

На правах рукописи



ВОЛКОВА Евгения Николаевна

**КОМПЛЕКСНАЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА
АКТИВНОЙ МАССЫ ОКСИДНО-НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ
ОТРАБОТАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

05.16.02 - Metallurgy of black, colored and rare metals

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт - Петербург – 2012

Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт - Петербургский государственный политехнический университет

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Демидов Александр Иванович

Официальные оппоненты: Цымбулов Леонид Борисович доктор технических наук, профессор, ООО «Институт Гипроникель», главный научный сотрудник.

Андреев Юрий Владимирович кандидат технических наук, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, доцент.

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр РАН, г. Апатиты, Мурманская Область.

Защита состоится « ___ » мая 2012 г. в 16 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 в Федеральном Государственном Бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный политехнический университет по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, химический корпус, ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Автореферат разослан « ___ » апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.229.03
доктор технических наук, профессор



Кондратьев Сергей Юрьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время в связи с истощением природных ресурсов на рынке производства и потребления цветных металлов все большая доля в сырьевой базе отдается вторичному сырью.

Повышенного внимания требует переработка и вторичное использование опасных для человека и окружающей среды тяжелых металлов и их соединений. В этом аспекте переработка техногенных отходов предприятий практически всех отраслей промышленности, в том числе и химической, имеет особую значимость. Отработанные щелочные аккумуляторы, основными компонентами которых являются весьма ценные, но токсичные соединения никеля, кадмия и меди в полной мере относятся к таким видам техногенных отходов.

Как правило, переработке подлежат материалы, состоящие из комплекса химических соединений, не встречающихся совместно в естественной природной среде, что требует разработки и освоения новых технологий.

Однако использование отработанных щелочных аккумуляторов в качестве вторсырья для металлургии имеет ряд проблем, прежде всего экологических. В настоящее время компании, которые занимаются сбором отработанных аккумуляторов, существенно ухудшают экологическую ситуацию в нашей стране, часто сливая токсичный электролит без соответственной нейтрализации. Лом отработанных щелочных аккумуляторов, как правило, подвергается переработке пирометаллургическим методом, в этих условиях никель и кадмий, входящие в состав активной массы электродов, выбрасываются в окружающую среду в виде паров при отсутствии печей оборудованных специальными фильтрами, улавливающими токсичные вещества.

Гидрометаллургическая переработка активной массы оксидно-никелевого электрода является предпочтительной в сравнении с известными пирометаллургическими методами. Наряду с высокими экономическими показателями гидрометаллургическая переработка позволяет минимизировать воздействие вредных производственных факторов на окружающую среду, вернуть в производственный цикл наиболее ценный компонент щелочного аккумулятора гидрат закиси никеля (ГЗН). Наряду с положительными факторами применения гидрометаллургического метода существует и ряд проблем, требующих своего разрешения, и к наиболее существенным из них можно отнести следующие:

1. Необходимость повышения эффективности процесса переработки за счет минимизации потерь и максимального использования промежуточных продуктов. Основные потери никеля происходят при извлечении активной массы, на операциях выщелачивания никеля из активной массы и очистки полученного раствора от примесей. Потери никеля на стадии выщелачивания не превышают 2-4 % однако, эти потери относятся к невозвратным. В зависимости от способа проведения операции очистки раствора от железа величина потерь никеля на данной стадии может достигать 5-10%.
2. Необходимость утилизации большого количества оборотных растворов, образующихся в ходе гидрометаллургической переработки оксидно-никелевых электродов.

Таким образом, остается актуальным решение проблемы комплексной гидрометаллургической переработки активной массы оксидно-никелевого электрода отработанного щелочного аккумулятора.

Цель работы. Целью работы являлась разработка научных основ технологии комплексной гидрометаллургической переработки активной массы оксидно-никелевых электродов отработанных щелочных аккумуляторов с широким ассортиментом конечных продуктов, при минимизации количества оборотных растворов и технологических отходов.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- определение химического состава, размера частиц, оценка фазового состава и величины остаточной щелочности исходной АМ оксидно-никелевого электрода;
- сернокислотное выщелачивание никеля из АМ ОНЭ, регенерация графита для повторного использования в производстве щелочных аккумуляторов;
- определение содержания никеля в растворе сернокислого выщелачивания АМ оксидно-никелевого электрода;
- получение монокристаллов сульфата никеля кристаллизацией из раствора в присутствии серной кислоты;
- получение двойной соли никеля путем осаждения из маточного раствора;
- получение гидроксида никеля(II) и сульфата натрия;
- определение элементного и фазового состава монокристаллов сульфата никеля, полученных в ходе переработки АМ ОНЭ, методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового и инфракрасного спектрального анализа;
- изучение поверхности полученных кристаллов различными методами, а также их термической устойчивости методом термогравиметрического анализа (ТГА);
- изучение изменения морфологии и фазового состава монокристаллов сульфата никеля при хранении на открытом воздухе с течением времени.

