

та тонкомеленого СаО. Реакційна суміш моделювалась у пропорції 3 : 1 = 30 г підстилкової суміші: 10 г сорбенту. Колби із модельними сумішами витримували протягом 1 год. Характеристику досліджуваних сумішей наведено в таблиці.

На основі результатів досліджень розраховували сумарний вміст аміаку в аміачно-повітряній суміші, який сорбент не поглинув. Результати показано на рис. 3 та 4.

Підсумовуючи результати досліджень, можна зробити висновки про те, що вміст аміаку над модельними сумішами є найнижчим за умови використання клиноптилоліту. Дещо меншу сорбційну здатність стосовно аміаку проявили суміші, які містять палигорський та глауконіт.

1. Aneja V.P., Battye W., Roelle P.A. Evaluation and improvement of ammonia emissions inventories // *Atmos. Environ.* – 2003. – 37. – №27. – P. 3873–3883. 2. McCrory D.F., Hobbs P.J. Additives to Reduce Ammonia and Odor Emission from Livestock Wasters: A Review.// *J. Environ. Qua.* – 2001. – 30. – P. 345–355. 3. Sculdark J.R., Ullman W.J., Roadman M.J., Meisinger J.J. Validation of Ogawa passive samplers for determination of gaseous ammonia concentrations in agricultural settings // *Atmos. Environ.* – 2003. – 37. – №17. – P. 2317–2325. 4. Доскач Т.М., Мальований М.С., Одноріг З.С., Мараховська А.О. Застосування природних дисперсних сорбентів для очищення газових викидів тваринницьких ферм // *Вісник НУ «ЛП»*. – 2010. – № 667. – С. 277–280.

УДК 669.243.82(088.8)

Т.В. Перекупко, О.Б. Горностай*

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин,

* Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

НОВА ЕКОЛОГІЧНО ЗАВЕРШЕНА ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ВТОРИННИХ РОЗЧИНІВ НІКОЛУ(II) СУЛЬФАТУ КОНТАКТНИМ ОСАДЖЕННЯМ МАГНІЄМ

Ї Перекупко Т.В., Горностай О.Б., 2011

Запропоновано внаслідок виконання комплексу експериментальних досліджень нову технологію перероблення вторинних розчинів ніколу(II) сульфату із застосуванням контактного осадження на магнієвій стружці. Розроблена технологія є простою та екологічно завершеною, дає змогу одночасно отримати три кондиційні продукти (нікелевий порошок, магнію оксид і сіль Туттона), передбачає використання стандартного обладнання, замкнених циклів технологічних розчинів (води, аміачної води та водного розчину ізопропілового спирту) і теплових потоків.

Ключові слова: контактне осадження, магнієва стружка, нікелевий порошок.

This article presents the proposed new processing technology of secondary solutions nickel (II) sulfate on base the using of contact precipitation on magnesium shavings as result of experimental studies. The technology is simple and environmentally completed, it enables to obtain three certified products (nickel powder, magnesium oxide and salt Tuttona), involves the use of standard equipment, closed cycles of technological solutions (water, ammonia water and aqueous solution of isopropyl alcohol) and heat flows.

Key words: contact precipotoin, magnesium shovngs, nickel powder.

Економічним та ефективним способом одержання металів з їх вторинних розчинів є контактне осадження (цементация), яке ґрунтується на відновленні металу активним металом-цементатором.

