

УДК 541.127: 542.943

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИКАРБОНАТА НИКЕЛЯ ИЗ ЖИДКИХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Ожередова М. А., Скарга В. В.

THE OBTAINING OF THE NICKEL HYDROXYCARBONATE FROM LIQUID WASTE CONTAINING NICKEL

Ozheredova M. A., Skarha V.V.

В статье приведены результаты исследований процесса получения гидроксикарбоната никеля из отработанных никельсодержащих растворов. Предложено математическое описание процессов химического осаждения ионов никеля (II) из растворов, учитывающее зависимость степени пересыщения и продолжительность индукционного периода от начальной концентрации Ni^{2+} . Приведены результаты физико-химического анализа осадков, полученных в результате осаждения Ni^{2+} высоко- и низкоконцентрированных никельсодержащих отработанных растворов.

Ключевые слова: гидроксикарбонат никеля, химическое осаждение, никель, отработанные никельсодержащие растворы.

1. Введение. Существующие технологии получения гидроксикарбоната никеля характеризуются необходимостью использования дорогостоящего никельсодержащего сырья (металлического никеля, сульфата никеля), громоздкостью оборудования, образованием большого количества (до $100 \text{ м}^3/\text{т}$) никельсодержащих промывных и сточных вод. Годовое потребление Украины металлического никеля составляет до 15 тыс. т, тогда как собственные запасы этого металла составляют всего лишь 2% сырьевой базы, которая сосредоточенной в странах СНГ.

В тоже время производства катализаторов, сверхтвердых материалов, неорганических пигментов, а также предприятия цветной металлургии и металлообрабатывающего комплекса характеризуются образованием большого количества жидких никельсодержащих отходов, которые могут рассматриваться как потенциальное никельсодержащее сырье.

Образование никельсодержащих жидких отходов катализаторных и металлообрабатывающих

производств приводит к ежегодным потерям никеля до 1650 т [1, 2]. Отработанные растворы этих производств представляют собой высококонцентрированные никельсодержащие растворы, содержащие от 30 до 100 г/л и низкоконцентрированные - с содержанием от 50-150 мг/л солей никеля (II).

В связи с этим актуальным является разработка технологии получения гидроксикарбоната никеля при локальной утилизации никельсодержащих отработанных растворов с возвратом большей части очищенных вод в производственный цикл.

2. Изложение основных материалов.

Гидроксикарбонат никеля (ГКН) представляет собой смесь непостоянных количеств гидроксида и карбоната никеля, отношение $NiCO_3:Ni(OH)_2$ в зависимости от условий получения ГКН (главным образом рН среды) может изменяться от 5:1 до 1:4 и даже 1:21.

По химическому составу ГКН представляет основную соль определенного состава, которую как соль типа Фейткнехта рекомендуют получать полунепрерывным или непрерывным процессом осаждения с регулируемым соотношением реагентов.

Ранее была исследована кинетика химического осаждения ионов никеля (II) из отработанных никельсодержащих растворов [3, 4]. Были получены формально-кинетические уравнения, описывающие процесс образования гидроксикарбоната никеля (II) при химическом осаждении Ni^{2+} из этих растворов при 20-25 °С. При осаждении Ni^{2+} из отработанных хлоридных растворов уравнения имеют вид:

- осадитель – насыщенный раствор кальцинированной соды

$$W = (0,3035 + 0,0158 \cdot C_{Ni}) \cdot \left(\frac{C'}{C_0} \right)^3 \quad (1)$$

- осадитель – насыщенный раствор троны

$$W = (0,2234 + 0,0162 \cdot C_{Ni}) \cdot \left(\frac{C'}{C_0}\right)^3 \quad (2)$$

При осаждении Ni²⁺ из отработанных сульфатных растворов уравнения имеют вид:

- осадитель – насыщенный раствор кальцинированной соды

$$W = (0,1855 + 0,0229 \cdot C_{Ni}) \cdot \left(\frac{C'}{C_0}\right)^3 \quad (3)$$

- осадитель – насыщенный раствор троны

$$W = (0,1954 + 0,0232 \cdot C_{Ni}) \cdot \left(\frac{C'}{C_0}\right)^3 \quad (4)$$

Для учета индукционного периода была построена общая математическая зависимость процесса химического осаждения соединений никеля. При ее построении использовали сбор из частных моделей для отдельных параметров (начальной концентрации ионов никеля (II) в растворе, концентрации пересыщенного раствора, индукционного периода осаждения). При создании математической зависимости в качестве основного целевого технологического параметра использовали убыль концентрации никеля в процессе осаждения. При этом на первом этапе была получена экспоненциальная зависимость $\tau_{инд.} = f(1/(C'/C_0))$ для каждого из отработанных никелевых растворов с использованием двух осадителей. Далее с учетом этой зависимости и уравнения $\frac{dC}{d\tau} = W = K_1(C' - C_0)^n$ было составлено общее дифференциальное уравнение, описывающее скорость убыли концентрации ионов никеля (II) в процессе химического осаждения.

$$\frac{dC_{Ni}}{d\tau} = k_1(C'/C_0)^3 - k_2 \exp\left(\frac{n_1}{C'/C_0}\right) \quad (5)$$

Численные значения констант *k* и *n* были определены при решении этого уравнения методом Рунге-Кутты и представлены в таблице 1.

