

УДК 666.29.022:546.74

**В. О. ЛОБОЙКО**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»;  
**А. М. БУТЕНКО**, д-р техн. наук, проф. НТУ «ХПІ»;  
**Г. О. ЮРЧЕНКО**, аспірант, НТУ «ХПІ»

### **ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ТЕРМОХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ СПОЛУК НІКОЛУ (II)**

Проведено дослідження кінетики процесу термохімічного відновлення нікол (II) гідроксиду твердим комплексним відновлювачем.

**Ключові слова:** нікель, порошок, кінетика, гексаметилентетрамін.

#### **Вступ**

Порошки на основі нікелю знаходять застосування у виробництві магнітів, акумуляторів, фільтруючих елементів, електроконтактів, спеціальних покриттів, барвників, каталізаторів, зварювальних електродів, композиційних клеїв, феритів, в порошкової металургії в якості складової важких і твердих сплавів, при відновленні вузлів агрегатів піддаються зносу. Нікелевий порошок використовується в полярно різних сферах промисловості: починаючи від виготовлення електродів нікелевих батарей і завершуючи виготовленням барвників та імітацією виробів зі срібла. І дійсно, порошки для напилення на основі нікелю дуже правдоподібно імітують ефект срібного покриття. В залежності від цілей застосування, порошковий нікель має розмір часток від 0,1 мкм до 0,5 мм. Застосування в металургії порошоків більш економічним, ніж робота з цільними металами.

В промисловості методи одержання металевих порошоків ділять на електролітичні і хімічні. Процес хімічного відновлення сполук нікелю (II) різними реагентами досить ретельно досліджений багатьма вченими. Як відновлювача використовують як газоподібні, так і тверді речовини. Найбільш поширеними газоподібними відновниками є водень [1-3] і моно оксид вуглецю [4]. З твердих - вуглець [5, 6]. Але спектр останніх відновників дуже широкий. Ними можуть служити деякі органічні сполуки, що містять одночасно два відновлюючі елемента (вуглець і водень). Такі відновлювачі називають «комплексними» і використовують при відновленні порошоків оксидів металів в режимі твердофазного горіння [7], в основі якого полягає метод само розповсюдженого високотемпературного синтезу [8].

У даній роботі, запропоновано технологічна стадія відновлення гідроксиду ніколу (II) до металу за допомогою гексаметилентетраміну в низькому вакуумі (340 мм.рт.ст.) і температурному інтервалі 582-673 К. Вакуум в реакторі забезпечувався лабораторним вакуумним насосом 2НВР-ОДР.

Розрахунок термодинамічних характеристик даної стадії технології показує термодинамічну можливість такого варіанту відновлення  $Ni(OH)_2$  до  $Ni^0$  (рис. 1), а експериментальні

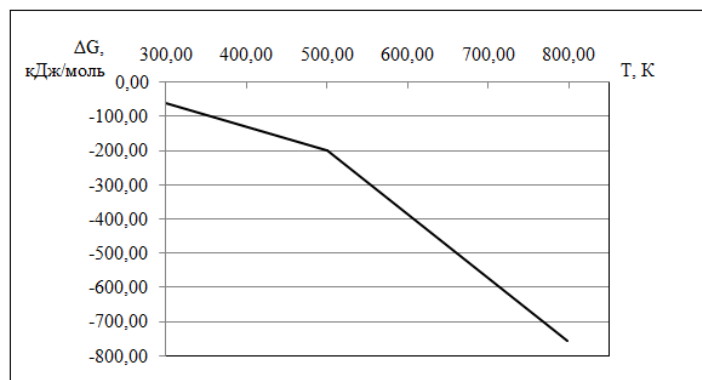
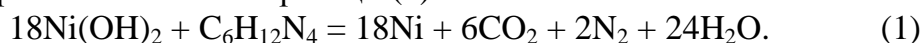


Рис. 1 – Залежність енергії Гіббса  $\Delta G$  від температури  $T$  для реакції відновлення гідроксиду ніколу (II) гексаметилентетраміном (1)

дослідження підтвердили протікання хімічної реакції (1).