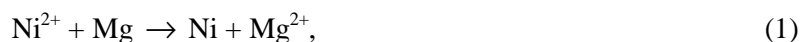
Цементация порівняно з іншими технологічними процесами одержання металів має низку переваг, з яких найважливішими є низькі енергетичні витрати, висока швидкість процесу і вихід продукту, простота апаратурного оформлення процесу, можливість одержання металу у вигляді дрібнодисперсного порошку. Унаслідок розчинення вторинної твердої нікельвмісної сировини в сульфатній кислоті утворюються розчини ніколу(II) сульфату, з яких доцільно вилучити нікель способом контактного осадження. Як метал-цементатор у наших дослідженнях використано магнієву стружку, яка є відходом виробництва виробів з металічного магнію, тому значно дешевша від них, або магнієвого скрапу. Після відділення одержаного нікелевого порошку залишаються маточні розчини, перероблення яких з одержанням супутніх продуктів (магнію оксиду і солі Туттона) дає змогу істотно знизити собівартість цільового продукту і виконати завдання охорони довкілля.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У наших попередніх публікаціях наведено результати досліджень, на підставі яких визначили оптимальні параметри окремих стадій технологічного процесу перероблення вторинних розчинів ніколу(II) сульфату з виділенням у тверду фазу порошкового нікелю і магнію гідроксиду за допомогою магнієвої стружки [1–2]. Показано, що одержаний порошок нікелю повністю відповідає вимогам ГОСТ 9722-97 до марки ПНЭ-2, а магнію оксид, одержаний після промивання і прожарювання осаду магнію гідроксиду, містить не менше 97,6 % MgO і не більше 0,26 % SO₃, відповідає вимогам ГОСТ 1216-87 «Магнезит каустический» і може використовуватись у виробництві будівельних матеріалів, вогнетривів та штучних каменів підвищеної міцності [3]. З маточного розчину додаванням водного розчину ізопропілового спирту (86...88 мас. % C₃H₈OH і 12...14 мас. % H₂O) в тверду фазу виділили кристалогідрат подвійної солі NiSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O (сіль Туттона) [4]. Одержаний після сушіння солі продукт містить 49,0–49,6 % (NH₄)₂SO₄ і 44,5–45,0 % MgSO₄ і може використовуватись як азотно-магнієве добриво або фунгіцид.

Постановка проблеми. Розроблення нової ефективної технології перероблення вторинних розчинів ніколу(II) сульфату малахіту є своєчасним й актуальним завданням, виконання якого дасть можливість забезпечити гостро необхідними для промисловості і сільського господарства України цінними продуктами – порошком нікелю, магнію оксидом і азотно-магнієвим добривом.

Мета роботи – розробити технологічний процес перероблення вторинних розчинів ніколу(II) сульфату контактним осадженням магнієм у порошок нікелю, магнію оксид і сіль Туттона.

Методика виконання досліджень. Дослідження процесу контактного осадження нікелю виконували на лабораторній установці, що складалася із термостатованого скляного реактора, устаткованого чотирилопатевою фаолітовою мішалкою з регульованою кількістю обертів. Діаметр мішалки становить 0,625 від діаметра реактора. У реактор заливали певний об'єм розчину 0,125...0,5 М ніколу(II) сульфату, який містив 0,11...0,25 М додатка амонію сульфату. Для унеможливлення небажаного виділення у тверду фазу ніколу(II) гідроксиду процес здійснювали з дуже лужного середовища, створеного додаванням 25 %-го водного розчину аміаку. При цьому іони Ni²⁺ у початковому розчині зв'язувались у вигляді комплексу [Ni(NH₃)₆]²⁺. Магній використовували у вигляді механічно подрібненої магнієвої стружки. Стехіометричну норму стружки розраховували за рівнянням



і для підвищення ступеня вилучення нікелю використовували певний її надлишок.

Одночасно з виділенням нікелевого порошку в процесі утворювався побічний продукт – магнію гідроксид за реакцією



Вміст Ni²⁺ у розчині визначали відомим фотометричним методом з диметилглюксимом [5] за допомогою фотоколориметра КФК-3 з використанням довжини хвилі 445 нм і кювет з товщиною

шару 30 мм. Вміст іонів Mg^{2+} в розчині визначали гравіметричним методом у вигляді магніюамонію фосфату $MgNH_4PO_4 \cdot 2H_2O$ у цитратному середовищі [6].

Вивчали можливість відмивання осаду магнію гідроксиду від захопленого маточного розчину методом багатостадійної репульпації у 2 %-му водному розчині аміаку за масового співвідношення між вологим осадом і промивною водою 1:2...1:3. Відмитий вологий осад магнію гідроксиду прожарювали у муфельній печі за температур 773 та 1273 К.

Після закінчення контактного осадження більшу частину утвореного нікелевого порошку за допомогою магніту відділяли від розчину, непрореагованої магнієвої стружки та осаду магнію гідроксиду. Непрореаговану магнієву стружку від суспензії магнію гідроксиду відділяли на фільтрі з сіткою, кілька разів промивали її дистильованою водою, а потім ізопропіловим спиртом для видалення води з її поверхні, чим запобігали реакції гідролізу, і висушували в сушильній шафі за $(50 \pm 0,2) ^\circ C$. Від висушеної магнієвої стружки легко відділяли решту нікелевого порошку, що міцно тримався на її поверхні, який просіювали через сито з розміром отворів 1 мм.

