

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

Ожередова Марина Анатоліївна



УДК 66.065.546.75

**ОДЕРЖАННЯ ГІДРОКСИКАРБОНАТУ НІКЕЛЮ З РІДКИХ
НІКЕЛЬВМІСНИХ ВІДХОДІВ**

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпропетровськ – 2011

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології неорганічних речовин та екології Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Суворін Олександр Вікторович,
Технологічний інститут
Східноукраїнського національного університету
імені Володимира Даля (м. Северодонецьк),
завідувач кафедрою технології неорганічних речовин
та екології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук
Созонтов Віктор Гнатович,
ЗАТ «Северодонецьке Об'єднання Азот»
старший науковий співробітник
лабораторії неорганічного синтезу наукового центру

кандидат технічних наук, доцент
Смотраєв Роман Васильович,
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний
університет», м. Дніпропетровськ,
доцент кафедри технології неорганічних речовин
та екології

Захист відбудеться 14 квітня 2011 р. о 13 годині 30 хвилин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02 в Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ-5, вул. Гагаріна, 8, ауд. 220.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ-5, вул. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий 03 березня 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Н. П. Макарченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Виробництво гідроксикарбонату нікелю, що має широке використання при виробництві каталізаторів, феритів, радіокерамічних виробів, порошкоподібного нікелю, в будівельній індустрії, тощо, вимагає використання дорогої нікельвмісної сировини. В умовах ресурсної залежності України від зовнішніх джерел сировини виникає необхідність в створенні технологій по вилученню нікелю з відходів виробництв і оборотному використанні його в промисловості. Джерелами утворення рідких нікельвмісних відходів є виробництва каталізаторів, надтвердих матеріалів, неорганічних пігментів, а також підприємства металургійного комплексу. Відпрацьованими розчинами цих виробництв є висококонцентровані нікельвмісні розчини, що містять від 30 до 100 г/л і низькоконцентровані, - з вмістом від 50-150 мг/л солей нікелю (II). Розроблені, а також відомі в даний час технології утилізації подібних відходів не дозволяють отримувати продукти, які можна легко утилізувати, і тому їх частіше за все збирають в шламонакопичувачах. Це призводить з одного боку до безповоротних втрат нікельвмісної сировини, природні запаси якої знаходяться на межі вичерпання, а з іншої – до забруднення довкілля високотоксичними відходами. Утворення нікельвмісних рідких відходів каталізаторних та металообробних виробництв приводить до щорічних втрат нікелю до 1650 т. Вирішення даної екологічної проблеми має бути пов'язане з розробкою локальної технології утилізації нікельвмісних відпрацьованих розчинів з отриманням ліквідних продуктів, в першу чергу гідроксикарбонату нікелю.

За браком літературних даних стосовно механізму і кінетики хімічного осадження іонів нікелю (II) з розчинів, оптимізувати процес отримання гідроксикарбонату нікелю з відпрацьованих нікельвмісних розчинів різної концентрації неможливо. Таким чином, розробка процесу одержання гідроксикарбонату нікелю з рідких нікельвмісних відходів, що дозволяє запобігти забрудненню довкілля високотоксичними відходами, а також повернути у виробництво цінну хімічну сировину - гідроксикарбонат нікелю, є своєчасною, важливою і актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі «Технології неорганічних речовин та екології» Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) відповідно до міжгалузевої науково-технічної програми «Використання відходів виробництва і споживання на період до 2005 року» (Постанова Кабінету Міністрів України від 28 червня 1997 р. № 668). Здобувач брав безпосередню участь у дослідженнях, які проводилися в рамках держбюджетної теми «Розробка технології утилізації відпрацьованих електролітів і промивних вод гальванічних виробництв» (№ держ. реєстрації 0104U000392 від 30.01.2004 р.).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка теоретичних основ і технології одержання гідроксикарбонату нікелю при локальній реагентній утилізації нікельвмісних відпрацьованих високо- і низькоконцентрованих розчинів.

Для досягнення поставленої мети були визначені наступні задачі:

- на підставі термодинамічного аналізу взаємодії компонентів нікельвмісних відпрацьованих розчинів з реагентами-осаджувачами визначити гранично - досяжні залишкові концентрації Ni^{2+} ;
- визначити кінетичні та технологічні закономірності процесу хімічного осадження Ni^{2+} з відпрацьованих нікельвмісних розчинів різної концентрації;
- визначити вплив домішок на швидкість хімічного осадження іонів нікелю (II) з рідких нікельвмісних відходів і якість одержаного гідроксикарбонату нікелю;
- вивчити вплив технологічних параметрів на процес хімічного осадження основних солей нікелю (II) з відпрацьованих нікельвмісних розчинів;
- провести дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих осадів гідроксикарбонату нікелю;
- розробити технологічну схему процесу одержання гідроксикарбонату нікелю з відпрацьованих нікельвмісних розчинів різної початкової концентрації;
- провести дослідно-промислові випробування та виконати техніко – економічну оцінку розробленої технології одержання основного карбонату нікелю.

Об'єкт дослідження – процес одержання гідроксикарбонату нікелю при утилізації нікельвмісних відпрацьованих високо- і низькоконцентрованих розчинів.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності процесу хімічного осадження основних сполук нікелю (II) з розчинів його хлоридів і сульфатів різних концентрацій у присутності домішок Fe^{3+} і Na^+ .

Методи дослідження. Для вирішення поставлених задач використовували сучасні теоретичні та експериментальні методи досліджень.

Дослідження процесів осадження проводили з використанням рН-метрії, кондуктометрії, фотоколориметрії. Концентрацію розчинів визначали з використанням комплексонометрії і фотоколориметрії за відомими методиками.

Дослідження фазового складу продуктів осадження проводили з використанням комплексу апаратурних фізико-хімічних методів аналізу – дериватографічного і рентгенофазового.

Наукова новизна одержаних результатів:

- термодинамічним аналізом визначено залишкові концентрації Ni^{2+} , що гранично досягаються, при хімічному осадженні основних солей Ni^{2+} з розчинів хлориду і сульфату нікелю (II) різної концентрації, насиченими при $20^{\circ}C$ водними розчинами карбонату і гідрокарбонату натрію;

- встановлено вплив концентрації Ni^{2+} і наявності домішок Fe^{3+} , Na^+ та їх концентрації на швидкість утворення твердої фази і якість одержуваних продуктів осадження, а також залежності необхідного ступеня пересичення від концентрації Ni^{2+} в розчині для початку процесу утворення зародків твердої фази гідроксикарбонату нікелю (II);

- показано, що присутність Fe^{3+} у вихідних розчинах сприяє зниженню ступеня пересичення, необхідного для початку процесу хімічного осадження Ni^{2+} ;

- визначено залежності індукційного періоду від коефіцієнта пересичення, що відповідають початку процесу осадження Ni^{2+} з відпрацьованих нікельвмісних розчинів різної початкової концентрації;

- визначено кінетичні параметри процесу утворення твердої фази при хімічному осадженні Ni^{2+} ;

- отримано кінетичне рівняння залежності швидкості осадження Ni^{2+} від початкової концентрації Ni^{2+} , ступеня пересичення та індукційного періоду, яке дозволяє розраховувати концентрацію металу в процесі осадження;

- хімічним і рентгеноструктурним аналізом осадів основних солей Ni^{2+} показано, що при їх старінні під шаром маткового розчину відбувається перерозподіл нікелевих фаз, збільшення розмірів кристалів незалежно від виду карбонатного осаджувача і способу його введення, що дозволяє оптимізувати процес фільтрації і отримувати осади заданого складу;

- визначені оптимальні режими осадження Ni^{2+} з рідких нікельвмісних відходів, що містять хлорид, сульфат нікелю (II) різної концентрації та домішки Fe^{3+} , Na^+ .