Научная новизна работы.

1. Разработана принципиальная схема комплексной переработки активной массы оксидно-никелевых электродов отработанных щелочных аккумуляторов.
2. Изучена зависимость растворимости сульфата никеля от концентрации серной кислоты в пересчете на мольные доли в системе $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, использование которой позволяет получить рентгенографически чистый продукт.
3. Предложен способ повышения степени регенерации никеля путем осаждения в виде двойной соли из маточного раствора.
4. Предложена методика определения содержания никеля в растворе сернокислого выщелачивания активной массы оксидно-никелевого электрода отработанного щелочного аккумулятора без его предварительного отделения в виде органического комплекса и без маскирования железа.

Практическая ценность работы.

1. Разработан способ комплексной гидрометаллургической переработки активной массы оксидно-никелевых электродов отработанных щелочных аккумуляторов, представляющий собой замкнутый цикл.
2. В результате были получены следующие конечные продукты:
 - графит, отвечающий требованиям ГОСТ, соответствующий марке ГАК-1 – для аккумуляторных изделий специального назначения;
 - рентгенографически чистый монокристаллический α -гексагидрат сульфата никеля (ретгерсит), свободный от органических примесей и соответствующий требованиям предъявляемым к монокристаллам оптической чистоты;
 - гексагидрат сульфата аммония-никеля рентгенографической чистоты, который одинаково подходит как для последующего производства рентгенографически чистого гидроксида никеля(II), так и для получения монокристаллических узкополосных УФ-фильтров для оптических приборов;
 - гидроксид никеля(II) рентгенографической чистоты, который подходит для повторного использования в производстве оксидно-никелевых электродов для щелочных аккумуляторов. Кроме того, данный продукт подходит для производства других соединений никеля химической чистоты;
 - сульфат натрия, который подходит для использования в составе солевых растворов и как самостоятельный химический реактив.

На защиту выносятся:

- научные основы технологии комплексной гидрометаллургической переработки активной массы оксидно-никелевых электродов отработанных щелочных аккумуляторов;
- результаты исследования активной массы оксидно-никелевого электрода: рентгенофазовый анализ, атомно-эмиссионный спектральный анализ, атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой;
- определение содержания никеля в растворе сернокислого выщелачивания активной массы оксидно-никелевого электрода отработанного щелочного аккумулятора;
- результаты исследования конечных продуктов, полученных в ходе переработки активной массы оксидно-никелевого электрода отработанного никель-железного аккумулятора: графита, кристаллического гексагидрата никеля (ретгерсита), гексагидрата сульфата аммония-никеля и гидроксида никеля(II).

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XII Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах» (Санкт-Петербург, 2008) и на XVII Международной научно-методической конференции «Высокие интеллектуальные технологии и инновации в образовании и науке» (Санкт-Петербург, 2010).

Четвертая глава работы выполнялась в рамках гранта, полученного на конкурсной основе – НК-767П «Проведение поисковых научно-исследовательских работ в области технических наук в рамках мероприятия 1.4 (Развитие внутрироссийской мобильности и научно-педагогических кадров путем выполнения научно-исследовательских работ) Программы» на базе кафедры физической химии НИИТУ «МИСиС». Конкурс осуществлялся в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы». Исследования проводились в период с 13 мая по 29 июня 2010 года.

Часть работы, как самостоятельное исследование, была представлена на конкурс РАН 2010 года на соискание медалей с премиями для молодых ученых России по направлению 19: «Разработка или создание приборов, методик, технологий и новой научно-технической продукции научного и прикладного значения».