Відділений нікелевий порошок був забруднений домішками магнію гідроксиду і дрібними частинками непрореагованої магнієвої стружки, тому його ретельно промивали 10 %-ю ацетатною кислотою. Після розчинення домішок чистий порошок чотири–п'ять разів промивали невеликою кількістю дистильованої води, а потім ізопропіловим спиртом, і висушували в сушильній шафі за температури $(50 \pm 0,2) ^\circ C$.

Маточні розчини після відділення нікелевого порошку, непрореагованої магнієвої стружки й осаду магнію гідроксиду і відгонки з них вільного аміаку використовували для виділення супутнього продукту – солі Туттона $NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. До маточного розчину, який містив (мас. %): $MgSO_4$ 59,76; $(NH_4)_2SO_4$ 66,0; $NiSO_4$ 0,3; H_2O 964,0, додавали водний розчин ізопропілового спирту (86...88 мас. % C_3H_7OH і 12...14 мас. % H_2O) у масовому відношенні 1:0,5...1:2,5. Після змішування розчинів унаслідок висолувальної дії спирту в тверду фазу протягом 30 хв виділявся осад, який відфільтровували на лабораторному вакуум-фільтрі через лійку Бюхнера і фільтрувальний папір “червона стрічка”. В одержаних осадах і маточних розчинах визначали вміст Ni^{2+} і Mg^{2+} вищезазначеними методами, а NH_4^+ – формальдегідним методом [7].

Відпрацьований розчин подавали на відгонку з нього парів ізопропілового спирту і води. Відгонку здійснювали за атмосферного тиску на стандартній лабораторній перегонній установці. У процесі відгонки контролювали об'єм відігнаної легкокиплячої фази (конденсату), температуру парів і температуру кипіння розчину. Ступінь випарювання, який дорівнював відношенню маси одержаного конденсату до маси початкового розчину у відсотках, контролювали за об'ємом конденсату, що збирався у градуйованому збірнику. Вимірювали також густину відігнаного конденсату і визначали його лужність (вміст NH_4OH) титруванням розчином хлоридної кислоти у присутності індикатора метилоранжу.

Сушіння одержаної солі Туттона до сталої маси здійснювали у сушильній шафі за температури $(110 \pm 0,2) ^\circ C$, оскільки за вищих температур відбувалося плавлення солі.

Результати досліджень та їх обговорення. Аналіз та узагальнення результатів досліджень показали, що технологічна схема перероблення вторинних розчинів ніколу(II) сульфату повинна складатися з таких стадій:

- 1) змішування початкового розчину, що містить амонію і ніколу(II) сульфати, з аміачною водою;
- 2) контактне осадження порошку нікелю на магнієвій стружці;
- 3) відділення непрореагованої магнієвої стружки, її зневоднення ізопропіловим спиртом, сушіння, просіювання від порошку нікелю і повернення на стадію 2;
- 4) оброблення суспензії нікелевого порошку і магнію гідроксиду магнітним полем з відокремленням нікелевого порошку;
- 5) оброблення нікелевого порошку, відділеного на стадіях 3 і 4, водним розчином оцтової кислоти, промивання водою, стабілізація ізопропіловим спиртом і сушіння з одержанням товарного продукту;

- 6) фільтрування осаду магнію гідроксиду та його чотиристадійне протитечійне промивання 2 %-ю аміачною водою;
- 7) сушіння і прожарювання промитого осаду з одержанням товарного магнію оксиду;
- 8) відгонка з маточного розчину суміші парів аміаку і води, конденсація аміачної води з поверненням її на стадію 1;
- 9) випарювання розчину після відгонки аміаку з одержанням насиченого за магнію й амонію сульфатами розчину;
- 10) змішування випареного розчину з аміачною водою та висолювання з нього у тверду фазу солі Туттона дією водного розчину ізопропілового спирту, який містить 86...88 мас. % C_3H_7OH ;
- 11) фільтрування і сушіння осаду солі Туттона з одержанням продукту – азотно-магнієвого добрива (фунгіциду);
- 12) відгонка з відпрацьованого розчину парів ізопропілового спирту і води, їх конденсація і повернення на стадію 10.

