

УДК 666.29.022:546.74

ВПЛИВ УМОВ ОТРИМАННЯ НІКОЛ (II) ГІДРОКСИДУ НА ЙОГО ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Г.О. Юрченко

Аспірант

Кафедра загальної та неорганічної хімії*

Контактний тел.: (057) 755-75-85

E-mail: Annet_new@bk.ru

А.М. Бутенко

Кандидат технічних наук, професор

Кафедра загальної та неорганічної хімії*

Контактний тел.: (057) 707-61-20

E-mail: Butenko@kpi.kharkiv.ua

В.В. Резніченко

Викладач-стажист

Кафедри хімічної технології неорганічних речовин,
каталізу та екології*

Контактний тел.: (057) 707-61-20

E-mail: Reznichenko@kpi.kharkiv.ua

*Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут»
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

У статті наведені результати досліджень залежності фізико-хімічних властивостей одержуваного нікель (II) гідроксиду методом осадження від концентрації осаджувача. Експериментально встановлено залежність фракційного складу осаду $Ni(OH)_2$ від концентрації осаджувача

Ключові слова: нікель (II) гідроксиду, осадження, концентрація

В статье приведены результаты исследования зависимости физико-химических свойств получаемого никель (II) гидроксида методом осаждения от концентрации осадителя. Экспериментально установлена зависимость фракционного состава осадка $Ni(OH)_2$ от концентрации осадителя

Ключевые слова: никель (II) гидроксид, осаждение, концентрация

The results of investigation of the dependence of physical-chemical properties of derivable nickel (II) hydroxide by precipitation away from concentration of the precipitant are given. The dependence of the fractional composition of the precipitate $Ni(OH)_2$ on the concentration of precipitant is experimentally established

Key words: nickel (II) hydroxide, the precipitation, the concentration of

Вступ

В останні роки дослідники докладають все більших зусиль, заради досягнення максимально можливої ефективності й зменшення інтенсивності використання первісних джерел сировини, зокрема кольорових металів. Одночасно з цим, промисловість стає більш масштабно ніж раніше залежити від їх потреб. Саме тому, наразі, відбуваються певні зміни у регулюванні щодо використання хімічних реагентів, необхідних для одержання кольорових металів або їх сполук як з первинної, так і вторинної сировини. Слід додати, що при цьому все більшої актуальності набуває питання переробки саме вторинної сировини, з метою здобуття комерційних рентабельних продуктів.

Постановка задачі досліджень

Одним з найбільш цінних, але в той же час токсичних металів є нікель, який міститься у багатьох відходах різноманітних галузей промисловості. Ще

в більшій мірі це стосується і його сполук. Вказаний факт обумовлює необхідність створення простих і надійних способів вилучення сполук цього металу з вторинної сировини. Саме за рахунок створення таких технологій найбільш розвинуті країни досягають зниження витрат на сировину у виробництвах на 10-20 %. До найбільш затребуваних комерційних продуктів слід віднести нікель (II) гідроксид [1]. Мінерали складу $Ni(OH)_2$ у природі не зустрічаються. Гідроксид нікелю (II) отримують тільки осадженням з розчинів різних його солей. Його осадження відбувається через проміжну стадію утворення основних солей змінного складу. Цей склад залежить від природи вихідних солей нікелю і осаджувачей, співвідношення солі і осаджувача, концентрації, температури і порядку змішування вихідних розчинів, тривалості старіння осадів. Поєднання вищевказаних факторів і визначає спосіб отримання нікель (II) гідроксиду.

Метою даної роботи було встановлення впливу умов одержання нікель (II) гідроксиду на його основні фізико-хімічні властивості, шляхом взаємодії кон-

центрованого амоніачного розчину нікол (II) гексамін хлориду з натрій гідроксидом.

Експериментальна частина

Вихідною сировиною для отримання $\text{Ni}(\text{OH})_2$ була використана активна маса з позитивних електродів відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів основними компонентами якої є сполуки Ni (52 % мас.), Fe (2 % мас.), Co (0,8 мас.) та графіту. У основу даної технології було покладено амоніачне вилучення.