Практичне значення одержаних результатів:

- отримані математичні залежності процесу хімічного осадження сполук нікелю з розчинів можуть бути використані для розрахунку оптимальних умов при виборі режимів осадження в промисловості;

- встановлено вплив основних технологічних параметрів на процес хімічного осадження Ni^{2+} , які дозволяють в промислових умовах знизити витрати осаджувача, досягти високого ступеня осадження, а також отримувати легкофільтровані осади основного карбонату нікелю;

- розроблені технологічні схеми локальної утилізації нікельвмісних відпрацьованих високо- і низькоконцентрованих розчинів з отриманням гідроксикарбонату нікелю та поверненням очищеної води в технологічний цикл;

- розроблена технологія і проведені дослідно-промислові випробування установки для одержання гідроксикарбонату нікелю при локальній реагентній утилізації відпрацьованих нікельвмісних розчинів в умовах ТОВ

«Укрваторсировина» (м. Луганськ). Визначена кратність використання води в технологічному циклі;

- розроблена технологія і проведені дослідно-промислові випробування установки локальної реагентної переробки відпрацьованих низькоконцентрованих розчинів нітрату нікелю каталізаторних виробництв в умовах ТОВ НВК "АЛВІГО-КС" (м. Северодонецьк) з одержанням гідроксикарбонату нікелю.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем теоретично визначені залишкові концентрації Ni^{2+} , що гранично досягаються при хімічному осадженні з відпрацьованих нікельвмісних розчинів. Проведені експериментальні дослідження по вивченню впливу основних технологічних параметрів на процес осадження Ni^{2+} . Визначено відносне пересичення відповідне переходу з метастабільної зони в лабільну при хімічному осадженні Ni^{2+} з відпрацьованих нікельвмісних розчинів різних концентрацій. Проведена математична обробка експериментальних даних. Розроблені й запропоновані принципові технологічні схеми процесу одержання гідроксикарбонату нікелю при локальній реагентній утилізації нікельвмісних рідких відходів. На підставі експериментальних досліджень були проведені дослідно-промислові випробування та зроблені висновки про доцільність використання розробленої технології одержання гідроксикарбонату нікелю при утилізації відпрацьованих нікельвмісних розчинів виробництв неорганічних речовин.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на Міжнародній науково-технічній конференції «Наукові, технологічні і економічні аспекти використання відходів» (м. Яремче, 1998 р.); на Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми хімічної технології неорганічних речовин» (м. Одеса, 2001 р.); на Міжнародних науково-технічних конференціях «Університет і регіон» (м. Луганськ, 2002, 2003 р.р.); на Міжнародній науково – технічній конференції «Хімія і сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2005 р.); на X, XI та XIII Всеукраїнських науч.-прак. конф. «Технологія – 2007», «Технологія – 2008», «Технологія – 2010» (м. Северодонецьк, 2007, 2008, 2010 р. р.); на III і IV Українських науково-технічних конференціях з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» з міжнародною участю (м. Дніпропетровськ, 2006, м. Дніпродзержинськ, 2008р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 18 робіт, з них: 7 статей в спеціалізованих виданнях ВАК України, 1 декларативний патент України, 10 матеріалів конференцій і тез доповідей.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, 8 додатків. Повний обсяг дисертації складає 210 сторінок; 67 ілюстрацій і 72 таблиці; 8 додатків на 32 сторінках; 137 найменувань використаних літературних джерел на 14 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність роботи, висвітлено наукове і практичне значення отриманих результатів, поставлена мета і визначені напрямки її досягнення, представлена загальна характеристика роботи.

Перший розділ присвячений аналізу науково-технічної літератури за темою дисертації. Розглянуто основні методи виробництва гідроксикарбонату нікелю. Встановлено, що існуючі технології з його одержання характеризуються утворенням значної кількості стічних вод та необхідністю використання дорогої нікельвмісної сировини в умовах дефіциту сировинної бази в Україні. З'ясовано, що відпрацьовані нікельвмісні розчини, які утворюються при виробництві каталізаторів, надтвердих матеріалів, неорганічних пігментів, а також виробництв металургійного комплексу можуть бути розглянуті як потенційна нікельвмісна сировина при одержанні гідроксикарбонату нікелю.

Показано, що при сучасному стані техніки утилізації нікельвмісних рідких відходів, відпрацьовані концентровані розчини доцільно переробляти окремо від стічних вод. Технології утилізації рідких відходів, що використовуються в даний час, енергетично- і матеріалоемні, не дозволяють отримувати продукти переробки, які можливо легко утилізувати. Виходячи з цього, найбільш доцільним з технологічної та екологічної точки зору є осадження сполук нікелю карбонатними осаджувачами з одержанням гідроксикарбонату нікелю.

Чисельні значення рН осадження основних солей нікелю карбонатом натрію, що наводяться в різних літературних джерелах, є приблизними і знаходяться в інтервалі 7,5-11, як для відпрацьованих висококонцентрованих, так і для низькоконцентрованих розчинів. Крім того, існуючі кінетичні рівняння хімічного осадження з розчинів не враховують тривалість індукційного періоду, ступінь пересичення та швидкість її створення.

Це визначило напрям наукових досліджень дисертаційної роботи: провести термодинамічний аналіз інтервалів варіювання основних технологічних параметрів для досягнення мінімальної залишкової концентрації сульфату і хлориду нікелю (II) при хімічному осадженні; вивчити механізм хімічного осадження основних солей нікелю (II) з відпрацьованих розчинів карбонатними осаджувачами; вивчити процес розділення суспензії; провести дослідження фізико-хімічних властивостей осадів гідроксикарбонату нікелю, що одержуються в процесі реагентної утилізації нікельвмісних відпрацьованих розчинів. На підставі проведених досліджень розробити технологію одержання гідроксикарбонату нікелю з відпрацьованих нікельвмісних розчинів різної концентрації.

У **другому розділі** наведені методи досліджень, методи ідентифікації початкових, проміжних і кінцевих продуктів та результати дослідження хімічного осадження Ni^{2+} з низькоконцентрованих відпрацьованих розчинів. Обґрунтована можливість використання насичених розчинів карбонату натрію і механічної суміші карбонату і гідрокарбонату натрію (трони), як найбільш

доцільних осаджувачів при реагентній локальній утилізації нікельвмісних стічних вод, при цьому залишковий вміст Ni^{2+} в очищеній воді не перевищує 0,07 мг/л.

Дослідження по вивченню впливу рН на процес осадження Ni^{2+} з низькоконцентрованих відпрацьованих розчинів (рис. 1) показали, що осадження Ni^{2+} починається при рН = 6-6,5 і закінчується при рН = 9,0-9,5, подальше підвищення рН не призводить до зниження концентрації Ni^{2+} в розчині. Таким чином, величина рН = 9,0-9,5 може бути критерієм закінчення процесу осадження.