Результаты исследования монокристаллов гексагидрата сульфата никеля, гексагидрата сульфата аммония-никеля и гидроксида никеля(II) вошли в отчет о выполнении научно-исследовательских работ в области технических наук в рамках мероприятия 1.4.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 4 статьях, 2 тезисах докладов; получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, библиографического списка из 88 наименований и приложений. Работа изложена на 147 страницах, содержит 40 рисунков и 28 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель исследований по теме диссертации и основные положения, характеризующие научную новизну и практическую значимость работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ публикаций, рассматривающих устройство и принцип действия, а также основные способы утилизации оксидно-никелевых электродов (ОНЭ) отработанных щелочных аккумуляторов, в частности никель-железных аккумуляторов (НЖА). Особое место отведено анализу основных этапов

гидрометаллургической переработки никельсодержащих материалов. Рассмотрена возможность применения монокристаллов сульфата никеля и его двойных солей в качестве УФ-фильтров.

Вторая глава содержит сформулированные цель работы и задачи, которые решались для ее достижения.

Третья глава посвящена исследованию исходного объекта гидрометаллургической переработки, активной массы (АМ) ОНЭ отработанного НЖА марки ТНЖ-250-У2.

В работе были использованы следующие методы исследований:

- гранулометрический (ситовой) анализ для оценки гранулометрического состава исходной АМ;
- рентгенофазовый метод для качественного анализа фазового состава порошка АМ;
- кондуктометрический метод анализа для определения остаточной щелочности отработанной АМ ОНЭ;
- метод комплексонометрического титрования для определения содержания никеля в растворе после сернокислотного выщелачивания АМ ОНЭ.

Для химического анализа АМ ОНЭ отработанного НЖА использовались следующие методы:

- Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС) для определения Fe, Ni и Cu;
- Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой (АЭС с ИСП);
- Газообъемный метод определения общего содержания углерода;
- Фотометрический анализ для определения содержания фосфора;
- Титрометрический метод для определения содержания серы.

Химические анализы также выполнялись на базе ЗАО РАЦ «Механобр инжиниринг аналит» г. Санкт-Петербурга и центров коллективного пользования ИВТЭ и ИОС УрО РАН г. Екатеринбурга.

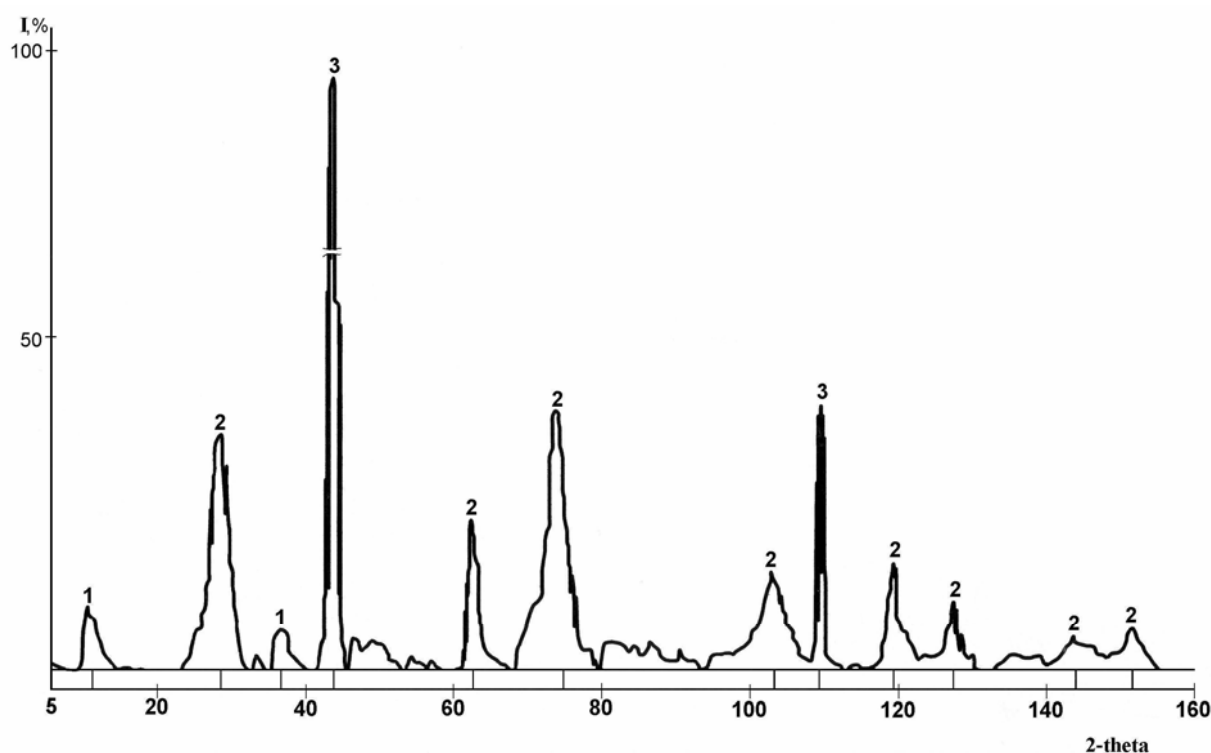
Поскольку промышленные порошки представляют собой полидисперсные системы, состоящие из частиц различной степени крупности, то их дисперсионный состав характеризуется относительным содержанием частиц определенной величины (фракции) к общему количеству порошка, выраженным в процентах или массовых единицах. Наиболее распространенным методом оценки гранулометрического состава промышленных порошков является ситовый анализ. Данный метод относится к группе интегральных методов, для которых суждение о среднем составе базируется на информации по каждой частице в отдельности. Средний размер частиц порошка АМ ОНЭ составляет 0.50–1.00 мм при среднестатистическом отклонении равном 0.199 мм. Степень полидисперсности равна 0.822, что позволяет сделать вывод о преобладании крупных частиц при достаточно неплохой однородности порошка АМ.