Перевід сполук ніколу у рідку фазу здійснювали дією буферної суміші $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ і NH_4Cl , узятих у мольному співвідношенні 1:2 відповідно. Значення рН суміші становило 8,2. Процес вилучення відбувався за кімнатної температури та тривав 6 годин.

У розчин NaOH вводили розчин, який містить амоніачну комплексну сполуку $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

Отримані експериментальні дані свідчать про те, що зниження концентрації натрій гідроксиду в суспензії нікол (II) гідроксиду погіршує ефективність подальшого відмивання $\text{Ni}(\text{OH})_2$ від супутніх іонів.

Для з'ясування впливу умов осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на його фізико-хімічні властивості були обрані три інтервали концентрації лугу: 0,003-0,05 моль/дм³, 0,06-0,08 моль/дм³, 0,09-0,12 моль/дм³. У кожному з інтервалів проводили по три осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2$. У таблицю зведені результати по відмиванню від супутніх іонів натрію в залежності від надлишку NaOH при осадженні зразків $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Розгляд представлених матеріалів дозволяє зробити висновок про те, що існуючий робочий діапазон надлишку NaOH 0,003-0,05 моль/дм³ при осадженні $\text{Ni}(\text{OH})_2$ не є оптимальним. Швидше за все, осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при такій концентрації розчину осаджувача, призводить до утворення дрібнодисперсного продукту і наявності в осаді іонів натрію.

Подальші дослідження фізико-хімічних властивостей $\text{Ni}(\text{OH})_2$ проводили на зразках № 1, № 2 і № 3, що отримані в інтервалах надлишку розчину їдкого натра всіх трьох діапазонів відповідно. Хімічний аналіз зразків показав, що вони мають практично однаковий склад як за вмістом Ni, так і по наявності домішок (таблиця).

Кількість і форма існування водив структурі $\text{Ni}(\text{OH})_2$ визначали за допомогою дериватографічного аналізу (Дериватограф системи «F. Paulik, J. Paulik, L. Erday») [2]. При запису температурної кривої вимірювалася температура досліджуваного зразка. Підігрів здійснювався лінійно, зі швидкістю 10 °С за хвилину. Еталоном слугував свіжопрожарений алюміній оксид. На рис. 1-3 наведені криві ДТА, ДТГ і ТГ в інтервалі температур 20-900 °С. На кривих ДТА і ДТГ вже за температури 60 °С у всіх зразків відзначається плавна зміна ходу,

яка відповідає початку видалення сорбованої води. Максимальна швидкість її видалення досягається за температури 80 °С для зразків № 1 та № 2 і 100 °С для зразка № 3. Втрата ваги для зразків № 1, № 2 і № 3 склала по 3% для перших двох, і 4% для останнього зразка відповідно. Перша стадія процесу термолізу закінчується при ~ 200 °С. Згідно з літературними даними, в цих умовах видаляється не тільки вода, адсорбована на поверхні частинок, але також деяка частка її, що знаходилася в міжшаровому просторі кристалітів $\text{Ni}(\text{OH})_2$ та утримувалася міцнішими зв'язками. Зміна характеру кривої ДТА показує, що за процесом першої стадії дегідратації починається перебудова ґратки $\text{Ni}(\text{OH})_2$, що протікає з видаленням надлишку енергії і супроводжується екзотермічним ефектом з максимумом при ~ 240 °С.