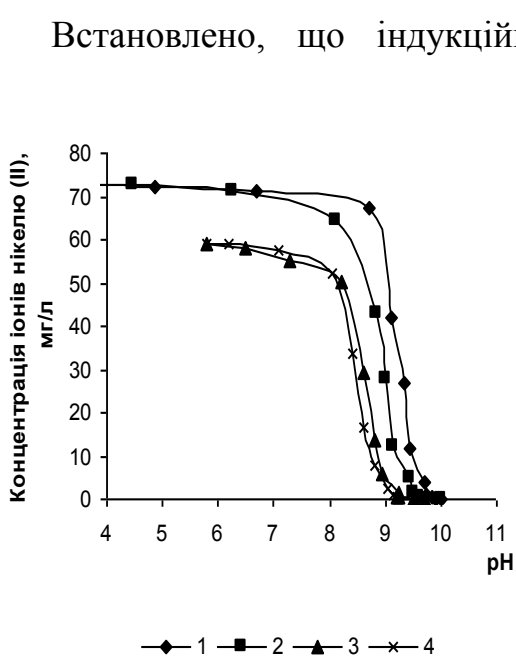


Рис.1. Залежність зміни концентрації іонів нікелю (II) від зміни рН
 1 – хлоридний розчин, осаджувач – розчин карбонату натрію; 2 – сульфатний розчин, осаджувач – розчин карбонату натрію; 3 – хлоридний розчин, осаджувач – розчин трони; 4 – сульфатний розчин, осаджувач – розчин трони.

наведені в табл. 1.

З даних, наведених в таблиці 1, видно, що наявність домішок, в першу чергу Fe^{3+} (в кількості 10 мг/л у перерахунку на $FeCl_3$ і $Fe_2(SO_4)_3$), в реальних відпрацьованих розчинах, в порівнянні з модельними, призводить до збільшення константи швидкості в 1,1 раз.

Встановлено, що індукційний період хімічного осадження Ni^{2+} з низькоконцентрованих відпрацьованих розчинів складає від декількох секунд, при введенні стехіометрично необхідної кількості осаджувача для осадження Ni^{2+} і до 55-60 хвилин, при введенні 15% від стехіометрично необхідної її кількості.

Розрахунково-експериментальним шляхом визначені коефіцієнти пересичення (S), відповідні переходу системи з метастабільної області хімічного осадження в лабільну. Встановлено, що при фіксованих значеннях концентрацій пересиченого розчину (C'), насиченого розчину (C_0) і індукційному періоді,

кінетика хімічного осадження Ni^{2+} з низькоконцентрованих розчинів $NiCl_2$ і $NiSO_4$ насиченими розчинами карбонату натрію і трони описується рівнянням:

$$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot \left(\frac{C'}{C_0} \right)^m \quad (1)$$

де $m = 3$, згідно експериментальним даним, а значення константами швидкості

Таблиця 1

Значення константи швидкості ($k, \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{год.}}$) для низькоконцентрованих розчинів

Осаджувач – розчин карбонату натрію	Осаджувач – розчин трони
Модельний розчин хлориду нікелю	
0,065	0,075
Реальний розчин хлориду нікелю	
0,08	0,08
Модельний розчин сульфату нікелю	
0,06	0,06
Реальний розчин сульфату нікелю	
0,07	0,07

Процес осадження гідроксикарбонату нікелю описується рівнянням першого порядку з константою швидкості $1,2 \text{ моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{год.})$.

Встановлено, що коефіцієнт пересичення (S), який відповідає переходу системи з метастабільної зони до лабільної при осадженні іонів нікелю (II) з модельних та реальних розчинів, що містять NiCl_2 , складає 1,55 і 1,53, відповідно, при осадженні розчинами карбонату натрію і трони; при осадженні Ni^{2+} з розчинів, що містять NiSO_4 , S дорівнює 1,56.

Таким чином, наявність в нікельвмісних відпрацьованих низькоконцентрованих розчинах Fe^{3+} , які осідають при нижчих значеннях рН чим основний карбонат нікелю (II), призводить до утворення центрів кристалізації, на яких відбувається осадження Ni^{2+} . Стійкість пересичених розчинів знижується в 2 рази при кількості осаджувача $Y = 60\%$ і більше. Наявність готових центрів кристалізації призводить до збільшення в 1,1 раз константи швидкості утворення твердої фази, показник ступеня залишається без змін.

У третьому розділі наведені результати дослідження процесу хімічного осадження Ni^{2+} з відпрацьованих висококонцентрованих розчинів. Дослідження проводили на експериментальній установці, що має наступні функціональні особливості: можливість проведення осадження при різній швидкості подачі осаджувача, з регульованою витратою повітря на продування реакційної суміші та з контролем величини рН реакційної суміші.

Обґрунтована можливість використання кристалічного карбонату натрію і трони, а також насичених розчинів цих речовин як осаджувачів для одержання гідроксикарбонату нікелю при реагентній локальній утилізації відпрацьованих висококонцентрованих розчинів. При цьому ступінь осадження Ni^{2+} складає 99%.

Результати зміни ступеня осадження Ni^{2+} подані на рис. 2 (Y - кількість осаджувача по відношенню до стехіометрично необхідної для утворення основного карбонату нікелю (II)).

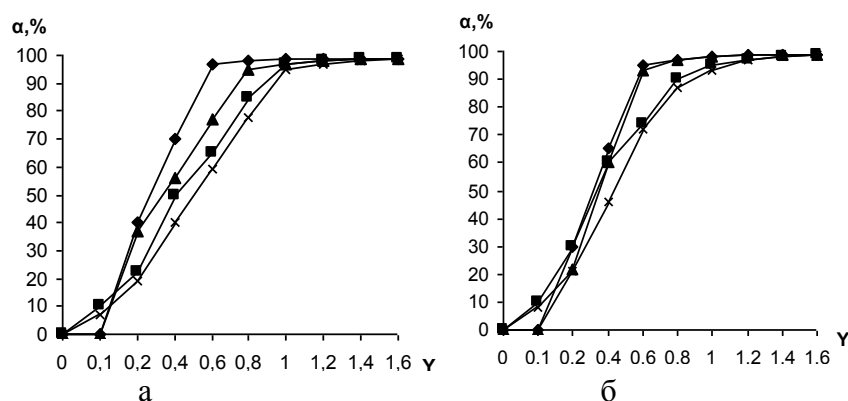


Рис. 2. Залежність ступеня осадження від кількості доданого осаджувача (а – рідкий осаджувач, б – твердий осаджувач)

◆ – хлоридний відпрацьований розчин + карбонат натрію; ■ – сульфатний відпрацьований розчин + карбонат натрію; ▲ - хлоридний відпрацьований розчин + трона; × - сульфатний відпрацьований розчин + трона

Аналіз графічних залежностей свідчить про подібність механізмів осадження кристалічним і рідким осаджувачами. Проте при використанні осаджувачів у кристалічному вигляді спостерігається їх перевитрата. Це пов'язано з неповним його розчиненням, внаслідок блокування поверхні твердих часток осаджувача гідроксикарбонатом нікелю (II), що утворюється.

Визначено, що початку утворення твердої фази при хімічному осадженні Ni^{2+} насиченими розчинами карбонату натрію і трони з відпрацьованих висококонцентрованих розчинів відповідає коефіцієнт пересичення - 1,25.