Таблица 1

Численные значения *k* и *n* в уравнении (5)

$C_{Ni}^{нач}$, моль/м ³	1,23	171,9	343,36	574,39
k_1	0,514	1,215	2,927	12,903
k_2	0,776	1,117	2,753	5,315
n_1	0,317	0,262	0,183	0,091

На следующем этапе для каждого из случаев подбирали наиболее значимые зависимости констант *k* и *n* от начальной концентрации ионов никеля (II). После чего все частные зависимости объединяли в одну математическую зависимость.

Общая математическая зависимость процесса химического осаждения соединений никеля из отработанных растворов имеет вид:

$$\frac{dC_{Ni}}{d\tau} = 0,2721 \cdot \exp(0,0066 \cdot C_{Ni}) \cdot (1,6153 + 0,0008 \cdot C_{Ni})^3 - (6,86 \cdot 10^{-5} \cdot C_{Ni} + 5,14 \cdot 10^{-2}) \times \exp(0,122 - 0,25 \cdot C_{Ni}) \quad (6)$$

где $0,2721 \cdot \exp(0,066 \cdot C_{Ni})$ - зависимость константы скорости k_1 от начальной концентрации Ni²⁺;
 $1,653 + 0,0008 \cdot C_{Ni}$ - зависимость степени пересыщения (C'/C_0) от начальной концентрации Ni²⁺;
 $(6,86 \cdot 10^{-5} \cdot C_{Ni} + 5,14 \cdot 10^{-2}) \cdot \exp(0,122 - 0,25 \cdot C_{Ni})$ - зависимость индукционного периода ($k_2 \exp\left(\frac{n_1}{C'/C_0}\right)$) от начальной концентрации Ni²⁺.

Для проверки полученной математической зависимости, которая описывает процесс химического осаждения из растворов, брали экспериментальные данные осаждения Ni²⁺ и рассчитывали по уравнению 6. Данные расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты расчета процесса осаждения Ni²⁺ из растворов по математической зависимости (6)

Исходная концентрация никеля, моль/м ³	Экспериментальные значения скорости убыли никеля, моль/м ³ · час	Расчетные значения скорости убыли никеля, моль/м ³ · час	Погрешность, %
1	1,55	1,44	7,01
1,25	1,58	1,45	8,23
172	5,87	6,04	2,82
225	9,12	8,68	4,82
343	23,95	24,67	2,92
450	56,22	53,44	4,94
575	155,81	147,15	5,56
615	200,33	214,08	6,42

Из результатов, приведенных в таблице 2 видно, что полученная математическая зависимость позволяет рассчитывать скорость убыли Ni²⁺ достаточно точно, погрешность расчетов не превышает 8,5 %.

Методика построения математической зависимости может быть использована для получения моделей процессов химического осаждения из растворов для других металлов.

Таблиця 3

Усредненный состав осадков

Отработанный раствор	Результаты химического анализа, % масс.				
	Ni^{2+}	Fe^{3+}	CO_3^{2-}	Cl	SO_4^{2-}
Сульфатный высококонцентрированный раствор	47,5	0,12	29,3	0,05	0,95
Хлоридный высококонцентрированный раствор	45,2	0,19	22,3	1,2	0,1
Сульфатный низкоконцентрированный раствор	47,8	0,05	23,5	0,01	0,95
Хлоридный низкоконцентрированный раствор	45,8	0,03	23,4	0,1	0,05
Государственный стандарт 4466-78 «Никель углекислый основной»	42-48	0,02	Не рegl.	0,01	0,05

Таблиця 4

Результаты рентгеноструктурного анализа

Отработанный раствор	Рентгеноструктурный анализ			
	Гидроксид никеля		Гидрокарбонат никеля	
	% масс.	D , нм	% масс.	D , нм
Сульфатный высококонцентрированный	38±2	60	61±2	40
Хлоридный высококонцентрированный	22±2	30	77±2	40
Сульфатный низкоконцентрированный	45,5±2	35	53±2	35
Хлоридный низкоконцентрированный	20±2	39	80±2	64

Полученное уравнение описывает процесс химического осаждения соединений никеля в интервалах: $C_{Ni^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3} - 200$ г/л; рН=6,5-10,5; $T=285-305$ К; $\tau=10-150$ минут.

