

surfactants on the basis of glycols, the group of nitrogen-containing surfactants on the basis of imidazoline, the group of phosphorous-containing surfactants on the basis of alkylethoxyphosphates. The necessity for such researches is determined by the large production volume and wide application in many sectors of national economy.

Key words: *surfactants, body of warm-blooded, structural-functional disorders.*

УДК 666.29.022:546.74

Розраховані кінетичні характеристики комплексу хімічних реакцій, які складають конкретні способи видобування нікелю з вторинної сировини. Наводяться висновки, що важливі для вибору кращого способу з метою його подальшого впровадження у виробництво

Ключові слова: *нікол (II) гідроксиду, вилучення, концентрація*

Расчитаны кинетические характеристики комплекса химических реакций, которые составляют конкретные способы извлечения никеля из вторичного сырья. Приводятся выводы, которые важны для выбора лучшего способа с целью дальнейшего внедрения в производство

Ключевые слова: *никель (II) гидроксид, извлечение, концентрация*

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ВИЛУЧЕННЯ НІКОЛ (II) ГІДРОКСИДУ БУФЕРНИМ РОЗЧИНОМ АМОНІАКУ Й АМОНІЙ ХЛОРИДУ

Г. О. Юрченко

Аспірант

Кафедра хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології*

Контактний тел.: (057) 755-75-85

E-mail: Annet_new@bk.ru

А. М. Бутенко

Кандидат технічних наук, професор

Кафедра загальної та неорганічної хімії*

Контактний тел.: (057) 707-68-20

*Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

Вступ

Проблема утилізації та переробки відходів, а також їх збору та транспортування, є однією з нагальних з усього комплексу екологічних проблем будь-якого міста. Відходи у виробничій та побутовій сферах та їх накопичення в містах є джерелом істотної екологічної небезпеки та соціальної напруги, створюють негативний імідж населених пунктів держави. В цілому складається враження, що держава і муніципалітет нездатні раціонально й ефективно управляти вторинними ресурсами, у тому числі твердими промисловими та побутовими відходами.

З урахуванням сучасного технологічного рівня переробки відходів в Україні, серед загальної кількості відходів, що утворюються кожного року, реальну цінність становлять 410 – 430 млн. тонн, а утилізується лише третина загальної кількості відходів. При цьому частка вторинної сировини в загальному споживанні ресурсів в Україні становить 13 – 14%.

Вторинне використання нікелю в усьому світі традиційно актуально як з економічної, так і з природоохоронної точок зору. На Україні одним з поширених видів

нікель вторинної сировини є відпрацьовані позитивні електроди нікель-залізних акумуляторів, що переробляються разом з рудним сировиною пірометалургійними способами на підприємствах нікелевої промисловості. Такий підхід не враховує особливостей даної сировини, що представляє собою матеріал з досить великим вмістом нікелю і малою кількістю домішок, і з цієї причини неминуче пов'язане як з втратами матеріалу, так і з обмеженням можливостей його подальшого застосування через недостатню чистоти процесу. В даний час перевага віддається гідрометалургійним способам вилучення нікелю завдяки їх селективності, високому виходу, екологічності та невеликою питомою витрат. Оскільки подібних способів утилізації відпрацьованих електродів НЖ-акумуляторів в літературі не описано, їх розробка і застосування залишаються актуальною задачею.

Постановка задачі досліджень

Відомі гідрометалургійні технології [1-3] переробки такої сировини, як правило, включають обов'язкову

стадію розборок ламелей з наступним витягом з них активної маси шляхом розчинення останній у кислотах. Отриманий розчин фільтрують від нерозчинної частини сировини (головним чином від графіту).

Відомо, що практично всі сполуки ніколу активно реагують з амоніаком з утворенням стійких амонійних комплексів [4]. Застосування амоніачного вилучення до переробки позитивних електродів нікель-залізних акумуляторів не вимагає розбирання ламелей і дозволяє видалити з розчину одну з найбільш важко відокремлюваних домішок - залізо.

Ефективність вилучення сполук ніколу в амоніачних розчинах може бути істотно підвищена введенням у розчин солей амонію, що надають реакційному середовищу буферну дію і перешкоджають накопиченню гідроксид-іонів.

Експериментальна частина

На першому етапі дослідження була встановлена залежність молярного співвідношення NH₄OH до основної солі NH₄Cl, що додавалася. Перші ж досліди показали, що навіть за короткий час вилуговування (60 хв.) ступінь вилучення сполук ніколу помітно перевищує значення цього показника при застосування суто амоніачного вилучення. Отримані дані вказані в табл. 1.