Встановлено, що при фіксованих значеннях концентрацій пересиченого розчину (C'), насиченого розчину (C_0) і індукційному періоді, кінетика хімічного осадження Ni^{2+} з висококонцентрованих розчинів $NiCl_2$ і $NiSO_4$ насиченими розчинами карбонату натрію і трони описується рівнянням (1). Процес утворення твердої фази гідроксикарбонату нікелю описується рівнянням третього порядку з константою швидкості 2,5 моль/($m^3 \cdot год.$), а процес осадження гідроксикарбонату нікелю - кінетичним рівнянням першого порядку з константою швидкості 4,8 моль/($m^3 \cdot год.$).

На підставі проведених досліджень був отриманий загальний математичний опис процесу хімічного осадження Ni^{2+} з відпрацьованих розчинів, що враховує залежності основних чинників, які найбільш впливають на процес осадження від концентрації Ni^{2+} :

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

де $0,2721 \cdot \exp(0,066 \cdot C_{Ni})$ - залежність константи швидкості k від початкової концентрації Ni^{2+} ;

$1,653 + 0,0008 \cdot C_{Ni}$ - залежність ступня пересичення (C'/C_0) від початкової концентрації Ni^{2+} ;
 $(6,86 \cdot 10^{-5} \cdot C_{Ni} + 5,14 \cdot 10^{-2}) \cdot \exp(0,122 - 0,25 \cdot C_{Ni})$ - залежність індукційного періоду від початкової концентрації Ni^{2+} .

Отримане рівняння описує процес хімічного осадження Ni^{2+} в інтервалах: $C_{Ni^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3} - 200$ г/л; рН=6,5-10,0; Т=293-305 К; $\tau=10-150$ хвилин.

Для перевірки отриманого рівняння, що описує процес осадження Ni^{2+} з розчинів, були взяті експериментальні дані і розраховані за рівнянням (2). Результати розрахунків наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Результати розрахунків процесу осадження нікелю за математичною залежністю (2)

Вихідна концентрація нікелю, моль/м ³	Експериментальні значення швидкості зниження $C_{Ni^{2+}}$, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{год.}}$	Розрахункові значення швидкості зниження $C_{Ni^{2+}}$, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{год.}}$	Погрішність, %
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

З результатів, наведених у табл. 2, видно, що отримана математична залежність дозволяє розраховувати швидкість осадження досить точно, погрішність розрахунків не перевищує 8,5%.

Таким чином, отримане рівняння враховує залежність основних чинники, які найбільше впливають на процес осадження від концентрації Ni^{2+} , описує процес хімічного осадження Ni^{2+} при різних початкових концентраціях і може бути використано для розрахунку швидкості зміни концентрації нікелю в процесі осадження.

У четвертому розділі наведені результати досліджень фізико-хімічного складу осадів, отриманих в результаті хімічного осадження Ni^{2+} з нікельвмісних відпрацьованих низько- і висококонцентрованих розчинів. Дослідженню були піддані свіжоотримані осади, а також осади після 1- і 10-добового дозрівання під шаром маткового розчину. Осади, одержані при осадженні Ni^{2+} з відпрацьованих висококонцентрованих розчинів, мають наступний усереднений склад (% мас.): $Ni - 25 \div 35$; $Fe_{заг.} - 0,01 \div 1$; $CO_3^{2-} - 10 \div 45$; $Cl^- - 0,2 \div 5$ ($SO_4^{2-} - 3,2 \div 6,3$); осади, одержані з низькоконцентрованих розчинів -

Ni – $43 \div 45$; $Fe_{заг.}$ – $0,06 \div 0,12$; CO_3^{2-} – $14,5 \div 23$; Cl^- – $0,1 \div 0,7$ (SO_4^{2-} – $0,9 \div 2,8$).
Результати хімічного аналізу показують, що під час контакту осаду і маткового розчину між ними йде хімічна взаємодія, внаслідок чого відбувається підвищення вмісту в осаді нікелю і CO_3^{2-} .

Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що осади, отримані при осадженні Ni^{2+} насиченим розчином карбонату натрію з низькоконцентрованих відпрацьованих розчинів, містять у своєму складі гідроксикарбонат нікелю (II) – $0,8 \div 0,5$ ч.о. і гідроксид нікелю (II) – $0,33 \div 0,1$ ч.о. з розмірами кристалів $29 \div 30$ і $19 \div 24$ нм відповідно. Частина Ni^{2+} , що доводиться на сульфат і хлорид нікелю (II), що не прореагували, складає 2-3% відповідно. Старіння цих осадів призводить до збільшення частини $Ni(OH)_2$ і в 1,7 разу розмірів кристалів цих фаз, до зниження сорбційної вологи від 8% до 5% і зниженню в 2 рази долі $NiCl_2$ і $NiSO_4$. Заміна осаджувача на розчин трони, призводить до переважного утворення $Ni(OH)_2$ в осаді (у 1,45 \div 5 раз більше ніж при використанні в якості осаджувача розчину Na_2CO_3). Частина Ni^{2+} в осадах, що доводиться на фази $NiCl_2$ і $NiSO_4$, що не прореагували, складає $0,02 \div 0,03$ ч.о. Старіння цих осадів, також як і осадів, отриманих осадженням розчином карбонату натрію, призводить до збільшення розмірів нікелевих фаз до 57 і 60 нм.

Осади, отримані при осадженні Ni^{2+} з висококонцентрованих відпрацьованих розчинів, містять у своєму складі гідроксикарбонат нікелю (II) – $0,8 \div 0,4$ ч.о. і гідроксид нікелю (II) – $0,5 \div 0,15$ ч.о. з розмірами кристалів $26 \div 38$ і $32 \div 38$ нм відповідно. Частина Ni^{2+} , що доводиться на сульфат і хлорид нікелю (II), які не прореагували, складає 1-2 % відповідно. Старіння цих осадів призводить до збільшення розмірів кристалів \sim у 1,7 разу і зниженню сорбційної вологи з 10% до 8%.

Порівняльний аналіз отриманих осадів показав, що вони можуть бути використані як добавка в шихту у металургійному виробництві феронікелю або як сировина при приготуванні розчину $Ni(NO_3)_2$ в технології каталізаторів нанесеного типу, а також як основна вихідна сировина в технології каталізаторів змішаного типу після додаткового відмивання для зниження домішок до рівня згідно з Державним стандартом 4466-78 «Нікель вуглекислий основний».

У п'ятому розділі наведені результати одержання гідроксикарбонату нікелю при утилізації рідких нікельвмісних відходів на укрупненій лабораторній установці і результати дослідно-промислових випробувань.

Випробуваннями на укрупненій установці показано, що поєднання процесів промивання виробів і утилізації промивної води призводить до скорочення часу повного освітлення і часу досягнення мінімальної концентрації іонів нікелю (II) \approx у 2 рази й до збільшення швидкості фільтрації суспензії, що утворюється \approx у 1,5 рази.

При випробуваннях на укрупненій лабораторній установці по утилізації

сульфатного відпрацьованого концентрованого розчину було встановлено, що поєднання процесів хімічного осадження Ni^{2+} і фільтрації суспензії, що утворюється при цьому, призводить до збільшення $\approx 1,5$ рази швидкості осадження Ni^{2+} і збільшенню \approx у 1,7 раз швидкості фільтрації за рахунок постійного відведення із зони реакції осаду, що утворюється.