В результате осаждения Ni^{2+} из отработанных растворов, при использовании в качестве реагента-осадителя насыщенного раствора кальцинированной соды, образуются осадки гидрокарбоната никеля (II).

Исследования проводили со свежеполученными осадками, а также осадками, после 1- и 10-суточного созревания под слоем маточного раствора. Данные осадки были подвергнуты химическому, дериватографическому и рентгеноструктурному анализу, результаты которых приведены в таблицах 3, 4.

Для проведения химического анализа осадки растворяли в азотной кислоте. В полученном растворе по стандартным методикам [5] определяли содержание катионов никеля (II), железа (III), а также сульфат- и хлорид-ионов.

Результаты химического анализа показывают, что во время контакта осадка и маточного раствора между ними идет химическое взаимодействие, в результате чего происходит повышение содержания в осадке никеля и CO_3^{2-} .

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 в $Cu_{k-\alpha}$ излучении без фильтров в режиме $1 \cdot 10^3$ имп./сек, 40 кВ, 30 мА. В качестве справочного материала при расшифровке рентгенограмм использовали справочные таблицы межплоскостных расстояний [6- 8].

Дериватографический анализ осуществляли на дериватографе фирмы MOM системы F. Paulik, I. Paulik, L. Erdei в режиме: ДТА – 500мкВ, ДТГ – 5 мВ, со скоростью нагрева $10^{\circ}C/мин$ до температуры

$1000^{\circ}C$. Идентификацию экзотермических пиков осуществляли по началу температур термического разложения веществ при помощи Картотеки Объединённого Комитета Дифракционных Стандартов GCPTS [9].

Рентгеноструктурным анализом установлено, что осадки, полученные при осаждении Ni^{2+} насыщенным раствором карбоната натрия из низкоконцентрированных отработанных растворов, содержат в своем составе гидрокарбонат никеля (II) – $0,8 \pm 0,5$ д.е. и гидроксид никеля (II) – $0,33 \pm 0,1$ д.е. с размерами кристаллов $29 \div 30$ и $19 \div 24$ нм соответственно. Доля, Ni^{2+} которая приходится на сульфат и хлорид никеля (II), которые не прореагировали, составляет 2-3% соответственно. Старение этих осадков приводит к увеличению доли $Ni(OH)_2$ и в 1,7 раз размеров кристаллов этих фаз, к снижению сорбционной влаги от 8% до 5% и снижению в 2 раза доли $NiCl_2$ и $NiSO_4$.

Осадки, полученные при осаждении Ni^{2+} из высококонцентрированных отработанных растворов, содержат в своем составе гидрокарбонат никеля (II) – $0,8 \pm 0,4$ д.е. и гидроксид никеля (II) – $0,5 \pm 0,15$ д.е. с размерами кристаллов $26 \div 38$ и $32 \div 38$ нм соответственно. Доля, которая приходится на сульфат и хлорид никеля (II), которые не прореагировали, составляет 1-2 % соответственно. Старение этих осадков приводит к увеличению размеров кристаллов ~ в 1,7 раза и снижению сорбционной влаги с 10% до 8%.

3. Выводы. Сравнительный анализ осадков показал, что по основным показателям они соответствуют действующему ГОСТу 4466-78 «Никель (II) углекислый основной водный». Осадки могут быть использованы как добавки к шихте при металлургическом производстве, в качестве сырья

при приготуванні розчину нітрату нікелю (II) в технології катализаторів нанесеного типу, а також в якості основного вихідного сиров'язу в технології катализаторів смешанного типу після додаткової отмивання для зниження вмісту домішок.

Л и т е р а т у р а

1. Грищенко С. Г. Проблеми використання техногенних відходів промислового комплексу України / С. Г. Грищенко, А. В. Ноговицький, В. Ф. Макагон // Нові, технологічні та економічні аспекти використання відходів : тези докл. - Київ, 1998. - С. 3 - 5.
2. Белецький В. М. Перспективи використання відходів гальванічного виробництва / В. М. Белецький // Нові, технологічні та економічні аспекти використання відходів : тези докл. - Київ, 1998. - С. 44 - 45.
3. Ожередова М. А. Осадження іонів нікелю (II) з відпрацьованих нікельвмісних розчинів / М. А. Ожередова // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». - Х. : НТУ «ХПІ», 2013. - № 47 (1020). - С. 92 - 99.
4. Ожередова М. А. Кінетика хімічного осадження іонів нікелю (II) з відпрацьованих розчинів / М. А. Ожередова // Вісник СХУ. - Луганськ: СХУ, 2014. - № 9 (216). - С. 124 - 127.
5. Лурье Ю. Ю. Аналітична хімія промислових сточних вод / Ю. Ю. Лурье. - М. : Хімія, 1984. - 447 с.
6. Толкачев С. С. Таблиці міжплоскісних відстаней / С. С. Толкачев. - Л. : Хімія, 1968. - 132 с.
7. Справочник по рентгеноструктурному аналізу полікристалів / [авт. - сост. Л. І. Миркін]. - М. : GIFML, 1961. - 437 с.
8. Недома В. І. Розшифровка рентгенограм порошків / В. І. Недома. - М. : GIFML, 1961. - 437 с.
9. Болдырев В. В. Дифрактометрія з використанням синхротронного випромінювання / В. В. Болдырев Н. З. Ляхов, Б. П. Толочко і др. - Новосибірськ : Наука, 1989. - 145 с.