Исследование фазового состава порошка АМ ОНЭ проводилось на дифрактометре ДРОН-6 с фокусировкой по Брегг-Брентано в $\text{FeK}\alpha_{1,2}$ -излучении с использованием в качестве монохроматора кристалла графита на первичном пучке.

Параметры съемки:

1. Режим работы анода рентгеновской трубки: $U=30$ кВ; $I=20$ мА;
2. Ширина щелей: 0,5; 1,0 и 10,0 мм;
3. Блок детектирования перемещается в диапазоне от 6 до 155° (2θ) с шагом равным $0,1^\circ$;
4. Время экспозиции в точке составляло 3 секунды.

Основной фазой порошка АМ ОНЭ является гексагональный гидроксид никеля(II). Кроме того, присутствуют метагидроксид никеля (NiOOH) и графит, согласно рисунку 1.



1 – Ni₅O(OH)₉; 2 – Ni(OH)₂; 3 – C

Рисунок 1 – Рентгенограмма порошка АМ ОНЭ отработанного никель-железного аккумулятора

АМ ОНЭ отработанного НЖА представляет собой объект сложного химического состава. Количественное содержание компонентов АМ приведено в таблице 1.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что АМ является неоднородной по химическому составу, поэтому в дальнейшей работе для расчетов будут использоваться максимальное значение содержания никеля равное 39.1 % (мас.) и средние значения содержания компонентов, таких как железо и медь равных, соответственно 1.155 и 0.108 % (мас.).

Остаточная щелочность АМ ОНЭ составляет порядка 14 мас. %: содержание карбонатов (6.1±1.0) % и гидрокарбонатов (7.3±1.0) %. При длительном хранении происходит изменение соотношения карбонатов и гидрокарбонатов в сторону увеличения содержания последних: (5.7±0.6) % и (9.0±0.6) %, соответственно.

Поскольку методика для комплексонометрического анализа АМ ОНЭ, с использованием в качестве индикатора пирокатехина фиолетового на настоящий момент не существует, была проведена серия экспериментов на модельных растворах по методу «введено-найдено», в присутствии основной примеси, сульфата железа (II).

Таблица 1 – Химический состав активной массы оксидно-никелевого электрода отработанного никель-железного аккумулятора

Элемент	Содержание, мас. %	Метод анализа
Ni	39.1	ААС
	39.0	АЭС с ИСП
Fe	1.22	ААС
	1.09	АЭС с ИСП
Cu	0.13	ААС
	0.085	АЭС с ИСП

Co	0.14	АЭС с ИСП
Ba	0.66	АЭС с ИСП
K	7.16	АЭС с ИСП
Ca	0.19	АЭС с ИСП
Li	0.48	АЭС с ИСП
Al	0.008	АЭС с ИСП
Zn	0.057	АЭС с ИСП
Mg	0.021	АЭС с ИСП
S	0.082	АЭС с ИСП
	0.002	Титриметрическое титрование
C	16.5	Газометрический метод
P	0.12	Фотометрический метод
Другие (в том числе O ₂ , OH ⁻)	34.8	