Таблиця 1

Ступінь вилучення сполук ніколу амонійними розчинами різноманітного складу

Склад розчину	Ступінь вилучення сполук Ni (II) за 60 хв, %	
	298 К	348 К
2 M NH ₄ OH	2,17	1,98
4 M NH ₄ OH	7,74	6,86
1 M NH ₄ OH + 1 M NH ₄ Cl	18,55	69,24
2 M NH ₄ OH + 1 M NH ₄ Cl	68,39	99,97
3 M NH ₄ OH + 1 M NH ₄ Cl	36,2	82,5

Таким чином, розчини, що містять аміак і хлорид амоній, ефективно витравлюють сполуки ніколу (II) з вихідної вторинної сировини. Оптимальними слід вважати склади розчинів вилучення, що містять певний надлишок вільного амоніаку по відношенню до іонів NH₄⁺ при збереженні їхньої сумарної концентрації 3-3,5 моль/л. Необхідно відзначити, що суворе підтримання зазначених вище співвідношень концентрацій солі і амоніаку не є критичним фактором: незначне відхилення складу розчинів вилуговування в сторону нестачі вільного аміаку приводить лише до зміни забарвлення розчину в бік більш зелених відтінків. Дана закономірність є результатом зміщення рН з області максимальної буферної ємності в бік більш кислих середовищ. Це сприяє часткового переходу іонів металу в аміачні комплекси з числом лігандів, меншим 6, проте в цілому не позначається на ефективності вилучення нікелю.

Після встановлення оптимального складу розчину для вилучення сполук ніколу (II), більш ретельному вивченню піддавалися закономірності амоніачного вилуговування ніколу з відпрацьованої активної маси позитивного електрода. Була вивчена кінетика взаємодії порошку активної маси в буферному розчині складу 2 M NH₄OH + 1 M NH₄Cl за температурах 298, 323 і 348 К.

Дослідження починали з того, що в кварцовий реактор, забезпечений повітродувкою і зворотним холодильником, заливали буферний розчин, кількістю, якої достатньо для повного вилучення Ni(OH)₂, згідно з рівнянням реакції:



При включеній повітродувки, мішалці і працюючому водяному холодильнику за допомогою термостата доводили температуру буфера до заданого значення.

Після встановлення відповідної температури через спеціальну лійку завантажували зразки вихідної сировини масою 0,1 кг і проводили процес його обробки.

Через певні проміжки часу зразки витягували з реактора, ретельно промивали бідистилятом і висушували при 363 К, потім аналізували на вміст сполук ніколу (II) за допомогою лазерного мас-спектрометра ЕМАЛ-2 і вираховували ступінь вилучення Ni(OH)₂ (табл.2). Математичну обробку здобутих даних проводили за допомогою програми Sigmaplot-10.1. Отримана залежність ступеня вилучення Ni(OH)₂ від температури і тривалості обробки активної маси буферною сумішшю задовільно описується рівнянням, коефіцієнт кореляції (R) якого становить 0,99:

$$\varphi = - 605,18 + 0,0045 \tau (320 + \tau) + 0,0046 T (728 - T), \quad (2)$$

де φ - ступінь вилучення, %;
 τ - час обробки активної маси буферною сумішшю NH₄OH : 1 M NH₄Cl, хв;
 T - температура обробки, К.

Таблиця 2

Ступінь вилучення Ni(OH)₂ в залежності від температури проведення процесу

Термін обробки, хв	Ступінь вилучення Ni(OH) ₂ , %		
	Температура, К		
	298 К	323 К	348 К
0	0	0	0
10	13,2	15	17,8
20	29,5	38	40
30	44	55,5	63
40	57,2	71,7	80,3
50	65,3	80,3	92
60	68,39	85,5	99,97

На рис.1 представлений графік залежності ступеня вилучення Ni(OH)₂ від і часу контактування активної маси з сірчаною кислотою.

Отримані результати, що стосуються ступеня вилучення Ni(OH)₂ з активної маси амоніачним буферним розчином, були оброблені за рівнянням, що описує процеси розчинення твердих тіл, що протікають в кінетичній області:

$$1 - (1 - \varphi)^{1/3} = k \tau, \quad (3)$$

де ϕ - ступінь вилучення, %;
 τ - час обробки маси буферним розчином $\text{NH}_4\text{OH} : 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$, хв;

і за рівнянням, що характеризує процеси розчинення твердих тіл, яке має місце в дифузійній області [5]:

$$1 - 2/3 \alpha - (1 - \phi)^{2/3} = k \tau, \quad (4)$$

де α - ступінь завершеності процесу, %.