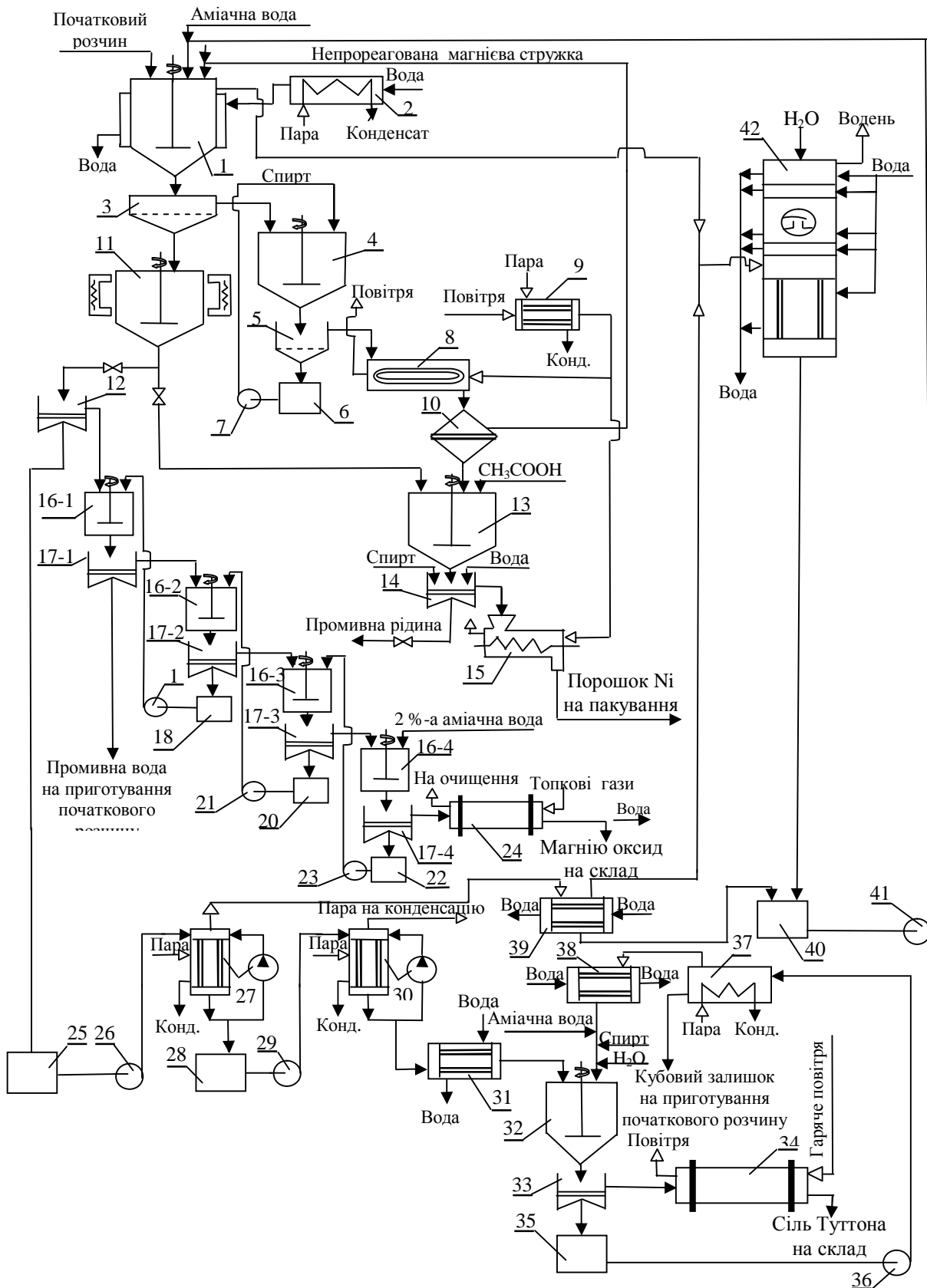
Розроблену технологічну схему перероблення вторинних розчинів ніколу(II) сульфату з одержанням порошку нікелю, магнію оксиду і солі Туттона зображено на рисунку.