Осади, отримані при утилізації нікельвмісних відпрацьованих низько- і висококонцентрованих розчинів по фізико-хімічному складу близькі з осадами, отриманими в лабораторних умовах, і можуть бути утилізовані в металургійному виробництві і при виробництві каталізаторів.

На виробничому майданчику ТОВ "Укрвртсировина" (м. Луганськ) з метою відпрацювання технологічного режиму і одержання дослідної партії гідроксикарбонату нікелю (II) масою 300 кг проведено дослідно-промислові випробування технології і установки утилізації нікельвмісних відпрацьованих високо- і низькоконцентрованих розчинів з одночасною регенерацією води. Схеми дослідно-промислових установок наведені на рис. 4, 5.

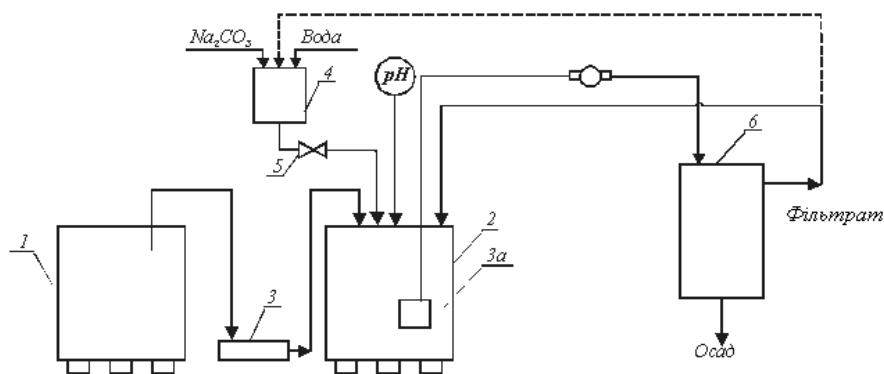


Рис. 4. Схема дослідно - промислової установки одержання гідроксикарбонату нікелю при утилізації відпрацьованих висококонцентрованих розчинів:

1 –реактор з відпрацьованим концентрованим розчином; 2 – реактор; 3, 3а – насоси; 4 – бак для розчину осаджувача; 5 – електромагнітний клапан; 6– блок-фільтр.

Середня швидкість виділення Ni^{2+} з відпрацьованих концентрованих розчинів, оцінена по зменшенню їх концентрації при проведенні випробувань на дослідно-промисловій установці, склала $\sim 7,7 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{годину}}$ для хлоридного розчину і $\sim 5,3 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{годину}}$ для сульфатного розчину.

Швидкість подачі суспензії у фільтр приймали на підставі результатів випробувань на укрупненій лабораторній установці, яка склала $0,085 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{годину}}$, її регулювання здійснювали за допомогою байпасу, встановленого на лінії подачі суспензії у фільтр.

При проведенні дослідно-промислових випробувань встановлено, що тривалість повного циклу утилізації відпрацьованого концентрованого розчину склала $\approx 2,5$ години, ступінь осадження, що досягається, склала 99,5-99,8 %.

Фільтрати, що утворюються після виділення Ni^{2+} з відпрацьованих концентрованих розчинів мають склад (г/л):

- з сульфатного розчину: $NiSO_4 - 0,195$; $Na_2SO_4 - 130$; pH – 9,8;
- з хлоридного розчину: $NiCl_2 - 0,167$; $NaCl - 130$; pH – 10,5.

На лінії нікелювання ТОВ «Укрваторсировина» виробу після операції нікелювання промивають проточною водою в каскадній ванні промивання 1. Промивання здійснювалося спочатку зануренням в першу секцію каскадної ванни, а потім – в другу. Тривалість промивання в кожній секції ванни підтримувалася відповідно до існуючого технологічного режиму і складала, в середньому, по 10 хвилин.

При проведенні дослідно-промислових випробувань в першу секцію

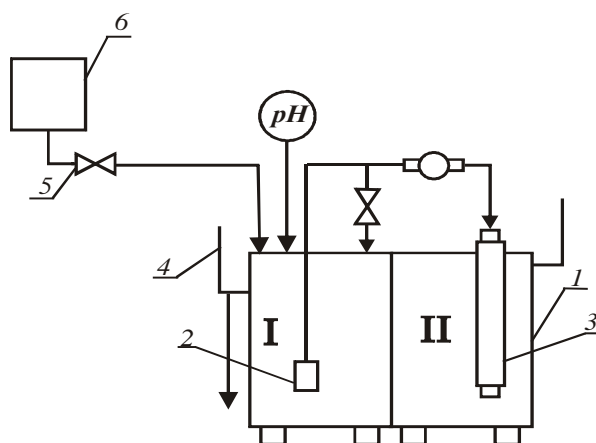


Рис. 5. Схема дослідно-промислової установки для одержання гідроксикарбонату нікелю при утилізації низькоконцентрованих розчинів

1 – ванна каскадного промивання (I, II – секції ванни); 2 – заглиблений насос; 3 – блок-фільтр; 4 – переливний пристрій; 5 – електромагнітний клапан; 6 – бак для розчину-осаджувача.

каскадної ємності подавався насичений при $20^{\circ}C$ розчин карбонату натрію, що надходить з бака для розчину-осаджувача. Дозування розчину-осаджувача здійснювалося автоматично за допомогою електромагнітного клапана залежно від величини pH суспензії в першій секції промивної ємності. Регульована величина pH знаходилася в інтервалі $9,0 \div 9,5$. У першій секції каскадної ємності змішувалися потоки промивної води і осаджувача з утворенням осаду гідроксикарбонату нікелю (II).

Отримувана суспензія насосом подавалася у фільтр. Відфільтрована вода через переливний штуцер блоку подавалася в другу секцію каскадної ємності промивання. Надлишок води, рівний кількості води, що подається в другу секцію промивної ємності,

зливався через переливний пристрій і прямував в каналізаційний колектор.

Фактична швидкість виділення Ni^{2+} з розчину в середньому складала $1,8 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{годину}}$, тоді як розрахункова – $2 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{годину}}$. Цикл повного очищення стічної води в ємності, оцінений по спаду концентрації Ni^{2+} , склав $40 \div 45$ хвилин.

Відповідно до одного з принципів створення поєднаних процесів - проведення декількох технологічних операцій в одному апараті одночасно - при дослідно-промислових випробуваннях для скорочення об'ємів необхідного устаткування, а також підвищення інтенсивності його роботи і ступеня використання сировини, процес реагентної утилізації нікельвмісних низькоконцентрованих розчинів проводили безпосередньо в ємності для промивання.

Поєднання процесу осадження і фільтрації в одному апараті дозволяє майже у 2 рази збільшити швидкість утворення гідроксикарбонату нікелю (II), в 1,5 рази збільшити швидкість фільтрації суспензії. Крім того, розрахунок сумарної кількості осаджувача показав, що його загальна кількість в 1,2 раз менше ніж при випробуваннях на укрупненій установці, при близьких складах вихідних розчинів.

