

до 40 %; произведен переход на использование низкопотенциальной энергии; исключено из технологии ожижения водорода дополнительное азотное охлаждение; проведено усовершенствование технологической схемы процесса ожижения.

Список литературы: 1. Кузьменко И.Ф Опыт создания крупномасштабного оборудования для получения, хранения и транспортирования жидкого водорода / [И.Ф. Кузьменко, И.М. Морковкин, Г.И. Сайдаль и др.] // Технические газы. – 2009. – № 2. – С. 31 – 37. 2. Соловей В.В. Перспективы применения металлгидридных термосорбционных компрессоров в теплоэнергетических установках / В.В. Соловей // Вопросы атомной науки и техники. – 1985. – Вып. 2. – С. 48 – 49. 3. Штильрайн Э.Э. Введение в водородную энергетику / Э. Э. Штильрайн, С. П. Малышенко, Г. Г. Кулешов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с. 4. Русанов А.В. Использование современных компьютерных технологий при проектировании проточной части водородной турбины для теплоутилизационных энергоустановок / А.В. Русанов, В.В. Соловей, В.Н. Голощанов // Авиационно-космическая техника и технология. – 2009. – № 8 (65). – С. 184 – 189.

Поступила в редколлегию 15.04.11

УДК 666.29.022:546.74

Г.О. ЮРЧЕНКО, аспирант, НТУ «ХП»,

А.М. БУТЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХП»

ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ НІКЕЛЬ (II) ГІДРОКСИДУ З АМОНІАЧНИХ РОЗЧИНІВ

Описана технологія отримання нікель (II) гідроксиду із вторинної сировини. Визначені основні кінетичні параметри процесу осадження нікель (II) гідроксиду з амоніачного розчину. Встановлена залежність швидкості реакції від температури й концентрації вихідних і кінцевих речовин. Розраховані термодинамічні показники вказаного процесу.

Описанная технология получения никель (II) гидроксида из вторичного сырья. Определены основные кинетические параметры процесса осаждения никель (II) гидроксида из амоніачного раствора. Установленная зависимость скорости реакции от температуры и концентрации исходных и конечных веществ. Рассчитанные термодинамические показатели указанного процесса.

Technology of receipt nickel (II) hydroxide from secondary raw material is described. The basic kinetic parameters of process of besieging are certain nickel (II) hydroxide from ammoniac solution. Dependence of speed of reaction is set on a temperature and concentration of initial and eventual substances. The thermodynamics indexes of the indicated process are expected.

Виробництво нікель (II) гідроксиду, що має широке застосування при виробництві джерел струму, наприклад, у складі активної маси позитивних електродів залізо-нікелевих акумуляторів, вимагає використання високо коштовної нікельвмісної сировини. Але наразі суспільство зіткнулося з проблемою, коли попит на таку сировину перевищує пропозиції. Її дефіцит на світовому ринку кольорових металів у січні-липні 2010 р. виріс до 51 тис. тон. За умов ресурсної залежності нашої Держави від зовнішніх джерел постачання сировини виникає необхідність у створенні технології сполук нікелю із вторинної сировини і повторному їх використанні у промисловості.

Джерелами утворення такого виду сировини є відходи виробництва каталізаторів, пігментів, кольорової металургії, виробництва спеціальних видів сталей. Однак, на теперішній час, одним з найоб'ємніших джерел нікельвмісної сировини стає накопичення позитивних електродів відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів, адже, ці електроди вміщують у своєму складі 47 – 52 % сполук ніколу, переважно у вигляді нікель (II) гідроксиду.

На даний момент часу, лише на території України зберігається тисячі тон таких відходів, а вони не ліпшим чином впливають на стан довкілля. Як результат утворення біодеградації, які доволі швидко взаємодіють з оболонкою відпрацьованих акумуляторів, а також між собою, утворюючи легкорозчинні токсичні сполуки нікелю, які доволі швидко пересуваються у ґрунтових водах [1]. З іншого боку це призводить до беззворотних втрат нікельвмісної сировини, природні запаси якої вже майже на межі вичерпання.

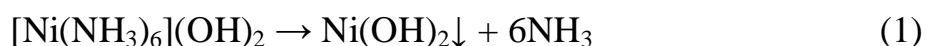
Дана проблема стосується технологічних, економічних й екологічних аспектів, і її вирішення має бути пов'язане з розробкою локальної комплексної, ретельної технології утилізації нікельвмісної вторинної сировини з отриманням рентабельних комерційних продуктів і в першу чергу нікель (II) гідроксиду. Сучасні методи переробки сировини такого типу поділяють на кислотне та амоніачне вилучення сполук ніколу у розчин, з подальшим їх осадженням різноманітними реагентами. Але за умов браку літературних даних щодо механізму та кінетичних параметрів осадження іонів нікелю (II), ретельно дослідити й удосконалити процес отримання $Ni(OH)_2$ практично не можливо. Одже розробка технології одержання нікель (II) гідроксиду з нікельвмісних розчинів є актуальною та важливою проблемою.

