

Г. О. Юрченко

КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ КАТІОНІВ НІКЕЛЮ (II)

У статті наведені результати досліджень процесу осадження нікол (II) гідроксиду з амоніачного розчину. Встановлено, що повнота осадження іонів нікол (II) досягається за умови використання методу зворотнього приливання ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{OH}^-$) за високих значень рН. Визначено основні кінетичні та термодинамічні параметри процесу.

Ключові слова: нікол (II) гідроксид, осадження, кінетика, параметри.

1. Вступ

Дослідження, про які йдеться у доповіді відносяться до галузі технології неорганічних речовин. Наразі, все більшої актуальності набувають пошуки шляхів удосконалення існуючих або створення нових ресурсосберегаючих технологій ретельної переробки техногенних відходів. Особливо підвищеної уваги потребують технології утилізації, переробки й вторинного використання небезпечних для довкілля та людства відходів практично усіх галузей промисловості, що містять важкі метали або їх сполуки. Саме до такого різновиду сировини відносять позитивні електроди відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів, основною складовою яких є висококоштовні та в той же час токсичні сполуки ніколу.

Гідрометалургійна переробка активної маси відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів є більш доцільною у порівнянні з відомими пірометалургійними методами. Наряду з високими економічними показниками гідрометалургійні методи дозволяють зменшити до мінімуму вплив небезпечних факторів на оточуюче середовище, а також — отримувати не напівпродукти, як за використанням пірометалургійних методів, а сполуки, які можуть бути повернені у сфері їх промислового використання. Таким чином гідрометалургійні способи переробки нікольвмісної вторинної сировини дозволяють створити замкнуту технологію, за якою можна отримувати такі кінцеві продукти як металевий нікель, а також і нікол (II) гідроксид із ступенем чистоти, що складає 99,9 — 99,99 %.

Для вилучення сполук ніколу з їх різноманітних розчинів широке розповсюдження отримали реагентні методи осадження [1]. При цьому для виділення катіонів ніколу (II) застосовують доволі широкий спектр осаджувачей: натрій карбонат, натрій гідрокарбонат, дігідросульфід, натрій тіосульфат, амоній карбонат тощо. Із літературних даних встановлено, для вилучення сполук ніколу саме з амоніачних розчинів найчастіше як осаджувачі використовують Na_2CO_3 , NaHCO_3 або NaOH .

У зв'язку з відсутністю літературних даних про механізм і кінетику хімічного осадження йонів

ніколу (II) з амоніачних розчинів, дослідники поки що не мають можливості оптимізувати цей процес. Тому дослідження про яке йдеться в доповіді є актуальним.

2. Постаковка проблеми

Метою даного дослідження було визначення кінетичних параметрів утворення кристалів $\text{Ni}(\text{OH})_2$, шляхом руйнування амінокомплексу ніколу під впливом розчину NaOH з масовою часткою 30 %.

3. Основна частина

3.1. Аналіз літературних джерел по темі дослідження. Реагентом для отримання амоніачного розчину ніколу (II) була використана активна маса з позитивних електродів відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів основними компонентами якої є графіт і сполуки Ni (52 % мас.), Fe (2 % мас.), Co (0,8 мас.). В основу розробленої авторами технології було положено амоніачне вилучення, що описане у роботі [2]. При застосуванні для вилуговування буферної суміші NH_3 і NH_4Cl , узятих у мольному співвідношенні 1 : 2 відповідно, а ні ферум, а ні кобальт із активної маси до розчину не перейдуть. Значення рН суміші становило 8,2. У розчин натрій гідроксиду вводили розчин амоніачного комплексу ніколу.

Момент вводу розчину у реакційну зону методом приливання вважали початком досліду. Як відомо, метод приливання за засобом проведення в часі є періодичним. Зменшення реагентів розтягнуто в часі і характеризується істотною зміною фізико-хімічних і технологічних умов проведення процесу в часі. При цьому на початку процесу має місце явно виражений надлишок NaOH , що створює значні локальні пересичення. Тобто процес осадження в різних частинах реакційного об'єму перебігає при різних умовах. Зворотній порядок осадження ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{OH}^-$) у розчині утворюється надлишок іонів OH^- , які активно витискують амоніак і сприяють миттєвому первинному зародкоутворенню з подальшим зростанням одномірним зародків.

Отриманий осад є аморфним ті ліофільним. Значення добутку розчинності такого осаду складає: у свіжоосажденному $\text{Ni}(\text{OH})_2 = 2,0 \times 10^{-15}$ і $6,3 \times 10^{-18}$ після хімічного старіння осаду, при цьому з первинного аморфного осаду утворюються дрібні кристали, що дають чіткі дебайєграми і супроводжуються переходом метастабільної модифікації у стабільну (рис. 1).