Таблиця

Кількісний склад отриманого осаду

Зразок	№	Показники					
		Ni, %	Cl/Ni, %	Волога, %	Na/Ni, %	Ba/Ni, %	Mg/Ni, %
I зразок 0,003-0,05 моль/дм ³ NaOH	1	59,3	0,2	1,4	0,02	0,003	0,001
	2	59,7	0,4	0,9	0,02	0,003	0,001
	3	60,1	0,3	0,6	0,04	0,005	0,002
	середнє	59,7	0,3	0,96	0,026	0,0033	0,0015
II зразок 0,06-0,08 моль/дм ³ NaOH	1	60,3	0,6	2,9	0,02	0,001	0,002
	2	60,4	0,4	1,7	0,03	0,001	0,004
	3	58,9	0,7	2,3	0,03	0,002	0,002
	середнє	59,87	0,56	2,3	0,026	0,0015	0,0026
III зразок 0,09-0,12 моль/дм ³ NaOH	1	59,9	0,2	1,9	0,04	0,002	0,003
	2	60,1	0,3	2,7	0,03	0,003	0,002
	3	60,7	0,2	3,1	0,05	0,004	0,004
	середнє	60,2	0,25	2,6	0,04	0,003	0,003

При подальшому нагріванні на кривій ДТА спостерігається ендотермічний ефект в інтервалі температур 250-380 °С з максимумом при 290 °С (у зразків № 1 і № 2) і 310 °С (зразок № 3) пов'язаний з дегідратацією молекул гідроксиду ніколу (II) по реакції:

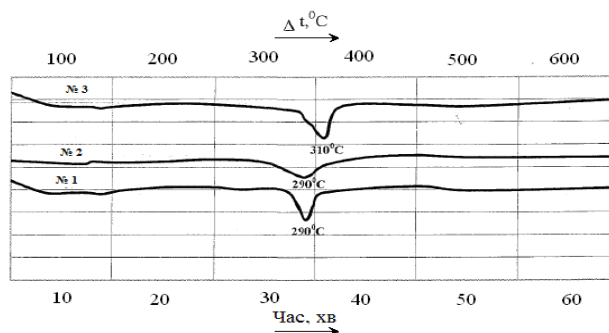


Рис. 1. ДТГ

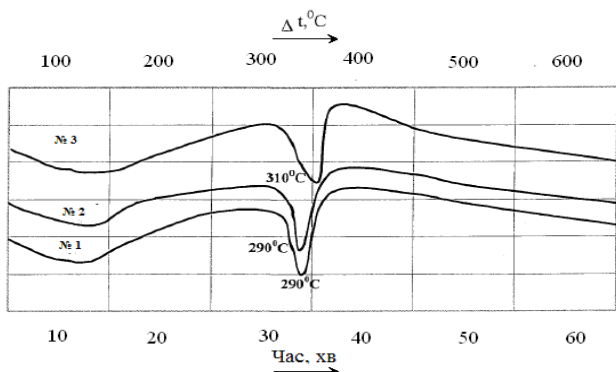


Рис. 2. ДТА

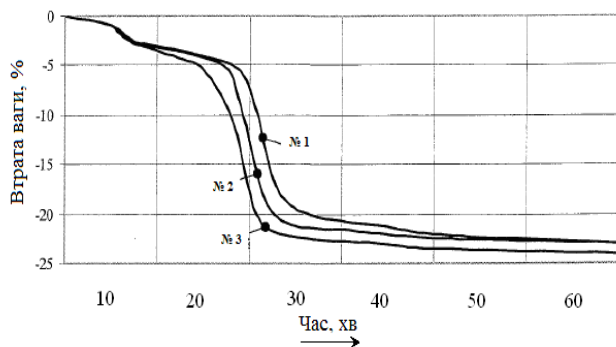


Рис. 3. ТГ

Процес дегідратації протікає зі значною швидкістю, при цьому у зразка № 1 видаляється 16% гідроксильної води (87% від стехіометричної кількості), а у зразках № 2 і № 3 по 17% (92% від стехіометричної кількості).

Звертає на себе увагу, що у зразка № 3 видалення гідроксильної води відбувається за більш високої температури, що можна пояснити більшою міцністю кристалічної ґратки і кращою окристалізованістю Ni(OH)₂. Одночасно з цим у зразка № 3 спостерігається несиметричність ендоефекта як на кривій ДТА, так і на кривій ДТГ. Це свідчить про наявність міжшарової води, яка видаляється за температури понад 220 °С і не виявилася в окремому ендоефекті з огляду на близькість її температури видалення до температури термічного руйнування Ni(OH)₂. На більш чутливій кривій ДТА це наочно фіксується.