### Мета роботи

Метою даної роботи було встановлення кінетичних характеристик процесу відновлення нікол (II) гідроксиду, отриманого за технологією переробки вторинної ніколвмісної сировини, гексаметилентетраміном.

### Методика експериментів

З [9] відомо, що визначення кінетичних параметрів процесу можна здійснювати як у формі ізотермічних, так і у формі неізотермічних експериментів. У рамках даної технології найбільш розповсюдженим є ізотермічний метод. В виду певних особливостей вказаного процесу, здійсненого запропонованим способом, для визначення ступеня відновлення  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  був використаний метод лазерної маспектрометрії за допомогою енергомасаналізатора ЕМАЛ-2.

### Обговорювання результатів

Для встановлення кінетичних параметрів вказаного процесу, а саме: констант швидкості ( $k$ ), предекспоненційних множників ( $k_0$ ) та енергії активації ( $E$ ), були проведені дослідження по відновленню  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  за різного часу обробки та температур, інтервал яких обирали згідно отриманих результатів дериватографічного аналізу, з яких стало відомим, що процес відновлення починається за  $T = 543 \text{ K}$  та набуває найбільшої інтенсивності за  $t = 583 \text{ K}$ . Отримані, таким чином, результати наведені на рис. 2.

З рис. 2 видно, що найбільший ступінь відновлення досягається при обробці не менш 30 хв. Слід відмітити, що досягти практично 100 %-й ступінь відновлення вдається лише за  $t = 573\text{-}583 \text{ K}$ . Найвище значення даного показника за температури 543 та 563 К склало ~ 80 та 96 % відповідно. Таку малу ступінь відновлення за  $T = 543 \text{ K}$  можна пояснити тим, що за цієї температури відновлювач тільки локально починає розкладатися на газові продукти, які і є відновлювачами. Отже підвищення температури позитивно впливає на відновлення  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  при використанні уротропіну як відновника.

Як відомо даний процес (реакція 1) відноситься до так званих топохімічних, тому розрахунок константи швидкості слід проводити за рівнянням першого порядку [9]:

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

де  $k$  – константа швидкості,  $\text{с}^{-1}$ ;

$\tau$  – час,  $\text{с}^{-1}$ ;

$\omega_0$  – початкова масова частка  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , %;

$\omega$  – поточна масова частка металевого  $\text{Ni}$ , %;

Отримані дані були використані для графічного визначення енергії активації даного процесу, згідно якого була побудована залежність  $\ln k$  від  $1/T$  (рис. 3).

Згідно даному методу  $E$  вираховується за рівнянням (3):

$$E = R \cdot \text{tg} \beta, \quad (3)$$

де  $R$  – універсальна газова стала, Дж/(моль · К);

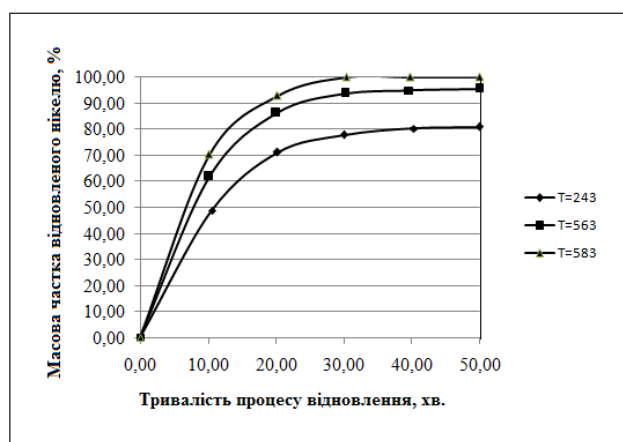


Рис. 2 – Залежність ступеня відновлення  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  від температури

$\beta$  – кут нахилу експериментальної прямої до вісі  $1/T$ .

Таким чином, було отримано значення енергії активації, яке склало  $\approx 30$  кДж/моль. Це значення відповідає умовам першого порядку реакції та вказує на дифузійну область перебігу даного процесу.

Продовження отриманої графічної залежності (рис. 3) до перетину з оссю у при  $1/T = 0$  дало можливість графічно визначити предекспонійний множник. В даному випадку воно склало  $k_0 = 1,701 \text{ с}^{-1}$ .