При моделюванні процесу поєднаного промивання виробів і знешкодження промивних вод була виведена математична залежність для визначення витрати додаткової води, виходячи з лімітуючої стадії процесу і граничного вмісту Na^+ , що призводить до появи сольового нальоту на поверхні деталей, що промиваються.

$$V_{доб.вода} = \frac{2,2 \cdot C'_{Na} \cdot (V_{вода} + V_{ел-м} + V_{осад}) + C_{ел-м} \cdot V_{ел-м} + C_{осад} \cdot V_{осад} - \frac{C' - C_0}{3}}{3,3 \cdot C_{Na}} + C'_{Ni} \cdot V - V_{вода} \quad (3)$$

$$V_{доб.вода} = \frac{2,2 \cdot C'_{Na} \cdot (V_{вода} + V_{ел-м} + V_{осад}) + C_{ел-м} \cdot V_{ел-м} + C_{осад} \cdot V_{осад} - \frac{S \left(\frac{\Delta P}{W_{ф.н.}} - R_{ф.н.} \cdot \mu \right)}{\mu \cdot r_0} \cdot \frac{\rho_{ос}}{V_{сцен}}}{3,3 \cdot C_{Na}} + C'_{Ni} \cdot V - V_{вода} \quad (4)$$

де 3,3 і 2,2 – коефіцієнти, що враховують співвідношення між концентрацією Na^+ і сумарною кількістю домішок, присутніх відповідно у вихідній воді для промивання і в промивній воді після промивання; C'_{Ni} – залишкова концентрація Ni^{2+} в стічній воді після очищення, $кг/м^3$; C'_{Na} – сумарна концентрація Na^+ в стічній воді після осадження Ni^{2+} , $кг/м^3$; $V_{вода}$ – об'ємна витрата води для промивання, $м^3/годину$; $C_{ел-м}$ – концентрація Ni^{2+} і домішок в нікельвмісному відпрацьованому концентрованому розчині, $кг/м^3$; $V_{ел-м}$ – об'єм нікельвмісного концентрованого розчину, що виноситься деталями з ванни нікелювання, $м^3$; $C_{осад}$ – концентрація осаджувача, $кг/м^3$; $V_{осад}$ – об'єм осаджувача, $м^3$; C_{Na} – концентрація Na^+ у вихідній воді для промивання, $кг/м^3$, C' – концентрація пересиченого розчину; C_0 – концентрація насиченого розчину, $моль/м^3$.

Рівняння (3) застосовне в умовах, коли лімітуючою стадією є процес хімічного осадження, а рівняння (4), коли лімітуюча стадія – фільтрація.

Дослідно-промисловими випробуваннями показано, що для промивної ванни об'ємом $1 м^3$ і годинному навантаженню по покриттях $5 м^2/годину$ витрата додаткової води може бути скорочена з 1,8 до $0,38 м^3/годину$, що на 70 % менше витрати до проведення випробувань без погіршення якості промивання. Подача промивної води, як і раніше, здійснювалася лише при промиванні виробів.

Запропоновані схеми дозволяють повернути у виробництво дорогий нікель у вигляді ліквідної хімічної продукції та скоротити витрату промивної води і кількість стічних вод до 70 %.

Очікуваний річний еколого-економічний ефект від впровадження локальної установки одержання гідроксикарбонату нікелю при утилізації нікельвмісної стічної води при потужності гальванічної лінії 5 м²/годину складе 134987 грн.

У додатках наведені: висновок технічної експертної комісії Фізико-технологічного інституту металів і сплавів НАН України про можливість вживання отриманих осадів як добавки до шихти при металургійному здобутті феронікелю за технологією Побужського феронікелевого комбінату; акт дослідження складу осадів основного карбонату нікелю, отриманих при реагентному знешкодженні промивних вод процесів електрохімічного нікелювання ТОВ НПК «АЛВІГО – КС»; рентгенограми і дериватограми осадів; акт про дослідно-промислові випробування установки вилучення нікелю з відпрацьованих електролітів і промивних вод процесів електрохімічного нікелювання і розрахунок очікуваного економічного ефекту від впровадження установки очищення промивних вод процесів електрохімічного нікелювання в умовах ТОВ «Укрваторсировина» (м. Луганськ).

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена рішенням науково-практичної задачі по розробці технології одержання гідроксикарбонату нікелю з використанням в якості сировини нікельвмісних відпрацьованих високо- і низькоконцентрованих розчинів.

1. На підставі аналізу відомої науково-технічної інформації встановлено, що найбільш доцільним з технологічної та екологічної точки зору для осадження Ni^{2+} и одержання гідроксикарбонату нікелю є CO_3^{2-} -вмісні осаджувачі.

2. Виконано термодинамічний аналіз систем $NiCl_2 - H_2O - Na_2CO_3$, $NiSO_4 - H_2O - Na_2CO_3$, $NiCl_2 - H_2O - Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot H_2O$, $NiSO_4 - H_2O - Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot H_2O$. Встановлена гранично-досяжна залишкова концентрація Ni^{2+} - 0,07 мг/л. Межами утворення гідроксикарбонату нікелю є рН = 6-9,5.

3. Експериментально визначені коефіцієнти пересичення (S), які відповідають початку утворення твердої фази при хімічному осадженні Ni^{2+} з відпрацьованих розчинів: для низькоконцентрованих розчинів $S = 1,56$, для висококонцентрованих $S = 1,25$.

4. Встановлено, що зі збільшенням коефіцієнта пересичення від 1,4 до 2 індукційний період утворення твердої фази для низькоконцентрованих розчинів зменшується від 30 хвилин до 30 секунд та від 8 до 1 секунди – для висококонцентрованих розчинів.

5. Експериментально встановлено: реакція осадження гідроксикарбонату

нікелю описується кінетичним рівнянням першого порядку, константа швидкості при осадженні Ni^{2+} з низькоконцентрованих розчинів складає 1,2 моль/(м³·год.) та 4,8 моль/(м³·год.) при осадженні Ni^{2+} з висококонцентрованих розчинів. Процес утворення твердої фази гідроксикарбонату нікелю описується рівнянням третього порядку з константою швидкості при осадженні Ni^{2+} з низькоконцентрованих розчинів 0,07 моль/(м³·год.) та 2,5 моль/(м³·год.) при осадженні Ni^{2+} з висококонцентрованих розчинів.

6. Встановлено, що середня тривалість осадження Ni^{2+} зі збільшенням початкової концентрації солей нікелю (II) від 0,1 до 100 г/л, температурі 293-298 К та витраті осаджувача 1,2-1,3 від стехіометрично необхідної кількості збільшується від 60 до 120 хвилин.

7. Експериментально встановлено, що наявність в відпрацьованих нікельвмісних розчинах Fe^{3+} в кількості від 10 мг/л до 10 г/л приводить до зниження ступеня пересичення необхідного для початку утворення основного карбонату нікелю, та одночасно до збільшення константи швидкості утворення твердої фази на 10%.

8. Запропоновано математичний опис процесу хімічного осадження Ni^{2+} , що враховує залежності ступеня пересичення розчинів і тривалість індукційного періоду від початкової концентрації Ni^{2+} .

9. Встановлено, що при старінні осадів протягом 24 годин під шаром маткового розчину за рахунок протікання вторинної взаємодії осаду з матковим розчином, відбувається збільшення долі гідроксиду нікелю (II) та зменшення долі карбонату нікелю (II) в середньому в 1,7 раз, а також збільшення розмірів кристалів нікелевих фаз в 2 рази.

