

УДК 666.29.022:546.74

Г.О. ЮРЧЕНКО, аспірант, НТУ «ХПІ», Харків;

А.М. БУТЕНКО, д-р техн.наук, проф., «ХПІ», Харків

КІНЕТИКА СУЛЬФАТНОГО ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК НІКОЛУ (II) ІЗ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

В статті приведені перспективи гідрометалургійних методів переробки вторинної нікельмісної сировини. За допомогою фізико-хімічних досліджень визначена кінетика вилучення сполук ніколу (II) сульфатною кислотою із вторинної сировини. Розраховані основні кінетичні характеристики даного процесу. Зроблено висновок про те, що процес витягнення $Ni(OH)_2$

протікає у дифузійній області. Іл.: 4. Бібліогр.: 2 назв.

Ключові слова: вилучення, нікол (II) гідроксид, кінетика

Вступ

За останнє десятиріччя у світі суттєво загострилася проблема ресурсозбереження кольорових металів. Обмеження обсягів приросту виробництва первинних кольорових металів змушує їх основних споживачів звертатися до альтернативних джерел сировини. Обсяг виробництва деяких вторинних кольорових металів у Західній Європі та США вже на початку перших років перевищив половину від їх загального споживання. Крім економічних, істотні і екологічні аспекти зазначеної проблеми. Досить зазначити, що тільки в Європі з відходів різноманітних галузей промисловості щорічно виводиться з обігу десятки тонн ніколу, міді, кадмію, тощо. Подібні відходи, навіть за умови відокремлення їх від інших побутових відходів, утворюють значні відвали, зберігання яких пов'язане з істотними витратами на охорону навколишнього середовища. Саме тому актуальність проблеми переробки вторинної сировини, що містить кольорові метали, в останні роки істотно зросла. Вищевказане повною мірою відноситься до промислового обороту нікелю і його сполук, останні, як відомо, мають широке використання в хімічній промисловості, металургії тощо

В даний час лужні ламельні акумулятори займають друге місце серед вторинних джерел струму за масштабами промислового виробництва, поступаючись лише свинцевим акумуляторам. За кордоном переважають нікель-кадмієві, в нашій країні – нікель-залізні (НЖ) акумулятори.

© Г.О. ЮРЧЕНКО, А.М. БУТЕНКО, 2012

Приблизний вміст ніколу у них становить 8-10% від маси акумулятора. Нікол у електродних масах присутній у вигляді гідроксидів Ni(OH)_2 , залізо - у вигляді Fe , Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 . На рис. 1 наведена дифрактограма порошку активної маси позитивного, тобто нікелевого, електроду відпрацьованого НЖ акумулятора.

Відпрацьовані акумулятори сортують за типорозмірами, потім механічно поділяють на складові частини.

Сталеві корпуси акумуляторів пакують і відправляють на переплавку.

підприємствам чорної металургії, блоки позитивних і негативних електродів направляють на пакування з кусковим ломом і відходами

Раніш, широко застосування мала практика пірометалургійних переділів такої сировини на підприємствах кольорової металургії, яка дозволяла обробляти його у великих обсягах спільно з іншими видами нікельмістовних відходів. Основними продуктами пірометалургійної переробки є феронікель і анодний нікель. На Режському нікелевому заводі технологічний цикл виробництва феронікелю з брухту анодних пластин НЖ акумуляторів був поступово переорієнтований на залучення до процесу інших видів нікелевої сировини (лом і відходи легованих сталей, шлами, каталізatori, блоки акумуляторів і тощо). Мабуть, диференціація пірометалургійних схем переробки за окремими видами вторинної сировини виявляється економічно недоцільною.

З іншого боку, відпрацьовані електродні маси є сировиною з досить великим вмістом ніколу по відношенню до решти домішок. У цьому випадку виправдане застосування способів переробки, спрямованих на максимум селективності та ефективності вилучення нікелю та його сполук. Крім того, при виборі способу переробки необхідно враховувати і ступінь екологічної небезпеки сировини і самої технології її утилізації. З урахуванням зазначених факторів більш кращі гідрометалургійні способи переробки, засновані на поєднанні таких процедур, як вилуговування, осадження, іонообмінних реакції, рідинна екстракція, дистиляція, електрохімічне розділення і тощо. У порівнянні з пірометалургійними, гідрометалургійні способи переробки нікельмісної сировини перспективні в силу таких обставин:

- У деяких випадках можливе поєднання процесів розділення і вилучення металів в одній стадії, що помітно спрощує процес переробки і підвищує його ефективність;

- Досить розповсюджені реагенти і простота використовуваного обладнання забезпечують екологічність самої методики і зниження