R e f e r e n c e s

9. Grishhenko S. G. Problemy ispol'zovanija tehnogennyh othodov promyshlennogo kompleksa Ukrainy / S. G. Grishhenko, A. V. Nogovicyn, V. F. Makagon // Novye, tehnologicheskie i jekonomicheskie aspekty ispol'zovanija othodov : tezisy dokl. - Kiev, 1998. - S. 3 - 5.
10. Beleckij V. M. Perspektivy ispol'zovanija othodov gal'vanicheskogo proizvodstva / V. M. Beleckij // Novye, tehnologicheskie i jekonomicheskie aspekty ispol'zovanija othodov : tezisy dokl. - Kiev, 1998. - S. 44 - 45.
11. Ozheredova M. A. Osadzhenija joniv nikelju (II) z vidprac'ovanih nikel'vmisnih rozchiniv / M. A. Ozheredova // Visnik Nacional'nogo tehnicnichnogo universitetu «HPI». - H. : NTU «HPI», 2013. - № 47 (1020). - S. 92 - 99.

12. Ozheredova M. A. Kinetika himicheskogo osazhdenija ionov nikelya (II) iz otrabotannyh rastvorov / M. A. Ozheredova // Vestnik VNU. - Lugansk: VNU, 2014. - № 9 (216). - S. 124 - 127.
13. Lur'e Ju. Ju. Analiticheskaja himija promyshlennyh stochnyh vod / Ju. Ju. Lur'e. - M. : Himija, 1984. - 447 s.
14. Tolkachev S. S. Tablicy mezhploskostnyh rasstojanij / S. S. Tolkachev. - L. : Himija, 1968. - 132 s.
15. Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov / [avt. - sost. L. I. Mirkin]. - M. : GIFML, 1961. - 437 s.
16. Nedoma V. I. Rasshifrovka rentgenogramm poroshkov / V. I. Nedoma. - M. : GIFML, 1961. - 437 s.
17. Boldyrev V. V. Difraktoetrija s ispol'zovanijem sinhrotronnogo izluchenija / V. V. Boldyrev N. Z. Ljahov, B. P. Tolochko i dr. - Novosibirsk : Nauka, 1989. - 145 s.

Ожередова М. А., Скарга В. В. Дослідження процесу одержання гідроксикарбонату нікелю (II) з рідких нікельвмісних відходів

У статті наведено результати дослідження процесу одержання гідроксикарбонату нікелю з відпрацьованих нікельвмісних розчинів. Запропоновано математичний опис процесів хімічного осадження іонів нікелю (II) з розчинів, що враховує залежність ступеня пересичення і тривалість індукційного періоду від початкової концентрації Ni^{2+} . Наведено результати фізико-хімічного аналізу осадів, отриманих в результаті осадження Ni^{2+} високо- і низькоконцентрованих нікельвмісних відпрацьованих розчинів.

Ключові слова: гідроксикарбонат нікелю, хімічне осадження, нікель, відпрацьовані нікельвмісні розчини.

Ozheredova M. A., Skarha V. V. Researches of producing nickel hydroxy-carbonate nickel wastes of waste

In the article presents the results of research the process of obtaining nickel hydroxyl-carbonate from spent nickel solutions. The mathematical description of the processes of chemical deposition of nickel ions (II) from solutions, taking into account the degree of super saturation and the induction period of the initial concentration of Ni^{2+} .

The results of physicochemical analysis of rainfall resulting deposition Ni^{2+} high and low concentration of nickel waste solutions.

Keywords: nickel hydroxy-carbonate, chemical vapor deposition, nickel, nickel-containing waste solutions.

Ожередова Марина Анатоліївна – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології неорганічних речовин і екології, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля. mre.sti.2014@gmail.com

Скарга Владислав Валерійович – студент групи АТП-12Д, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля.

Рецензент: д.т.н., професор Суворин А. В.