Для этих экспериментов использовали водный раствор NiSO₄·7H₂O, титр которого определенный экспериментально составляет 16.2 мг/мл. Значение pH среды порядка 8–10 создавали добавлением буферной смеси NH₃(aq) + NH₄Cl в соотношении 1:1. Объем аликвотной части составлял 10.0 мл. Соотношение содержания железа и никеля составляло 1:32, именно такое соотношение характерно для сухой АМ, т.е. степень извлечения никеля и железа полагается равной 100 %.

Присутствие железа (II) приводит к получению завышенных результатов, однако добавка перекиси водорода (H₂O₂) приводит к снижению погрешности за счет окисления железа (II) до железа (III).

Для сравнения определение содержания никеля в растворе после сернокислого выщелачивания проводилось в трех пробах, взятых из АМ одной пластины ОНЭ отработанного НЖА, по следующей методике: навеску порошка АМ (массой 1г) растворяли в 50 мл 30% раствора H₂SO₄ при нагревании на песчаной бане (t=80°C). Объем полученного после фильтрации раствора довели дистиллированной водой до 200 мл.

Аликвотную часть анализируемого раствора равную 10.0 мл переносили в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляли 100 мл буферной смеси NH₃ (aq) + NH₄Cl (1:1) и 15 мл H₂O₂. Добавляли несколько капель индикатора (0.1 % водный раствор пирокатехинового фиолетового) и титровали 0.1000 н раствором комплексона III до перехода окраски из сине-зеленой в черно-фиолетовую.

Среднее содержание никеля в растворе после сернокислого выщелачивания 1 г АМ ОНЭ, определенное методом прямого комплексометрического титрования с визуальным способом фиксирования точки эквивалентности в присутствии аммиачно-буферной смеси, с использованием в качестве индикатора 0.1% водного раствора пирокатехинового фиолетового, составляет 0.304–0.421г, при доверительной вероятности 95%. Общий объем раствора составляет 200 мл. Систематическая погрешность данного метода определения никеля не превышает 3%.

В четвертой главе приводится разработанная на основании лабораторных исследований технологическая схема процессов переработки АМ ОНЭ щелочных аккумуляторов (Рис.2). На данную схему получен патент Российской Федерации.

Основные этапы технологического процесса:

Сернокислотное выщелачивание никеля из АМ ОНЭ отработанного НЖА и получение графита. В качестве основы нами была взята технологическая схема специализированного производства по переработке всех видов выведенных из эксплуатации никель-кадмиевых, никель-железных аккумуляторов ламельной конструкции независимо от типа применяемой в отрицательном электроде активной массы, созданного в 2004 году в ЗАО «Кузбассэлемент», г. Ленинск-Кузнецкий Кемеровской области.