Таким чином, отримання нових даних щодо головних кінетичних параметрів хімічного осадження іонів нікелю (II) допоможе дібрати шляхи створення такої технології.

Дослідження проводили з активною масою позитивних електродів відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів основними компонентами якої є сполуки Ni (52 мас. %), Fe (2 мас. %), Co (0,8 мас. %). У основу розробленої авторами технології було положено амоніачне вилучення. Як відомо, ферум не взаємодіє з амоніачними розчинами, одже це дозволяє одразу від нього позбавитися. Незважаючи, що кобальт активно утворює амоніачний комплекс, у нашому випадку, за рахунок його маленької концентрації і досить великої різниці значень прибутку розчинності [2], у порівнянні з нікелем, він до розчину не переходить. Таким чином, отримуємо розчин, який містить виключно нікель.

Зразки активної маси у кількості 100 г. оброблювали концентрованим розчином амоніаку, об'єм якого становить 220 мл., значення рН середовища дорівнювало 13,1 й витримували на протязі 8 годин за температури 10 °С. Саме дотримуючись таких умов досягається максимальне вилучення сполук ніколу з активної маси.

Після, розчин, який містить комплексну сполуку ніколу відокремлюють від нерозчинної частини активної маси фільтруванням. Осадження нікель (II) гідроксиду здійснювали термічним руйнуванням амінокомплексу ніколу за різних температур, а саме 323 К й 353 К, відповідно рівнянню реакції (1):



Дані щодо залежності терміну повного осадження нікель (II) гідроксиду від температури наведені у рисунку.

Як видно з рисунку за умов підтримання температури 353 К час повного осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2$ складає 30 хв. у той час, як за температури 323 К – 60 хв., що вдвічі більше.

Для визначення порядку реакції утворення нікель (II) гідроксиду використовували аналітичний метод [3]. Отримані експериментальні дані підставляли до рівняннь константи швидкості різних цілочисленних порядків й порівнювали між собою отримані значення для кожного кінетичного рівняння.

Для реакції першого порядку:

$$k' = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\omega_0}{\omega} \quad (2)$$

Для реакції другого порядку:

$$\kappa'' = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{\omega} - \frac{1}{\omega_0} \right) \quad (3)$$

Для реакції третього порядку:

$$\kappa''' = \frac{1}{2\tau} \cdot \left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\omega_0^2} \right) \quad (4)$$

де ω_0 – вихідна масова доля амінокомплексу нікеля у розчині, %; ω – залишкова масова доля мінокомплексу нікеля у розчині, %; τ – час осадження, с.

