------------|---------------------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|
| 0 | 0 | 100 | 100 | - | - | - | - |
| 50 | 50 | 73 | 28 | 0,56 | -0,25 | 27 | 1,43 |
| 100 | 50 | 45 | 19 | 0,38 | -0,46 | 55 | 1,74 |
| 150 | 50 | 26 | 13 | 0,26 | -0,63 | 74 | 1,87 |
| 200 | 50 | 13 | 6 | 0,12 | -0,82 | 87 | 1,94 |
| 250 | 50 | 7 | 4 | 0,08 | -1,01 | 93 | 1,97 |
| 300 | 50 | 3 | 3 | 0,06 | -1,22 | 97 | 1,99 |

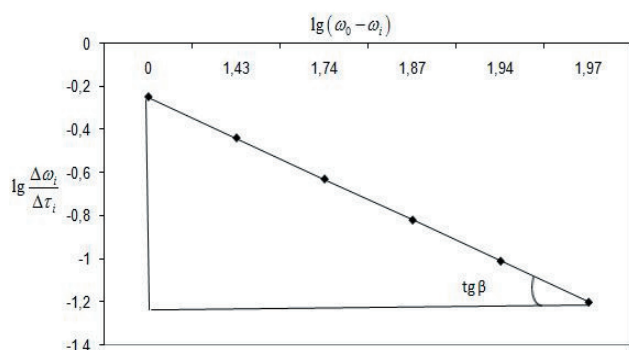


Рис. 3. Графическая зависимость $\lg \frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i}$ от $\lg(\omega_0 - \omega_i)$ процесса образования амминокомплекса никеля при $T = 278$ К

Подстановка полученных данных в формулу для расчета тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс приводят к значению n равному 0,5.

Константу скорости процесса образования продукта реакции определяли по уравнению (1):

$$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot (C_0 - C)^n \quad (1)$$

где n – порядок реакции.

В логарифмической форме это уравнение принимает вид:

$$\lg \frac{dC}{d\tau} = \lg k + n \lg(C_0 - C) \quad (2)$$

После замены в уравнение (1) молярной концентрации C_i на массовую долю амминокомплекса, получаем уравнение:

$$\lg \frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i} = \lg k + n \lg[\omega_0 - \omega_i], \quad (3)$$

где $\Delta\omega_i$ - разница массовой доли (%) образованного амминокомплекса.

Среднее значение $k_{298} = 1,07 \cdot 10^{-1}$ час $^{-1}$.

На основании графического дифференцирования другой температурной кривой, приведенной на рис.2, также рассчитывали значения $\Delta\omega_i$, $\Delta\tau_i$, $\frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i}$, $\lg \frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i}$, $\lg(\omega_0 - \omega_i)$, только уже при температуре 298 К. результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчета кинетической кривой, которая отображает зависимость взаимодействия массовой доли ω_i гидроксида никеля с аммиачным раствором от времени при температуре 298 К

| τ_i , мин | $\Delta\tau_i$, мин | ω_i , % | $\Delta\omega_i$, % | $\frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i}$ | $\lg \frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i}$ | $(\omega_0 - \omega_i)$, % | $\lg(\omega_0 - \omega_i)$ |
|----------------|----------------------|----------------|----------------------|---------------------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|
| 0 | 0 | 100 | 100 | - | - | - | - |
| 50 | 50 | 90 | 10 | 0,20 | -0,70 | 10 | 1,00 |
| 100 | 50 | 79 | 11 | 0,23 | -0,63 | 21 | 1,32 |
| 150 | 50 | 65 | 14 | 0,28 | -0,56 | 35 | 1,54 |
| 200 | 50 | 48 | 17 | 0,33 | -0,49 | 52 | 1,72 |
| 250 | 50 | 28 | 20 | 0,38 | -0,42 | 72 | 1,86 |
| 300 | 50 | 6 | 22 | 0,44 | -0,35 | 94 | 1,97 |

На основе полученных результатов, сведенных в табл. 2, построили график в координатах $\lg \frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i}$ - $\lg(\omega_0 - \omega_i)$, и по линейной зависимости определили порядок реакции образования амминокомплекса никеля при температуре 298 К. При построении графика (рис. 4) использовали метод наименьших квадратов.