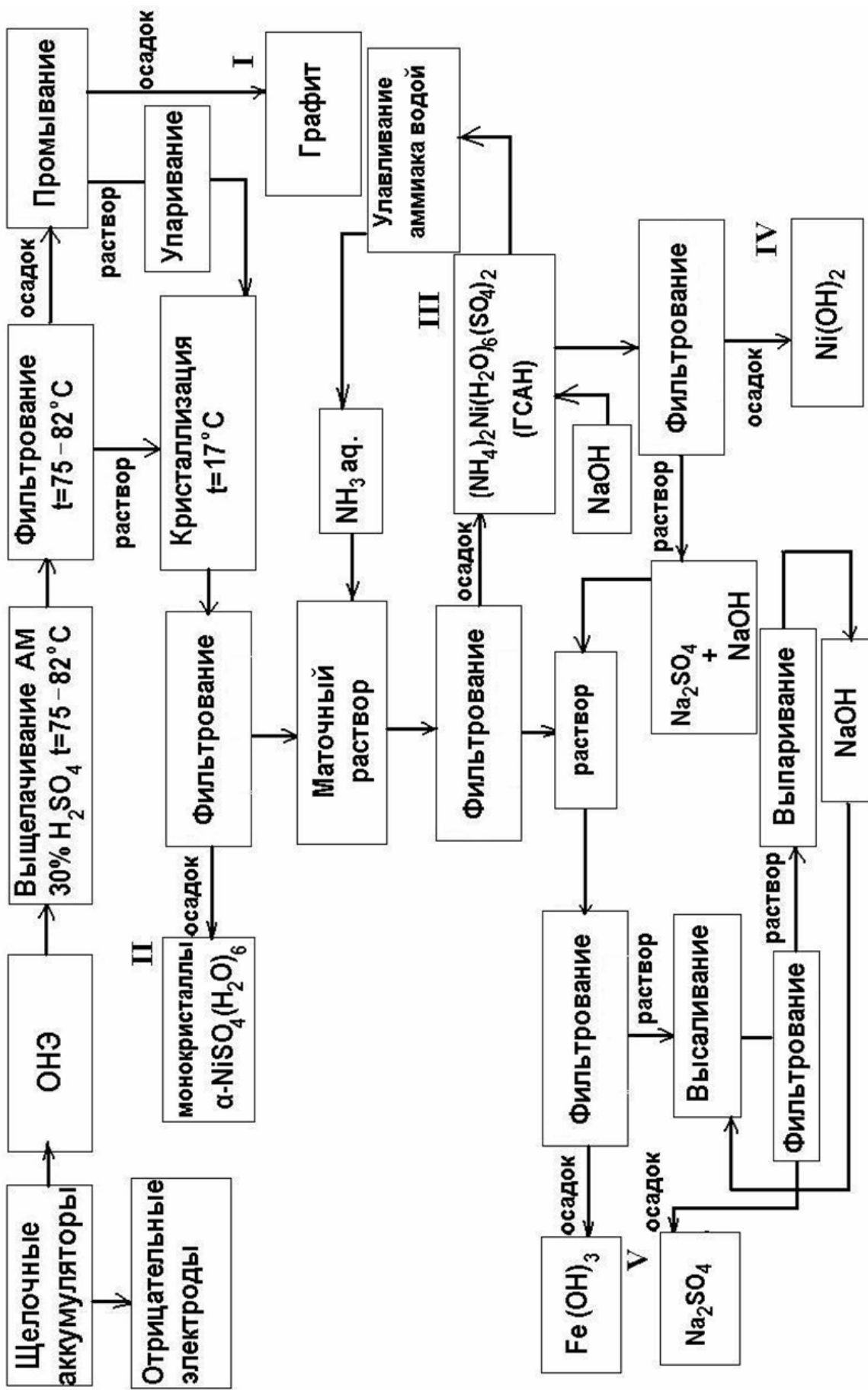
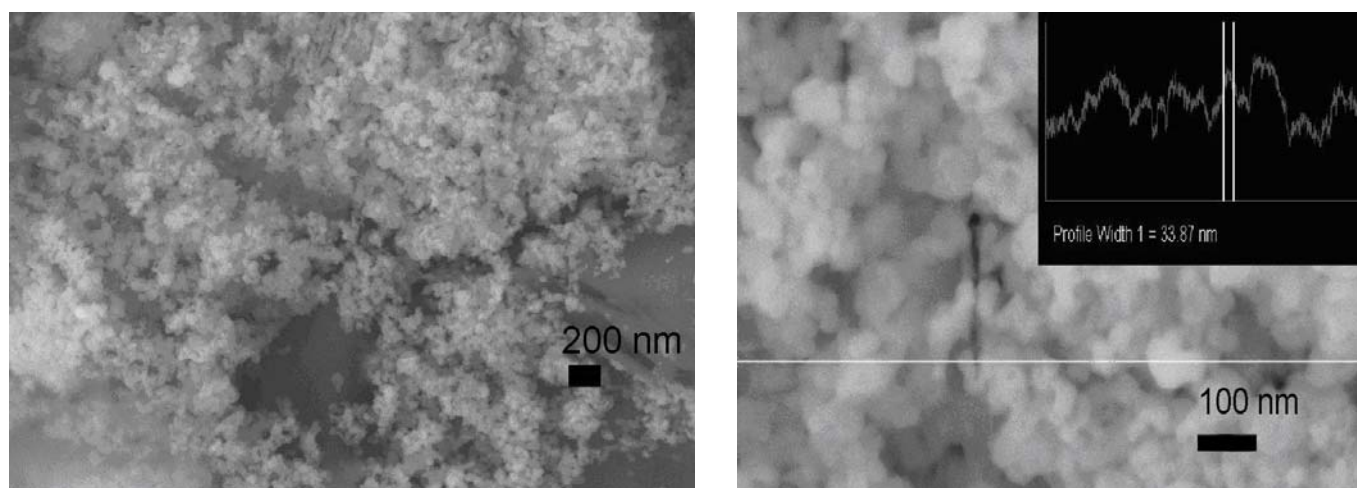