Згідно із схемою початковий розчин, який містить 0,25 моль/дм³ ніколу(II) сульфату та амонію сульфату, подають у реактор 1, устаткований мішалкою та теплообмінною оболонкою. Для забезпечення необхідної температури 313 К в оболонку реактора 1 подають гарячу воду, яку нагрівають у підігрівачі 2. Мішалка реактора забезпечує інтенсивне перемішування реакційної маси, яке відповідає турбулентному режиму ($Re_{відц} 7520$). У реактор подають також 25 %-ну аміачну воду для зв'язування ніколу(II) сульфату в розчині у комплексну сполуку $[Ni(NH_3)_6]SO_4$, та магнієву стружку в кількості 900 % від стехіометричної норми за реакцією (1). Тривалість процесу становить 50...60 хв.

Утворена суспензія, яка містить порошок нікелю, осад магнію гідроксиду та непрореаговану магнієву стружку в маточному розчині, з реактора 1 подають для відділення магнієвої стружки на фільтр 3, в якому фільтрувальною перегородкою слугує металева сітка з діаметром отворів 1 мм. Відділена магнієва стружка надходить в ємкість з мішалкою 4, де її поверхню зневоднюють за допомогою ізопропілового спирту. Стружку відділяють від спирту на металевій сітці фільтра 5 і сушать у стрічковій сушарці 8 гарячим повітрям, яке підігрівачі 9 до температури 50 °С і подають протитечією до руху стрічки сушарки. Висушену магнієву стружку відділяють від порошку нікелю на грохоті 10 і повертають у реактор 1.

Суспензію після відділення магнієвої стружки подають в ємкість з мішалкою 11, корпус якої знаходиться в зоні дії електромагніту, що дає змогу намагнітити частинки нікелю, які прилипають до внутрішньої стінки ємкості на час дії електромагнітного поля. Суспензію магнію гідроксиду у маточному розчині подають далі на розділення на нутч-фільтр 12. Після припинення дії електромагніту нікелевий порошок вивантажують з ємкості 11 і разом з відсіяним порошком на грохоті 10 подають в ємкість з мішалкою 13, де обробляють 10 %-ю ацетатною кислотою для розчинення захоплених частинок магнію гідроксиду. Промитий порошок відфільтровують від промивного розчину на нутч-фільтрі 14 і кілька разів промивають водою та стабілізують від окиснення обробленням ізопропіловим спиртом. Оброблений порошок нікелю висушують у шнековій сушарці 15 гарячим повітрям, яке підігрівачі 9 до 323 К і подають протитечією до напряму руху шнека. Висушений порошок нікелю подають на склад.

Осад магнію гідроксиду має вологість 65...70 %, тому захоплює з собою значну кількість домішок ніколу(II), магнію та амонію сульфатів. Для їх відмивання осад подають на чотиристадійне репульпаційне протитечійне промивання, яке здійснюють послідовно в репульпаторах 16-1...16-4 з проміжним фільтруванням промитого осаду після кожної стадії репульпації на нутч-фільтрах 17-1...17-4. На останню стадію промивання подають 2 %-ну аміачну воду. Промивну воду після першої стадії промивання подають на стадію сульфатнокислотного розчинення нікелю з твердих нікельвмісних відходів. Промитий осад магнію гідроксиду надходить на прожарювання в обертову барабанну піч 24, куди протитечією подають гарячі топкові гази з температурою 1573 К. Прожарений магнію оксид після охолодження надходить на склад як готовий продукт.



Технологічна схема перероблення вторинних розчинів нікелу(II) сульфату: 1, 32 – реактори; 2, 9 – підігрівачі; 3, 5 – фільтри; 4, 13 – ємкості з мішалкою; 8 – стрічкова сушарка; 6, 22, 20, 18, 25, 40, 28, 35 – збірники; 7, 23, 21, 19, 26, 41, 29, 36 – насоси; 10 – грохот; 11 – ємкість з мішалкою та електромагнітом; 12, 14, 17-1...17-4, 33 – нутч-фільтри; 15 – шнекова сушарка; 16-1...16-4 – регульатори; 24 – барабанна піч; 27, 30 – випарні апарати; 31 – холодильник; 34 – барабанна сушарка; 37 – розгінний куб; 38, 39 – холодильники-конденсатори; 42 – абсорбційна колона