10. Випробуваннями укрупненої лабораторної установки показано, що суміщення процесів хімічного осадження і фільтрації одержаного гідроксикарбонату нікелю за рахунок постійного відведення осаду, що утворюється із зони осадження, призводить до збільшення в 2 рази швидкості осадження та в 1,5 рази швидкості фільтрації.

11. На ТОВ «Укрваторсировина» (м. Луганськ) розроблена технологічна схема процесу одержання гідроксикарбонату нікелю при локальній утилізації відпрацьованих нікельвмісних високо- і низькоконцентрованих розчинів. Очікуваний еколого-економічний ефект від впровадження установки для утилізації нікельвмісних низькоконцентрованих розчинів при навантаженні по покриттях 5 м²/годину складе 134987 грн.

12. Показано, що осади гідроксикарбонату нікелю, які отримані за розробленою технологічною схемою, за основними показниками відповідають вимогам діючого стандарту і можуть бути використані в якості основної вихідної сировини в технології каталізаторів змішаного типу, як сировині при приготуванні розчину $Ni(NO_3)_2$ в технології каталізаторів нанесеного типу, а також як добавка в шихту при металургійній переробці.

13. На ТОВ НВК «АЛВІГО-КС» модернізована технологічна схема утилізації відпрацьованого розчину $Ni(NO_3)_2$ в технології каталізаторів.

Скорочені час хімічного осадження домішок і фільтрації розчину в 1,3 раз та витрата гріючої пари, в середньому, на 8500 ккал на 1 м³ розчину, що очищується.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Марченко М.А. Химическая промывка изделий, подвергшихся никелированию / М.А. Марченко, А.В. Суворин // Вісник СУДУ. – Луганськ: СУДУ, 1999.-№ 4 (20).- с. 27-30.

Здобувачем проведено аналіз показників роботи відомих способів і установок знешкодження нікельвміщуючих стічних вод, надані переваги локальної установки хімічного знешкодження промивних вод.

2. Ожередова М.А. Обезвреживание и утилизация электролитов и промывных вод никелирования / М.А. Ожередова, А.В. Суворин, В.А. Суворин // Вісник СУДУ. – Луганськ: СУДУ, 2000.- № 4 (26).- с. 163-168.

Здобувачем проведено дослідження осадження Ni²⁺ з відпрацьованих електролітів твердим карбонатом натрію технічної кваліфікації.

3. Ожередова М.А. Никельсодержащие промывные воды. Влияние добавок и природы осадителя на степень очистки / М.А. Ожередова, А.В. Суворин // Хімічна промисловість України. – Київ: АТ “ВНДХІМПРОЕКТ”, 2005.-№ 3.- с. 41-43.

Здобувачем оцінено можливості і показані переваги хімічного знешкодження промивних вод нікелювання, досліджено вплив домішок, добавок і природи осаджувача на процес осадження Ni²⁺.

4. Ожередова М.А. Осаждение никеля из отработанных электролитов электрохимического никелирования / М.А. Ожередова, А.В. Суворин // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2005.- № 5.- с. 207-211.

Здобувачем досліджено можливість використання для осадження іонів нікелю (II) з відпрацьованих електролітів електрохімічного нікелювання карбонатом натрію і треною в твердому виді і у вигляді насичених при 20 °С розчинах.

5. Ожередова М.А. Влияние состава отработанных электролитов электрохимического никелирования на термодинамическую вероятность процесса их химического обезвреживания / М.А. Ожередова // Вісник НТУ «ХП». - Харків: НТУ «ХП», 2006.- № 11.- с.17-20.

Здобувачем оцінено вплив нестандартних умов на термодинамічну вірогідність протікання осадження іонів нікелю (II) з відпрацьованих електролітів.

6. Ожередова М.А. Установка обезвреживания никельсодержащих промывных вод / М.А. Ожередова, А.В. Суворин, А.Д. Тюльпинов // Экотехнологии и ресурсосбережение.- Київ: Інститут газу НАН України, 2006.- № 5.- с. 72 - 74.

Здобувачем запропоновано установку знешкодження нікельвміщуючих промивних вод.

7. Ожередова М.А. Исследование кинетики осаждения ионов никеля (II) из отработанных растворов / М.А. Ожередова, А.В. Суворин, А.Д. Доценко // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків: ХДПУ, 2008.- № 3.- с. 88-94.

Здобувачем проведені дослідження кінетики осадження іонів нікелю (II) з відпрацьованих розчинів.

8. Пат. 7878 Україна, МПК⁷ C23G3/0. Ванна промивання і знешкодження промивних вод / [Тюльпінов О.Д., Крошкіна О.Г., Ожередова М.А., Суворин О.В., Тюльпінов Д.О., Чумак В.О.]; заявник та власник патенту Інститут техніки безпеки хімічних виробництв - № 20041209975; заявл. 06.12.2004; опубл. 15.07.2005, Бюл. № 7.

Особиста участь дисертанта в роботі над деклараційним патентом полягає в обґрунтуванні новизни та особливостей патентованої моделі.

9. Марченко М.А. Технология и установка утилизации промывных вод гальванических производств / М.А. Марченко, В.А. Суворин // Научные, технологические и экономические аспекты использования отходов производства: науч.-практ. конф.: тезисы докл.- Яремче, 1998.-с. 41-42.

Здобувачем запропоновано технологію утилізації промивних вод гальванічних виробництв.

10. Ожередова М.А. Влияние добавок и природы осадителя на степень очистки никельсодержащих промывных вод / М.А. Ожередова, А.В. Суворин, В.А. Суворин // Современные проблемы химической технологии неорганических веществ: междунар. науч.-техн. конф.: тезисы докл., т.1.- Одесса, 2001.- с. 116-118.

Здобувачем оцінено вплив домішок, добавок и природы осаджувача на процес осадження іонів нікелю (II).

11. Ожередова М.А. Обезвреживание никельсодержащих промывных вод / М.А. Ожередова, В.А. Суворин // Зб. наукових праць Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, ч. 1.- Луганськ, 2002.- с. 212.

Здобувачем проведено дослідження процесу знешкодження промивних вод електрохімічного нікелювання шляхом хімічного осадження іонів нікелю (II) твердою треною.

12. Ожередова М.А. Утилизация отходов гальванического производства и отработанных катализаторов / М.А. Ожередова, А.В. Суворин // Науковці – підприємствам і установам регіону: зб. наукових праць СХУ. – Луганськ, 2004. – с. 262.

Здобувачем запропоновано спосіб утилізації відходів гальванічних виробництв і відпрацьованих каталізаторів.

13. Ожередова М.А., Суворин А.В. Осаждение никеля из отработанных электролитов / М.А. Ожередова, А.В. Суворин // Хімія і сучасні технології: II Міжнародю наук.-техн. конф.: тезисы докл. - Дніпропетровськ, 2005. – с. 63.

Здобувачем проведено дослідження процесу хімічного осадження іонів нікелю (II) з відпрацьованих електролітів.

14. Ожередова М.А. Исследование кинетики химического осаждения катионов никеля (II) из промывных вод гальванических производств / М.А. Ожередова, А.В. Суворин // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: III Українська наук.-техн. конф. з технології неорганічних речовин з міжнародною участю: тези доп. – Дніпропетровськ, 2006. – с. 211-213.