Криві ТГ у всіх зразках носять ступінчастий характер, однак на них відсутні стабільні горизонтальні майданчики, що говорить про поступове видалення продуктів термолізу і перетворення Ni(OH)₂ в NiO. Загальна втрата ваги при термолізі для зразків № 1 і № 2 склала по 23% (104,5% від стехіометричної кількості). Для зразка № 3 загальна втрата ваги склала 24% (105,5% від стехіометричної кількості), причому, як це видно на термогравіметричній кривій (рис. 3), за рахунок незначно більшого вмісту міжшарової води. З урахуванням вмісту вологи в Ni(OH)₂ можна припустити, що кількість хімічно зв'язаної міжшарової води, іммобілізованої у процесі осадження Ni(OH)₂, становить для зразка № 1 – 2,2%, для зразка № 2 – 1,4% і для зразка № 3 – 2,6%.

За результатами седиментаційного аналізу [3] (рис.4-6) був оцінений фракційний склад досліджуваних зразків Ni(OH)₂. Наслідком проведення осадження в середовищі (концентрація NaOH 0,003-0,05 моль/дм³) з'явилася наявність у зразку № 1 істотної кількості дрібних часток з радіусом меншим, ніж 50 мкм (рис. 4).

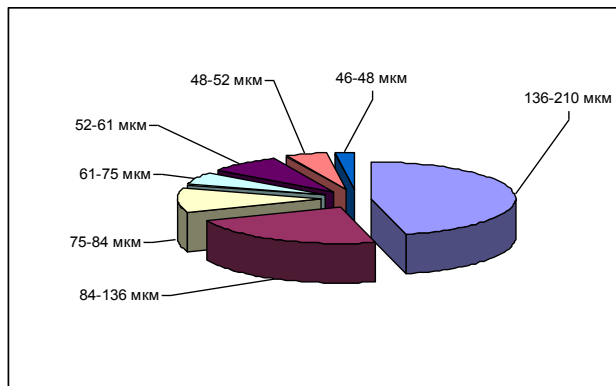


Рис. 4. Гістограма розподілу часток Ni(OH)₂ у зразку № 1

При збільшенні надлишку NaOH до концентрації 0,06-0,08 моль/дм³ (зразок № 2) спостерігалось ущільнення частинок Ni(OH)₂ з мінімальним радіусом до розмірів порядку 52 +56 мкм і скорочення їх кількості (рис. 5).

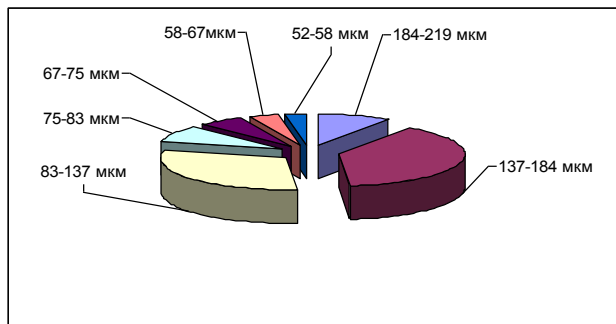


Рис. 5. Гістограма розподілу часток Ni(OH)₂ у зразку № 2

Підвищення надлишку NaOH до 0,09-0,12 моль/дм³ при осадженні Ni(OH)₂ сприяло подальшому ущільненню частинок продукту і утворення в цілому більш однорідного фракційного складу нікол (II) гідроксиду (рис. 6).