### Висновки

Наявність кутової точки на графіку функції  $\Delta G = f(T)$  (рис. 1) відповідає тій температурі (при атмосферному тиску), при якій реакція відновлення  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  гексаметилентетраміном в результаті сублімації останнього переходить з твердої фази в газову. Встановлені кінетичні параметри даного процесу:  $E_{\text{акт}} = 30$  кДж/моль,  $k$  за температури 583 К дорівнює  $k = 0,002762 \text{ с}^{-1}$ , а предекспоненційний множник  $k_0 = 1,701 \text{ с}^{-1}$ . Даний процес має перший порядок та перебігає у дифузійній області.

**Список літератури:** 1. Булгаков Н. Н. О природе каталитического действия продукта при восстановлении окислов металлов / Булгаков Н. Н., Болдырев В. В. // Кинетика и катализ, 1973. – Т.14. – № 6. С 1402-1405. 2. Байбов В. В. Закономерности восстановления никеля водородом / В. В. Байбов, М. Г. Крашенинников, С. И. Филиппов // Известия ВУЗов. Черная металлургия, 1964. № 1. С. 13-19. 3. Катаяма Хидэси Восстановление окислов никеля в жидком шлаке с помощью водорода / Катаяма Хидэси, Тагути Сэйси, Цутія Нобуи, Окабэ Кедзи // Tetsu to hagane, J. Iron and Steel Inst. Jap., 1978. V. 64. № 11. P. 12. 4. Байков А. А. Восстановление окислов твердым углеродом / Байков А.А., Тумарев А. С. // Известия АН СССР. ОТН, 1967. № 1. С. 25-45. 5. Герасимов Я. И. Химическая термодинамика в цветной металлургии / Я.И. Герасимов, А.Н. Крестовников, А.С. Шахов. – М.: Металлургиздат, 1961. Т 2. 6. Ванюков А. В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А.В. Ванюков, Н.И. Уткин. – Челябинск: Металлургия, 1988.–432 с. 7. Merzhanov A.G. // Ceram. Intern. 1995. V. 21. P. 371/ 8. Куликов И. С. Термодинамика оксидов: справ. изд. / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1986. – 137 с. 9. Продан Е. А. Неорганическая топочимия / Е. А. Продан. – Минск : Наука и техника, 1986. – 134 с.

Надійшла до редколегії 20.11.2012

УДК 666.29.022:546.74

**Визначення кінетичних параметрів процесу термохімічного відновлення сполук нікелю (II) / В. О. Лобойко А. М. Бутенко, Г. О. Юрченко // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2012. – № 66 (972). – С. 91-93. – Бібліогр.: 9 назв.**

Проведені дослідження кінетики процесу термохімічного відновлення нікелю (II) гідроксида твердим комплексним відновителем.

**Ключевые слова:** нікель, порошок, кінетика, гексаметилентетрамін.

The investigations of the kinetics of thermochemical reduction nickel (II) hydroxide complex solid reductant.

**Keywords:** nickel, a powder, kinetics, Methenamine (INN).

УДК 541.127: 542.943

**А. Г. ГАЛСТЯН**, канд. хім. наук, доц., декан, Східноукраїнський національний університет ім. В.Дала Інститут хімічних технологій, Рубіжне

## КІНЕТИКА ТА ПРОДУКТИ ОКИСНЕННЯ 3-АМІНОТОЛУЕНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Вивчено рідиннофазне окиснення 3-амінотолуену озоном в оцтовому ангідриді в присутності

© А. Г. ГАЛСТЯН, 2012

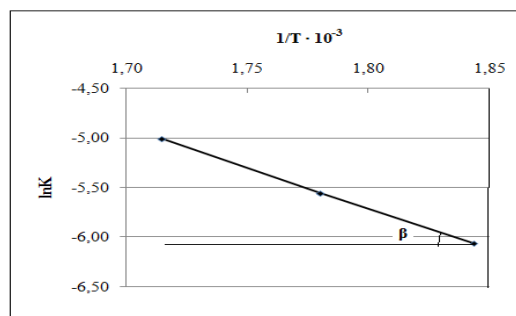


Рис. 3 – Залежність  $\ln k$  від  $1/T$