Рисунок 2 - Технологическая схема комплексной гидрометаллургической переработки АМ оксидно-никелевых электродов

После разборки отработанных аккумуляторов АМ ОНЭ отделялась от ламелей вручную, затем в термостатированном реакторе при повышенных температурах (75–80°C) полученная АМ подвергалась сернокислотному выщелачиванию 30 % раствором H₂SO₄.

Процесс выщелачивания проводили при избытке серной кислоты относительно среднего содержания никеля в АМ, с целью получения чистых конечных продуктов. Кислоту добавляли к сухой АМ порционно при включенной мешалке, чтобы избежать интенсивного вспенивания и разбрызгивания раствора. Температура в ходе процесса поддерживалась в интервале 75–82°C подачей горячей воды в рубашку реактора, а также за счет экзотермичности самого процесса и теплоты смешения. Общее время протекания составляло 1 час.

Нагретую до 75–82°C суспензию пропускали через фильтр. В результате фильтрации раствор сульфата никеля отделялся от графита. Графит, промытый на фильтре дистиллированной водой, был высушен при температуре 130°C и исследован методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 40 VP с WDS приставкой для рентгенографического микроанализа (Рис.3).



а) марка 200 нм.

б) марка 100 нм.

Рисунок 3 – РЭМ изображения графита, полученного после сернокислотного выщелачивания АМ, при различных увеличениях

Графит, полученный в результате сернокислотного выщелачивания АМ ОНЭ, является однородным по размеру и имеет средний размер частиц 33.9 нм. Химический состав порошка графита приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Соответствие химического состава порошка графита, получаемого в ходе переработки ОНЭ требованиям ГОСТ

Элемент	Содержание в порошке графита, полученном в ходе переработки ОНЭ мас. %	Содержание в порошке графита, по ГОСТ 10273-79, мас. %		
		ГAK-1	ГAK-2	ГAK-3
C	99.2	98.8	98.4	98.4
Fe	0.01	0.15	0.5	0.5
Ca	0.013	Не нормируется		
Si	0.008	Не нормируется		
Ba	0.45	Не нормируется		
Cu	0.14	Не нормируется		

Cl	–	0.1	0.1	0.1
Mg	–	Не нормируется		

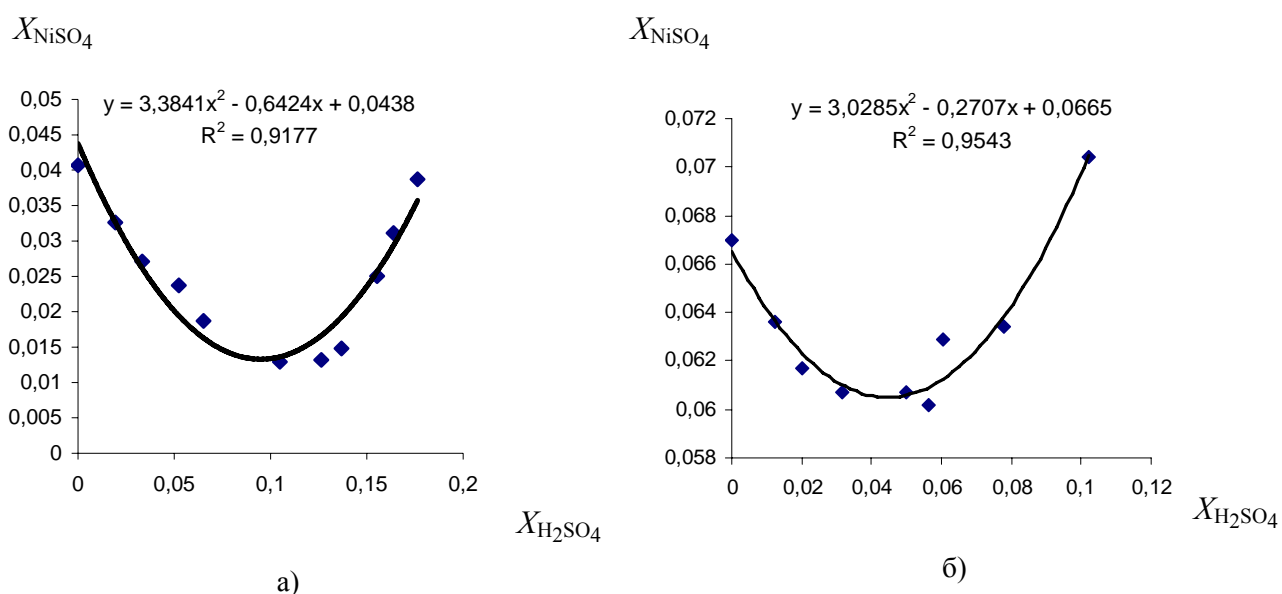
Исходя из приведенного состава, можно сделать вывод о полной регенерации графита и возможности его возвращения в производство электродов для щелочных аккумуляторов.