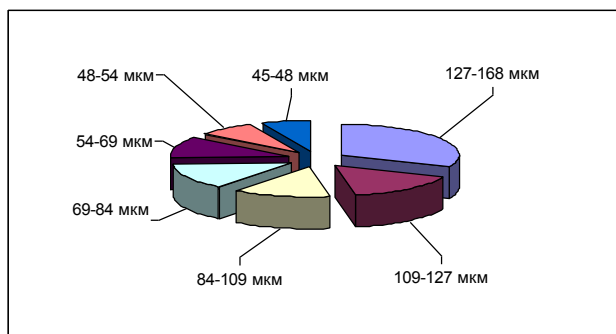


Рис.6. Гістограма розподілу часток Ni(OH)₂ у зразку № 3

Висновок

Узагальнюючи отримані результати фізико-хімічних досліджень, можна зробити наступні висновки:

1. Зі зростанням концентрації розчину осаджува-ча нікол (II) гідроксиду в досліджуваному діапазоні лужності відбувається утворення більш структурова-ного кристалічного продукту, якій має меншу питому поверхню, а отже більшу термічну стійкість.

2. Міжшарова вода, іммобілізована у процесі осад-ження нікол (II) гідроксиду і вода гідроксильних груп міцніше утримується у кристалічній ґратці зразка, який отримано при більш високому надлишку розчину NaOH.

3. Ni(OH)₂, що утворюється при осадженні розчи-ном натрій гідроксиду у досліджуваних умовах можна

класифікувати як β-Ni(OH)₂. Зафіксована присутність незначного вмісту міжшарової води не призвела до збільшення параметра кристалічної ґратки до розмірів, характерних для фази α-Ni(OH)₂.

Література

1. Чалый В.П. Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. - Киев: Наук, думка, 1972.- 158 с.;
2. Вольтский В.В. Механизация процесса изготовления активных масс положительных электродов / В. В. Вольтский и др. // Электрохимическая энергетика. 2006. - Т.6. - № 4. - С. 199-201.
3. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. / У. Харрисон.-М.: Мир, 1983.-332 с.

УДК 544.272

КОЕФІЦІЄНТИ В'ЯЗКОСТІ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ПРОСТИХ РІДИН ТА КОМПОНЕНТІВ РОЗЧИНІВ

О.Ю. Хавунко

Провідний інженер*

Контактний тел.: 067-273-92-42

E-mail: hav.ok@yandex.ru

Ю.Г. Медведєвських

Доктор хімічних наук, доцент

Головний науковий співробітник*

Контактний тел.: 063-216-99-63

*Відділення фізико-хімії горючих копалин

Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії

ім. Л.М. Литвиненка

НАН України

вул. Наукова, 3а, м. Львів, Україна, 79053

Встановлено, що коефіцієнт в'язкості чистої низькомолекулярної рідини підпорядковується співвідношенню $\eta=3RT\tau/V$, а для компонента розчину справедливим є $\eta_i=3RT\tau_i/V_i$. Описано вираз в'язкості розчину

Ключові слова: хімічний потенціал, в'язкість чистих рідин, характеристичний час в'язкої течії

Установлено, что коэффициент вязкости чистой низкомолекулярной жидкости подчиняется соотношению $\eta=3RT\tau/V$, а для компонента раствора справедливо $\eta_i=3RT\tau_i/V_i$. Описано выражение вязкости раствора

Ключевые слова: химический потенциал, вязкость чистых жидкостей, характеристическое время вязкого течения

It was determined, that the viscosity coefficient of pure liquid is ordered to the relation $\eta=3RT\tau/V$, and for the component of the solution the following ratio $\eta_i=3RT\tau_i/V_i$ is valid. The viscosity of the solution is determined by the equation

Key words: chemical potential, the viscosity of pure liquids, the characteristic time of viscous flow

1. Вступ

Температурна залежність коефіцієнта в'язкості про-стих рідин добре описується емпіричним рівнянням Арреніуса

$$\eta = A \exp\{E/RT\} \quad (1)$$

в якому E – енергія активації в'язкої течії. Проте теоретич-на інтерпретація передекспоненціального множника A нашо-вхується на значні труднощі, неподолані до тепер.