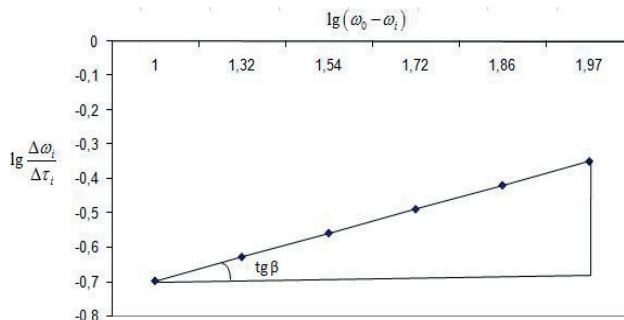


Рис. 4. Графическая зависимость $\lg \frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i}$ от $\lg(\omega_0 - \omega_i)$ процесса образования амминокомплекса никеля при $T = 298$ К

Подстановка полученных данных в формулу для расчета тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс

дает возможность определить порядок реакции образования аммиокомплекса при температуре $T = 298 \text{ K}$, который оказывается близким к 0,5.

Константу скорости реакции образования аммиокомплекса при $T = 278 \text{ K}$ определяли по уравнению (1). Ее значение составляет $k_{298} = 4,07 \cdot 10^{-2} \text{ часов}^{-1}$.

Найденные значения констант скоростей процесса аммиачного выщелачивания соединений никеля из положительных электродов железо-никелевых аккумуляторов при температурах 278 и 298 K дают возможность вычислить кажущуюся энергию активации указанного процесса по формуле (4):

$$E_{\text{акт}} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{T_2 - T_1} \quad (4)$$

В нашем случае $E_{\text{акт}} = 33272,02 \text{ Дж/моль}$, или $33,27 \text{ кДж/моль}$. Полученное значение энергии активации является свидетельством того, что процесс аммиачного выщелачивания соединений никеля протекает в кинетической области.

Температурный коэффициент реакции γ рассчитывали с помощью эмпирического правила Вант-Гоффа, которое математически можно представить в виде:

$$\gamma^5 = \frac{k_{298}}{k_{278}} \quad (5)$$

Расчеты по приведенной формуле (5) указывают на значение γ , которое равняется 1,209.

Величину температурного коэффициента реакции аммиачного выщелачивания соединений никеля рассчитывали и с помощью одной из разновидностей уравнения Аррениуса:

$$\gamma = e^{\frac{10 \cdot E_a}{RT^2}} \quad (6)$$

Для исследуемых температур, с использованием полученного выше значения E_a , температурный ко-

эффициент данной реакции составляет 1,209. Такое значение γ характерно именно гетерогенным реакциям, при протекании которых выделяется большое количество теплоты.

К основным термодинамическим параметрам, которые характеризуют любую химическую реакцию, относят энтальпию $\Delta H^\#$ и энтропию $\Delta S^\#$ [7].

Согласно теории переходного состояния:

$$\Delta H^\# = E_a - RT \quad (7)$$

При температуре протекания процесса $T = 278 \text{ K}$ $\Delta H^\#$ принимает значение $30,96 \text{ кДж/моль}$.

Энтропию активации определяли согласно уравнению реакции:

$$\Delta S^\# = R \cdot \left(\ln \frac{k \cdot N_A \cdot h}{RT} + \frac{E_a}{RT} \right), \quad (8)$$

где N_A – постоянная Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$;

h – постоянная Планка, $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$;

$T = 278 \text{ K}$.

Подстановка в уравнение (8) экспериментальных данных указывает на значение энтропии активации, которое составляет $-207,08 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$.

Выводы

На основе результатов проведенных экспериментов по исследованию процесса аммиачного выщелачивания соединений никеля из активной массы положительных электродов отработанных железо-никелевых аккумуляторов, в интервале температур 278–298 K, можно сделать следующие выводы:

- реакция аммиачного выщелачивания соединений никеля из указанного вторичного сырья в температурном интервале 278–298 K имеет порядок реакции, равный $n = 0,5$;
- по полученным экспериментальным данным, установлено, что область протекания указанного процесса – кинетическая.

Литература

1. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов / Ситтиг М.; [под ред. Н.М. Эмануэля]. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
2. Худяков И.Ф. Металлургия меди, никеля, кобальта: в 2 т. Т. 2. Металлургия никеля и кобальта / И.Ф. Худяков, А.И. Тихонов и др. – М.: Металлургия, 1977. – 298 с.
3. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: КолосС, 2006. – 460 с.
4. Горюновский И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Горюновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – Киев: Наукова думка, 1974. – 992 с.
5. Демидов А.И. Кинетика выщелачивания соединений никеля из отработанных электродов железо-никелевых аккумуляторов в аммиачных растворах / А.И. Демидова, О.А. Красовицкая // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т.74, № 5. – С. 716 – 721.
6. Практикум по физ. химии: [учебное пособие для ВУЗов / ред. Горбачева С.В.]. – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.
7. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П.Семченко. – М.: Высшая школа, 1988. – 480 с.