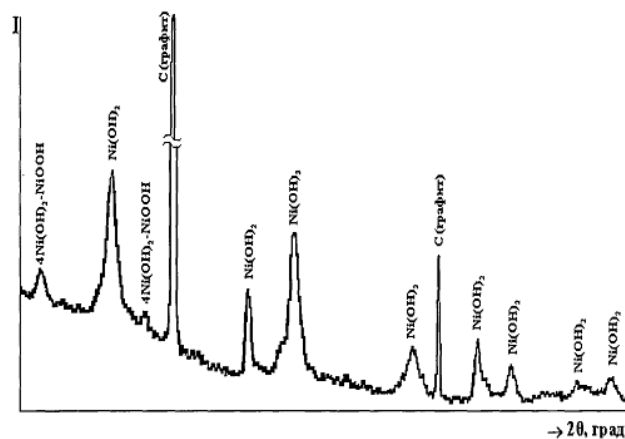


Рис.1. Дифрактограма порошку активної маси позитивного електроду відпрацьованого НЖ акумулятора

техногенного впливу на навколишнє середовище, пов'язаного з накопиченням відходів кольорових металів;

- Відносно низькі питомі енерговитрати, висока селективність гідрометалургійних схем в поєднанні з їх вибірковістю стосовно до конкретних видів вторинної сировини дозволяють застосовувати такі схеми в невеликих масштабах.

Необхідно відзначити, що подібні технології поки що знайшли застосування лише в лабораторних або в напівпромислових варіантах. Гідрометалургійних способів переробки позитивних пластин НЖ-акумуляторів в літературі не описано. У процесах переробки вторинної нікельмісної сировини активно використовується кислотне або амоніачне вилуговування, які запропоновані в якості основи методів вилучення нікелю з деяких видів руд. Подібний підхід стосовно переробки позитивних електродів нікол-залізних акумуляторів має ряд переваг.

Експериментальна частина

З метою вивчення закономірностей кислотного вилуговування нікелю з відпрацьованої активної маси позитивного електрода була вивчена кінетика взаємодії порошку активної маси в сірчаній кислоті за температурах 298, 323 і 348 К.

Дослідження починали з того, що в кварцовий реактор, забезпечений повітродувкою і зворотним холодильником, заливали розчин сульфатної кислоти з масовою часткою 36 %, достатньої для повного вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$, згідно з рівнянням реакції:



При включеній повітродувки, мішалці і працюючому водяному холодильнику за допомогою термостата доводили температуру розчину сульфатної кислоти до заданого значення. Після встановлення відповідної температури через спеціальну лійку завантажували зразки вихідної сировини масою 100 мг 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 нікелю за допомогою лазерного мас-спектрометра ЕМАЛ-2 і обчислювали ступінь вилучення

$\text{Ni}(\text{OH})_2$. На рис.2 представлений графік залежності ступеня вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ від часу контактування активної маси з сульфатною кислотою.

Отримані результати, що стосуються ступеня вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ з активної маси сірчаною кислотою, були

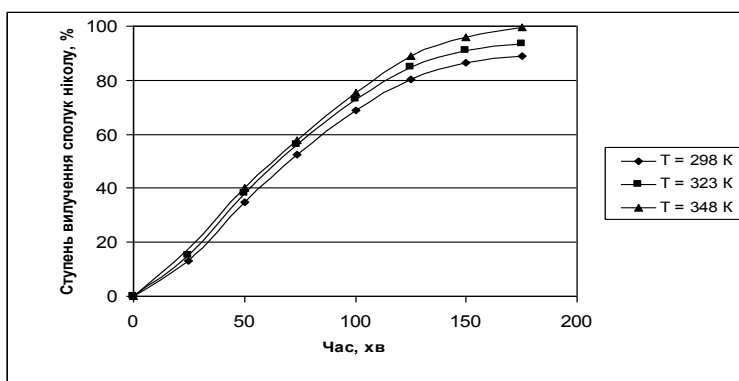


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ від часу і температури обробки вихідної сировини сірчаною кислотою

оброблені за рівнянням,
що описує процеси
розчинення
твердих тіл, які протікають в кінетичної області:

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

де φ - ступінь вилучення,%;

τ - час обробки маси сірчаною кислотою, хв;

і за рівнянням, що характеризує процеси розчинення твердих тіл, яке має місце в дифузійної області [1]:

$$1 - 2/3 \alpha - (1 - \varphi)^{2/3} = k \tau. \quad (3)$$

де α - ступінь завершеності процесу,%.

На підставі наявних даних були розраховані кінетичні параметри процесу вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ з активної маси сірчаною кислотою, які наведені в табл. 1. Знайдене значення уявної енергії активації 18,7 кДж/моль також свідчить про протікання процесу вилучення в дифузійній області.