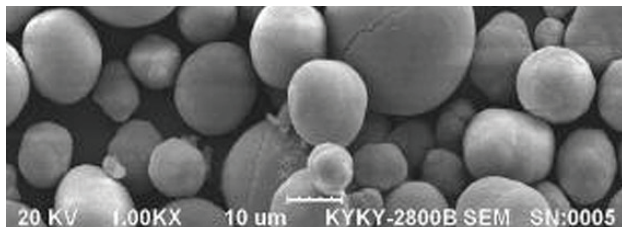


Рис. 1. Мікрофотографія сферичного гідроксиду нікелю (II)

Кількісний і якісний склад отриманого осаду здійснювали рентгенофлюоресцентним методом на приладі Спрут 5. Отримані результати вказують, що осад у своєму складі містить 63,41 % нікелю (II), а отже ступінь осадження нікелю (II) гідроксиду складає 99,9 %. Чистота осаду – 99,969 %.

Для визначення порядку цієї реакції використували аналітичний метод, описаний у роботі [3]. Отримані експериментальні дані підставляли до рівнянь константи швидкості різних цілочисленних порядків й порівнювали між собою отримані значення для кожного кінетичного рівняння. Розрахунки приводять, що значення констант швидкості, зокрема за $T = 293$ коливаються відносно деякої середньої величини, яка дорівнює $33,43 \text{ с}^{-1}$.

Значення констант швидкостей для реакцій 2-го і 3-го порядку систематично змінюються в процесі перебігу реакції, тобто відрізняються одна від одної від десяти до двохста разів.

Подібний висновок можна зробити і на основі обчислень значень констант швидкостей за температури 323 К. З цих умов для реакції першого порядку вони приймали значення, які в середньому становили $65,24 \text{ с}^{-1}$.

На основі визначених значень констант швидкостей знаходили величину уявної енергії активації E_a . Розраховане значення енергії активації в середньому дорівнювало $7,28 \text{ кДж/моль}$. Одержане значення E_a є свідченням того, що процес утворення нікелю (II) гідроксиду перебігає у дифузійній області.

Інфрачервоні спектри досліджуваних зразків гідроксиду нікелю (II) відповідають літературними даними. Для досліджуваного зразка отриманого $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на ІЧ-спектрах є смуга поглинання в області 3642 см^{-1} , яка відповідає валентним коливань вільних гідроксильних груп.

Значна інтенсивність смуг в цій області свідчить про їх енергетичної однорідності.

3.2. Результати досліджень. Отже, на основі результатів проведених експериментальних досліджень щодо процесу осадження нікелю (II) гідроксиду, в інтервалі температур 293–323 К, можна дійти таких висновків: а) процес утворення катіонів нікелю (II) з амоніачного комплексу перебігає у дифузійній області і має перший порядок реакції; б) оптимальна температура осадження – 323 К; в) натрій гідроксид є найбільш прийнятним осаджувачем як з технологічних, так і економічних міркувань; г) отримані ІЧ-спектрограми відповідають спектрам саме нікелю (II) гідроксиду і свідчать про відсутність в осаді домішок будь-яких елементів.

Література

1. Резніченко В. В. Нікол із вторинної вольфрамвмісної сировини. Особливості здобування [Текст] / В. В. Резніченко, А. М. Бутенко, О. Я. Лобойко, Н. Б. Маркова // Хімічна промисловість України. – Київ. – 2009. – № 4. – С. 3–6.
2. Юрченко А. А. Кінетика процесу амоніачного вищелачивання соединений нікеля із отработанных железоникелевых аккумуляторов [Текст] / А. А. Юрченко, А. Н. Бутенко, А. Я. Лобойко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 3/6(51). – С. 7–10.
3. Резніченко В. В. Кінетика вищолочення нікелю із вторинної вольфрамвмісної сировини [Текст] / В. В. Резніченко, А. М. Бутенко, О. Я. Лобойко // Сучасні дослідження кінетики і механізму гетерогенно-каталітичних реакцій: конф. Молодих дослідників, аспірантів, студентів. – Київ: Інститут фізичної хімії. – 2008. – С. 37–38.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ (II)

А. А. Юрченко

В статье приведены результаты исследований процесса осаждения никель (II) гидроксида. Установлено, что полнота осаждения ионов никеля (II) достигается только при условии применения метода обратного приливания компонентов ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{OH}^-$) при высоких значениях pH. Определены основные кинетические и термодинамические параметры процесса.

Ключевые слова: никель (II) гидроксид, осаждение, кинетика, параметры.

Анна Александровна Юрченко, аспирант кафедры химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии Национального технического университета «Харьковский политехнический институт», тел.: (096) 975-96-86, e-mail: Annet_new@bk.ru.

KINETICS OF THE PRECIPITATION CATION OF NICKEL (II)

A. Yurchenko

The results of studies of the deposition process of nickel hydroxide (II) are given in the article. It is established that the completeness of precipitation of nickel ions (II) is only achieved when applying the method of pouring the reverse component ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{OH}^-$) at high pH values. The basic kinetic and thermodynamic parameters of the process is defined.

Keywords: Nickel (II) hydroxide, deposition, kinetics, parameters.

Anna Yurchenko, graduate student, Department of Chemical Technology of Inorganic Substances, Environmental Catalysis and the National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», tel.: (096) 975-96-86, e-mail: Annet_new@bk.ru.