Маточний розчин після нутч-фільтра 12 стікає у збірник 25, звідки насосом 26 нагнітається на випаровування з нього аміаку у випарний апарат 27. Пари аміаку і води надходять в холодильник-конденсатор 39, де охолоджуються до 293...298 К, при цьому водяна пара конденсується і розчиняє більшу частину парів аміаку. Одержана аміачна вода з холодильника-конденсатора 39 стікає у збірник 40. Несконденсовані водяні пари разом з частиною газоподібного NH_3 подають на абсорбцію в абсорбційну колону 42. Сюди ж на санітарне очищення надходить також газова суміш аміаку, водяних парів та водню, яка виходить з реактора 1. Зверху колону 42 зрошують конденсатом водяної пари, теплоту абсорбції відводять охолоджувальною водою. Утворена в колоні і охолоджена до температури 293...298 К аміачна вода стікає у збірник 40, де змішується з аміачною водою, сконденсованою в холодильнику-конденсаторі 39, і насосом 41 повертається в реактор 1.

Розчин після випарного апарата першого ступеня 27 стікає у збірник 28 і насосом 29 подається на випаровування у випарний апарат другого ступеня 30. Випарений розчин, який містить 0,5 М MgSO_4 і 0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ з домішкою NiSO_4 , охолоджують у холодильнику 31 до 293...298 К і подають в реактор 32, де змішують з аміачною водою для досягнення значення $\text{pH} \geq 11$, щоб запобігти осадженню NiSO_4 в тверду фазу, та водним розчином ізопропілового спирту, який містить 86...88 мас. % $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Унаслідок висолювальної дії спирту у тверду фазу виділяється сіль Туттона. Суспензію розділяють на нутч-фільтри 33. Відфільтровану сіль висушують в обертовій барабанній сушарці 34 гарячим повітрям за температури 373...383 К і подають на склад.

Відфільтрований маточний розчин через збірник 35 насосом 36 подають у розгінний куб 37, де відганяють парову фазу ізопропілового спирту, води та аміаку. Парову суміш конденсують у холодильнику-конденсаторі 38 і повертають у реактор 32 для осадження солі Туттона. Кубовий залишок повертають на стадію сульфатнокислотного розчинення нікелю з твердих нікельвмісних відходів.

Висновки. Одержані результати досліджень дають змогу зробити такі висновки:

1. Запропонована і розроблена технологія перероблення вторинних розчинів ніколу(II) сульфату із застосуванням контактного осадження на магнієвій стружці є простою та екологічно завершеною, дає змогу одночасно отримати три кондиційні продукти (нікелевий порошок, магнію оксид і сіль Туттона), передбачає використання стандартного обладнання, замкнених циклів технологічних розчинів (води, аміачної води та водного розчину ізопропілового спирту) і теплових потоків.

2. Матеріально-енергетичні і техніко-економічні розрахунки розробленої нової технології, які ми виконали, підтвердили низьку собівартість основного продукту, прибутковість й економічність доцільність промислової реалізації розробленої технології. Очікуваний прибуток від реалізації 1 кг нікелевого порошку становить 67,92 грн.

1. Перекупко Т.В., Горностаї О.Б. Перероблення розчинів ніколу(II) сульфату з одержанням нікелевого порошку і магнію оксиду / тези доповідей Міжн. наук.-техн. конф. «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій». – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – С.328–330. 2. Перекупко Т.В., Горностаї О.Б. Одержання кондиційного магнію оксиду в процесі контактного осадження нікелю з розчинів ніколу(II) сульфату магнієм // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2010. – №667. – С.21–23. 3. Порошки магнетитовые каустические. Технические условия. ГОСТ 1216-87. – [Введен в действие 01.07.1988]. – [Переизд. с изм. 19.042010]. – 10 с. 4. Перекупко Т.В., Поліщук І.В., Горностаї О.Б. Виділення солі Туттона з відпрацьованих розчинів виробництва нікелевого порошку // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2006. – №553. – С.25–27. 5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с. 6. Тихонов В.Н. Аналитическая химия магния. – М.: Наука, 1973. – 254 с. 7. Шарло Г. Методы аналитической химии: в 2-х ч. / пер. с франц. – М.: Химия, 1969. – Ч.2: Количественный анализ неорганических соединений. – С. 863–864.