Здобувачем проведені дослідження кінетики хімічного осадження іонів нікелю (II) з промивних вод гальванічних виробництв.

15. Ожередова М.А. Исследование кинетики осаждения катионов никеля (II) из низкоконцентрированных растворов / М.А. Ожередова, А.В. Суворин, А.Д. Доценко // Технологія – 2007: X Всеукраїнська науч.-прак. конф.: тези доп.- Северодонецьк: СТИ СНУ ім. В. Даля, 2007.- с. 51.

Здобувачем проведені дослідження кінетики осадження іонів нікелю (II) з відпрацьованих низькоконцентрованих розчинів.

16. Ожередова М.А. Исследование кинетики осаждения катионов никеля (II) из отработанных растворов / М.А. Ожередова, А.В. Суворин, А.Д. Доценко// Технологія – 2008: XI Всеукраїнська науч.-прак. конф.: тези доп.- Северодонецьк: ТІ СНУ ім. В. Даля, 2008.- с. 63.

Здобувачем проведені дослідження кінетики осадження іонів нікелю (II) з відпрацьованих розчинів та обробка експериментальних даних.

17. Ожередова М.А. Исследование кинетики осаждения ионов никеля (II) из отработанных растворов / М.А. Ожередова, В.В. Казаков, А.В. Суворин // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: IV Українська наук.-техн. конф. з технології неорганічних речовин з міжнародною участю: тези доп. – Дніпродзержинськ, 2008. – с. 293-294.

Здобувачем проведені дослідження кінетики осадження іонів нікелю (II) з відпрацьованих розчинів.

18. Ожередова М.А. Извлечение цветных металлов из отходов гальванических производств / В.А. Суворин, М.А. Ожередова, А.В. Суворин А.В.// Технологія – 2010: XIII Всеукраїнська науч.-прак. конф.: тези доп.- Северодонецьк: ТІ СНУ ім. В. Даля, 2010.- с. 75-77.

Здобувачем проведено фізико-хімічний аналіз осадів, одержаних при утилізації рідких нікельвмісних відходів.

АНОТАЦІЇ

Ожередова М.А. Одержання гідроксикарбонату нікелю з рідких нікельвмісних відходів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), Северодонецьк, 2011.

Дисертація присвячена розробці технології одержання гідроксикарбонату нікелю при утилізації нікельвмісних відпрацьованих розчинів.

У дисертації проведено дослідження хімічного осадження Ni^{2+} з відпрацьованих розчинів різної концентрації кристалічним карбонатом натрію і треною та насиченими при 20 °С водними розчинами цих речовин.

Визначено індукційні періоди хімічного осадження Ni^{2+} з відпрацьованих розчинів та коефіцієнти пересичення переходу системи з метастабільної області в лабільну.

Запропоновано математичний опис процесу хімічного осадження сполук нікелю, який враховує залежність ступеня пересичення розчинів і тривалість індукційного періоду від початкової концентрації Ni^{2+} , а також математичну залежність, що дозволяє розраховувати кількість води, яка повертається в цикл на промивку виробів.

Запропонована технологічна схема процесу одержання гідроксикарбонату нікелю при утилізації відпрацьованих нікельвмісних високо- і низькоконцентрованих розчинів.

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

Ожередова М.А. Получение гидроксикарбоната никеля из жидких никельсодержащих отходов. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ.- Технологический институт Восточноевропейского национального университета имени Владимира Даля (г. Северодонецк), Северодонецк, 2011.

Диссертация посвящена разработке технологии получения гидроксикарбоната никеля при утилизации никельсодержащих отработанных растворов.

Проведены исследования процесса химического осаждения Ni^{2+} из отработанных растворов разной концентрации. Обоснована возможность использования кристаллического карбоната натрия и трены, а также насыщенных при 20 °С водных растворов этих веществ в качестве осадителей для получения гидроксикарбоната никеля при локальной утилизации никельсодержащих отработанных растворов разной концентрации.

Проведен термодинамический анализ, который позволил определить достигаемые остаточные концентрации сульфата и хлорида никеля (II) при химическом осаждении основных солей никеля (II) из этих растворов кристаллическими карбонатом и гидрокарбонатом натрия, а также их насыщенными водными растворами.

Определены индукционные периоды химического осаждения Ni^{2+} из отработанных растворов. Расчетно-экспериментальным путем определены коэффициенты пересыщения соответствующие переходу системы из метастабильной области химического осаждения в лабільную.

Установлено, что наличие примесей, главным образом Fe^{3+} в отработанных низкоконцентрированных растворах, приводит к снижению

устойчивости пересыщенных растворов по сравнению с модельными растворами. Предложено математическое описание процессов химического осаждения Ni^{2+} из растворов, учитывающее зависимость степени пересыщения и продолжительности индукционного периода от начальной концентрации Ni^{2+} .

Определен физико-химический состав осадков полученных в результате реагентной утилизации никельсодержащих отработанных растворов и влияние времени созревания осадков под слоем маточного раствора на их состав.

На основании теоретических и экспериментальных исследований определены оптимальные режимы осаждения Ni^{2+} из отработанных растворов. Разработана математическая зависимость, позволяющая рассчитывать количество воды, возвращаемой в цикл на промывку изделий и количество добавочной воды. Определена кратность использования воды при реагентной утилизации сточных вод.

Предложена технологическая схема процесса получения гидроксикарбоната никеля при утилизации отработанных никельсодержащих высоко- и низкоконтрированных растворов.

Разработанная технология успешно прошла промышленные испытания на ООО «Укрвторсировина» (г. Луганск).

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

Ozheredova M.A. Obtaining nickel hydroxy-carbonat from liquid nickel waste. - Manuscript.

The thesis for a candidate's degree technical science by specialty 05.17.01 - technology of inorganic substances. - Technological institute of the East-Ukrainian national university named of Vladimir Dal (Severodonetsk), Severodonetsk, 2011.

Dissertation is devoted the development of the technology obtaining the nickel hydroxy-carbonat in the disposal of nickel-containing waste solutions.

Researches of the chemical besieging Ni^{2+} from exhaust solutions of different concentration the crystalline sodium carbonate and sodium bicarbonate, and also water solutions of these matters saturated at 20°C are shoun in dissertation.

The induction periods of the chemical besieging of ions of nickel (II) from exhaust solutions and coefficients of supersaturation are determined. The coefficients are corresponded to the transition of the system from the metastabilizing area of the chemical besieging in labiling.

The mathematical model of processes of the chemical besieging of connections of nickel from solution is proposed. It is required an initial concentration and duration of induction period and mathematical model allowing to expect amount of water, re-entry in a cycle on washing of wares and amount of additional water.

The scheme of process of obtaining nickel hydroxy-carbonat in the utilization of exhaust nickeliferous high- and low-concentrated solutions is offered.

The keywords: nickel hydroxy-carbonat, nickeliferous exhaust solutions, nickel, chemical besieging, technology.

Підписано до друку 21.02.2011. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов.-друк. арк. 0,9. Облік.-вид. арк. 1,1. Тираж 100 прим. Замовлення № 44/11

ТІ, 93400, Северодонецьк, просп. Радянський, 59а

Віддруковано у видавничому центрі Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)
93400, Северодонецьк, просп. Радянський, 59а