Аналіз отриманих даних поє, що процес вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ буферною сумішшю досить добре описується рівнянням (4), тобто він протікає в дифузійній області.

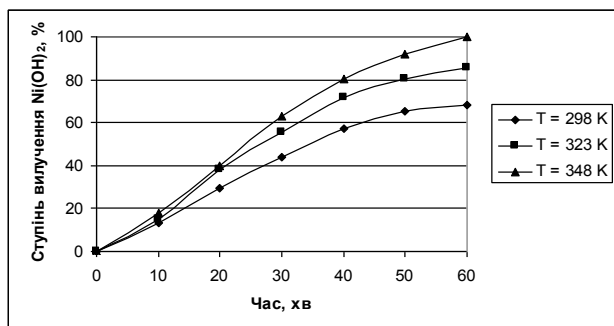


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ від часу і температури обробки вихідної сировини буферною сумішшю $\text{NH}_4\text{OH} : 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$

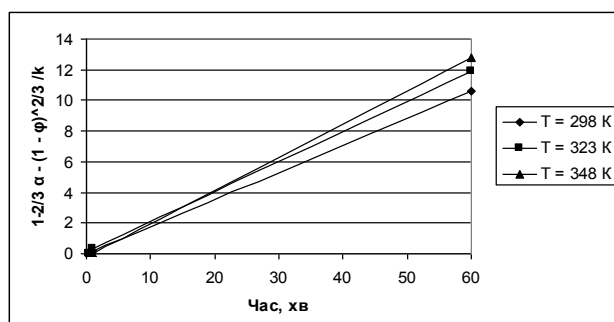


Рис. 2. Кінетика вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ буферною сумішшю відповідно до рівняння (4)

На підставі наявних даних були розраховані кінетичні параметри процесу вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ буферною сумішшю, які наведені в табл. 3. Знайдене значення уявної енергії активації 21,37 кДж / моль також свідчить про протікання процесу вилучення в дифузійній області.

Таблиця 3

Кінетичні параметри процесу	Температура, К		
	298	323	348
Константа швидкості К, с ⁻¹	$7,4 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-3}$
Уявна енергія активації E_a , кДж/моль	21,37		

З метою отримання більш переконливих доказів висловлених вище висновків поряд з рівняннями (3, 4) використовували і рівняння, одне з яких описує перебіг процесу вилучення твердих тіл у кінетичному режимі:

$$1 - \phi = \frac{\tau}{T_s}, \quad (4)$$

друге - в дифузійному [5]:

$$1 - \phi^{2/3} = \frac{\tau}{T_s}, \quad (5)$$

де ϕ - ступінь вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ з активної маси, %;
 τ - поточний момент часу, хв;

T_s - час повного вилучення, хв.

Область протікання процесу вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ буферною сумішшю складу $\text{NH}_4\text{OH}:\text{NH}_4\text{Cl}$ можна визначити і шляхом зіставлення експериментальних даних (рис. 3) з двома різнорідними по конфігурації кривими. Процес, який характеризується кривою, над апроксимується прямою, протікає в дифузійній області. Рисунок 3 також свідчить про те, що процес вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ протікає в дифузійній області.

На підставі проведених досліджень встановлено, що оптимальними умовами для вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ з активної маси сумішшю розчинів $\text{NH}_4\text{OH}:\text{NH}_4\text{Cl}$ з є температури 348 К при тривалості процесу вилучення 60 хвилин.

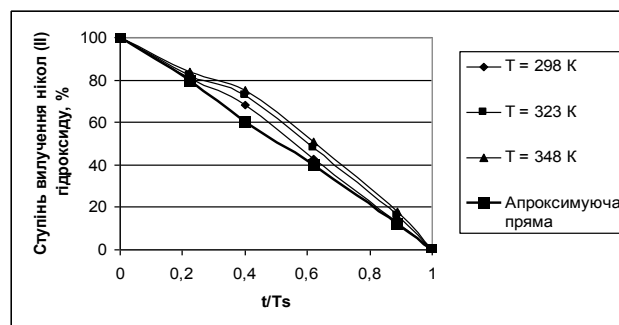


Рис. 3. Криві кінетики вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ буферною сумішшю

Отриманий розчин амоніачного комплексу ніколу (II) разом з нерозчинною частиною активної маси витягували з реактора і поділяли на нутч-фільтрі. Твердий залишок відмивали бідистилятом до негативної проби на іони Cl^- . Висушували при 363 К і аналізували на присутність йонів ніколу.