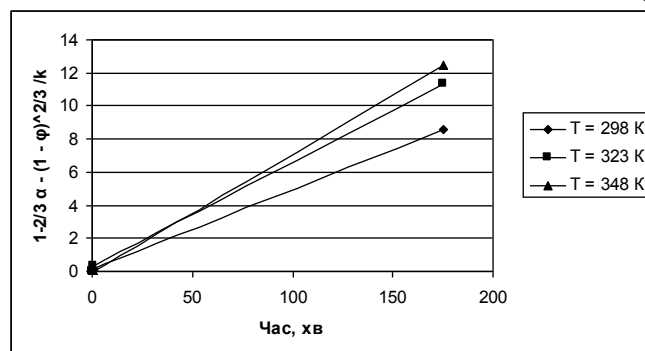


Рис. 3. Кінетика вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ сульфатною кислотою відповідно до рівняння (3)

Таблиця 1- Кінетичні параметри процесу вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ сірчаною кислотою з активної маси

Кінетичні параметри	Температура, К		
	298	323	348
Константа швидкості $K, \text{с}^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$
Уявна енергія активації $E_a, \text{кДж/моль}$	18,7		

З метою отримання більш переконливих доказів висловлених вище висновків поряд з рівняннями (1, 2) використовували і рівняння, одне з яких описує перебіг процесу вилучення твердих тіл у кінетичному режимі:

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

друге - в дифузійному [2]:

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

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 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ сірчаною кислотою 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. Рис. 4 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 сірчаною кислотою з є температура 348 К при тривалості процесу вилучення 175 хвилин.

Основною домішкою в розчині

сульфату ніколу, що утворюється при розчиненні активної маси відпрацьованого позитивного електрода в сірчаній кислоті, є сульфат заліза (II), що вимагає проведення очищення отриманого в ході вилуговування розчину від домішок заліза. Видалення заліза (II) проводили окислюванням його до заліза (III), шляхом продувки киснем повітря і осадженням у вигляді гідроксиду при підлученні розчину.

Отриманий розчин сульфата ніколу (II) разом з нерозчинною частиною активної маси витягували з реактора і відокремлювали на нутч-фільтрі. Твердий залишок відмивали від надмірної кількості сульфатної кислоти бідистилятом до негативної проби на іони SO_4 . Висушували при 363 К і аналізували на присутність йонів ніколу (II).

Висновки

Таким чином, на підставі виконаних кінетичних досліджень встановлено, що реакція вилучення сполук ніколу (II) сульфатною кислотою з активної маси електродів відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів протікає в зовнішньодифузійній області, що підтверджують значення її уявної енергії активації E_a , яка дорівнює 18,7 кДж / моль.

Список літератури: 1. Аксельруд Г. А. Растворение твердых веществ. / Г. А. Аксельруд, А. Д. Молчанов. – М.: Химия. – 1979. – 272 с. 2. Рябец В. А. Термодинамический свойства веществ / В. А. Рябец, М. А. Остроумов, Т. В. Свен– Л.:Химия, 1977. – 268с.

УДК 666.29.022:546.74

Кинетика сульфатно изъятия соединений никеля (ii) с вторичного сырья/ Г. А. юрченко, А. М. Бутенко // Вестник НТУ «ХПИ». Серия «Новые решения в современных технологиях». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2012. - № 50(956). С. 102-106

В статье приведены перспективы гидрометаллургических методов переработки вторичного никельсодержащего сырья. С помощью физико-химических исследований определена кинетика извлечения соединений никеля (II) сульфатной кислотой из отходов. Рассчитаны основные кинетические характеристики данного процесса. Сделан вывод о

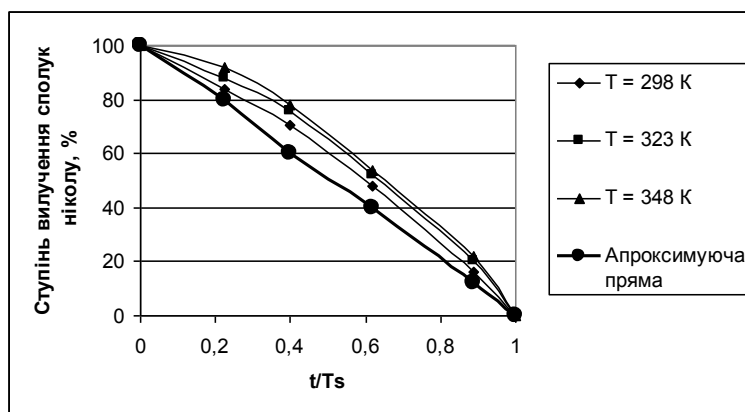


Рис.4 Криві кінетики вилучення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ сірчаною кислотою

том, что процесс извлечения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ протекает в диффузионной области. Из.: 4.
Библиогр.: 2 назв

Ключевые слова: извлечение, никель (II) гидроксид, кинетика.

UDK 666.29.022:546.74

Kinetics sulfate compounds removal nicole (ii) from secondary raw materials/ G. Yurchenko, A. Butenko //Bulletin of NTU “KhPI”. Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2012. - № 50(956).. P. 102-106

The article describes prospects of hydrometallurgical processing methods of secondary raw material that contains nickel. The kinetics of nickel compounds extraction from raw material by sulfuric acid was defined due to physicochemical research. Main kinetic factors of this process were estimated. A conclusion was made about proceeding of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ extraction in diffusion area. Im.: 4; Bibliogr.: 2

Keywords: nickel (II) hydroxide, the extraction, kineticks

Надійшла до редакції 20.09.2012