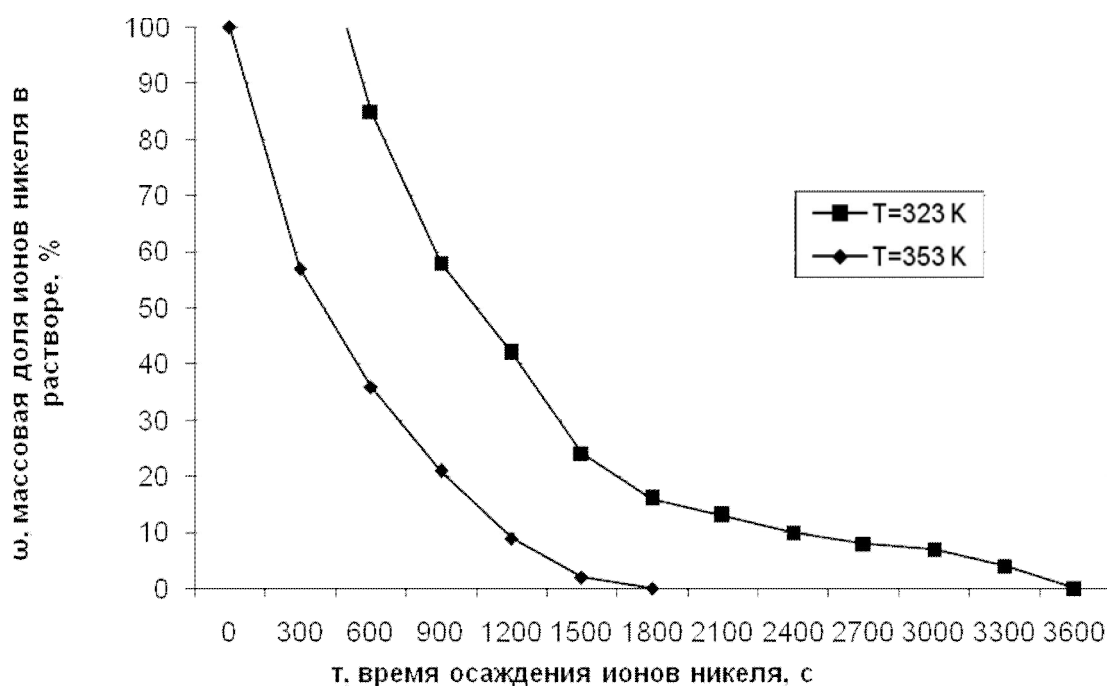


Рисунок – Залежність ступеня осадження іонів нікелю від часу

Розрахунки приводять до такого набору значень констант швидкості, зокрема за $T = 323 \text{ K}$: $k \cdot 10^3 = 1,141, 1,154, 1,117, 1,110, 1,132, 1,201, \text{ c}^{-1}$.

Останні коливаються відносно деякої середньої величини, яка дорівнює $1,126 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

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

Подібний висновок можна зробити і на основі обчислень значень констант швидкостей за температури 353 K.

З цих умов для реакції першого порядку вони приймали значення, які в середньому становили $2,163 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

На основі визначених констант швидкостей знаходили величину уявної енергії активації E_a . Для цього застосовували рівняння Арреніуса, відповідно до якого

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}, \quad (5)$$

де R – універсальна газова стала, $8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Розраховане значення енергії активації в середньому дорівнювало $19,44 \text{ кДж/моль}$. Одержане значення E_a є свідченням того, що процес утворення нікель (II) гідроксиду перебігає у дифузійній області.

Температурний коефіцієнт реакції γ обчислювали за допомогою емпіричного правила Вант-Гоффа, яке математично можна представити у вигляді:

$$\gamma^n = \frac{k_{353}}{k_{323}} \quad (6)$$

де n – порядок реакції.

Обчислення за наведеною формулою (6) вказують на значення γ , яке дорівнює $1,14$.

Величину температурного коефіцієнта реакції утворення нікель (II) гідроксиду розраховували і за допомогою одного із різновидів рівняння Арреніуса:

$$\gamma = e^{\frac{10E_a}{RT^2}}. \quad (7)$$

Для досліджуваних температур, з використанням отриманого раніше значення E_a , температурний коефіцієнт реакції осадження нікель (II) гідроксиду дорівнює $1,14$. Таке значення γ притаманне саме гетерогенним реакціям, внаслідок перебігу яких виділяється значна кількість тепла.

До основних термодинамічних параметрів, що характеризують ту чи іншу хімічну реакцію часто відносять ентальпію ΔH^\ddagger та ентропію активації ΔS^\ddagger [4].

Згідно теорії активованого комплексу (перехідного стану) впливає, що

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT. \quad (8)$$

За температури 353 К вона приймає значення 16,5 кДж/моль.

Ентропію активації визначали згідно рівняння:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \left(\frac{k N_A h}{RT} + \frac{E_a}{RT} \right), \quad (9)$$

де N_A – стала Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; h – стала Планка, $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $T = 353$ К.

Підстановка в рівняння (9) експериментальних даних вказує на значення ентропії активації, що становить – 114,22 Дж/(моль·К).

Отже, на основі результатів проведених експериментів щодо процесу осадження нікель (II) гідроксиду, в інтервалі температур 323–353 К, можна дійти таких висновків:

– реакція осадження нікель (II) гідроксиду за температур 323–353 К є реакцією першого порядку і перебігає у дифузійній області;

– її константа швидкості за температури 353 К дорівнює $2,163 \cdot 10^{-3}$, а уявна енергія активації 19,44 кДж/моль.

Список літератури: 1. Козуб С.Н. Гидрохимическая технология переработки вторичных источников питания как метод решения экологических проблем их использования / [С.Н. Козуб, П.А. Козуб, Г.И. Гринь, А.А. Лавренко] // Екологічні аспекти та ресурсозберігаючі технології. – 2009. – № 3. – С. 106 – 111. 2. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колосс, 2006. – 460 с. 3. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1988. – 480 с. 4. Рябец В.А. Термодинамические свойства веществ / В.А. Рябец, М.А. Остроумов, Т.В. Свен. – Л.: Химия, 1977. – 268 с.

Надійшла до редколегії 10.04.11