Перебіг процесу в дифузійній області характерно для систем, в яких відбувається розчинення продукту, який представляє собою сукупність полідисперсних (тобто сильно відрізняються між собою за розмірами і формою) часток. Опис закономірностей таких процесів пов'язане з рядом складнощів:

1. Швидкість процесу вилучення пропорційна площі поверхні твердої фази, яка в ході процесу безперервно зменшується. Залежність площі поверхні від ступеня розчинення невідома через розмаїття форм частинок, їх пористості, відмінності швидкостей вилуговування для різних модифікацій однієї речовини, неоднорідності складу частинок і т.д.

2. Величина конвективних дифузійних потоків у системі зважених часток не може бути надійно визначена навіть для стаціонарного процесу. Ця обставина посилюється через неоднорідностей розмірів часток і розподілу речовини, що не вилучиться з вихідної сировини, за їх обсягом.

Література

1. Буянов, Р. А. Изучение механизма зарождения и роста кристаллов гидроксида железа [Текст] / Р. А. Буянов, О. П. Криворучко, И. А. Рыжак // Кинетика и катализ. — 1991. — № 13. — С. 470—478.
2. Cornell, B. Structure of colloidal goethite [Текст] / B. Cornell // Colloids & Surfaces. — 1996. — № 40. — Р. 4036.
3. Pfeffer, Z. Polymer state of precipitated goethite [Текст] / Z. Pfeffer. // Inorgan. Chem. — 1997. — № 56. — Р. 261.
4. Химия координационных соединений : учеб. [Текст] / под ред. Дж. Бренар. — М. : Изд-во иностр. лит., 1988. — 379 с.
5. Von, K. Wefer. Construction and formation mechanism of goethite particles [Текст] / Von K. Wefer // J. Colloid Interface Sci. — 2001. — № 43. — Р. 677.
6. Рыжак, И. А. Изменение структуры трёхвалентного гидроксида железа [Текст] / И. А. Рыжак, О. П. Криворучко, Р. А. Буянов, Л. М. Кефели, А. А. Останьович // Кинетика и катализ. — 1989. — № 10. — С. 377—385.

Abstract

The article describe a hydrometallurgical method of nickel (II) selective extraction from secondary raw material using ammonia solution. The main aim of the research is to define kinetic parameters of the process. An optimal composition of a buffer solution for nickel (II) selective extraction and molar ratio of its ingredients, that were defined by authors, gave important data base for studying kinetics of the buffer solution interaction with initial secondary raw material that contains nickel. Modern analysis techniques usage allows to accomplish control of completeness of nickel extraction. Mathematical treatment allows to get important dependences of nickel (II) rate of extraction on temperature and contact time, that are required for calculation of kinetic parameters of the process. A technique to calculate the kinetic parameters allows to get essential information that is important in choosing a better hydrometallurgical method of treatment of secondary raw material that contains nickel. The main goal it is implementation in industry. The obtained results can be used in inorganic synthesis and non-ferrous metal production from a secondary raw material. Defined kinetic parameters of the process allow to optimize it both technologically and economically

Keywords: nickel (II) hydroxide, extraction, concentration

Розглянуті питання гідродинаміки віброкиплячого шару. Наведені результати експериментів, що дозволяють проаналізувати поведінку дисперсних матеріалів в процесі обтікання віброкиплячим шаром занурених елементів. Показано, що при обтіканні шаром занурених елементів може проявлятися поперечна в'язкість шару

Ключові слова: віброкиплячий шар, занурені елементи, циркуляційні струми, в'язкість шару

Рассмотрены вопросы гидродинамики виброкипящего слоя. Приведены результаты экспериментов, позволяющие проанализировать поведение дисперсных материалов в процессе обтекания виброкипящим слоем погружных элементов. Показано, что при обтекании слоем погружных элементов может проявляться поперечная вязкость слоя

Ключевые слова: виброкипящий слой, погружные элементы, циркуляционные токи, вязкость слоя

УДК 66.01: 66.011

К ВОПРОСУ ОБТЕКАНИЯ ВИБРОКИПЯЩИМ СЛОЕМ ПОГРУЖНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С. А. Русанов

Кандидат технических наук, доцент*

Контактный тел.: (0552) 36-34-57

E-mail: ohvpbm@i.ua

Г. В. Никитенко

Аспирант*

Контактный тел.: (0552) 23-02-85

E-mail: ohvpbm@i.ua

К. В. Луняка

Доктор технических наук, профессор*

Контактный тел.: (0552) 55-26-11

E-mail: ohvpbm@i.ua

*Кафедра оборудования промышленных предприятий
Херсонский национальный технический университет
Бериславское шоссе, 24, г. Херсон, Украина, 73008