Получение сульфата никеля. Полученные в ходе выщелачивания растворы, фильтрат и промывные воды, медленно охлаждали до температуры окружающей среды в открытых кристаллизаторах и выдерживали в течение 3–6 суток.

В ходе охлаждения создавалось достаточное пересыщение для образования и роста кристаллов, данное пересыщение достигается как за счет понижения температуры до 293К, так и за счет увеличения концентрации раствора в процессе испарения растворителя.

Как видно из изотерм растворимости сульфата никеля в присутствии серной кислоты (Рис. 4) в пересчете на молярные доли использование избытка серной кислоты в ходе кристаллизации позволяет уменьшить содержание сульфата никеля в растворе и за счет этого увеличить выход продукта. Кроме того, в растворе создается сильно кислая среда (рН=1 – 1,5), что препятствует соосаждению примесей.

В результате кристаллизации были получены кристаллы состава $[\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6]$ зелено-голубого цвета различной степени крупности, максимальный размер 7 мм. Кристаллы отделяли от маточного раствора с использованием фильтра Шота, затем промывали малыми порциями дистиллированной воды и сушили при комнатной температуре в эксикаторе. Полученные кристаллы сульфата никеля были исследованы с помощью различных методов, рассмотренных в пятой главе.



а) $T=293\text{ K}$; б) $T=343\text{ K}$

Рисунок 4 – Зависимость растворимости сульфата никеля от концентрации серной кислоты в пересчете на молярные доли

Получение двойной соли никеля. Для полноты извлечения никеля маточный раствор, оставшийся после кристаллизации сульфата никеля, обрабатывали концентрированным водным раствором аммиака. Количество добавляемого аммиака контролировали по величине рН, добавление вели до значения $\text{pH} \approx 2,5$, чтобы избежать загрязнения осадка гидроксидом железа(III). Раствор выдерживали до полного выпадения соли, в течение суток. Осадок отделялся от раствора фильтрованием, промывался водой и был высушен при комнатной температуре.

Анализ фазового состава полученной двойной соли никеля осуществлялся на дифрактометре RIGAKU ULTIMA IV с горизонтальным расположением анализируемого образца и с фокусировкой по Брегг-Брентано ($K_{Cu\alpha_1+\alpha_2}$). Режим работы анода рентгеновской трубки: $U=40$ кВ; $I=40$ мА. Съёмку проводили в области углов 2θ $10-100^\circ$ с шагом 0.05° и скоростью сканирования 1° в минуту. Дифрактограмма представлена на рисунке 5.

Фазовый состав полученной двойной соли, соответствует соединению с формулой $(NH_4)_2Ni(H_2O)_6(SO_4)_2$ —гексагидрат сульфата аммония-никеля (ГСАН), кристаллографические параметры которого составляют: $a=9.189(3)$, $b=12.468(4)$ и $c=6.2426$ Å. Экспериментальный результат хорошо согласуется с параметрами кристаллической решетки ГСАН приведенными в литературе, что позволяет сделать вывод о рентгенографической чистоте полученной соли.

Получение гидроксида никеля(II). Двойная соль никеля $(NH_4)_2Ni(H_2O)_6(SO_4)_2$ обрабатывалась 20% раствором гидроксида натрия для получения гидроксида никеля(II) по реакции:

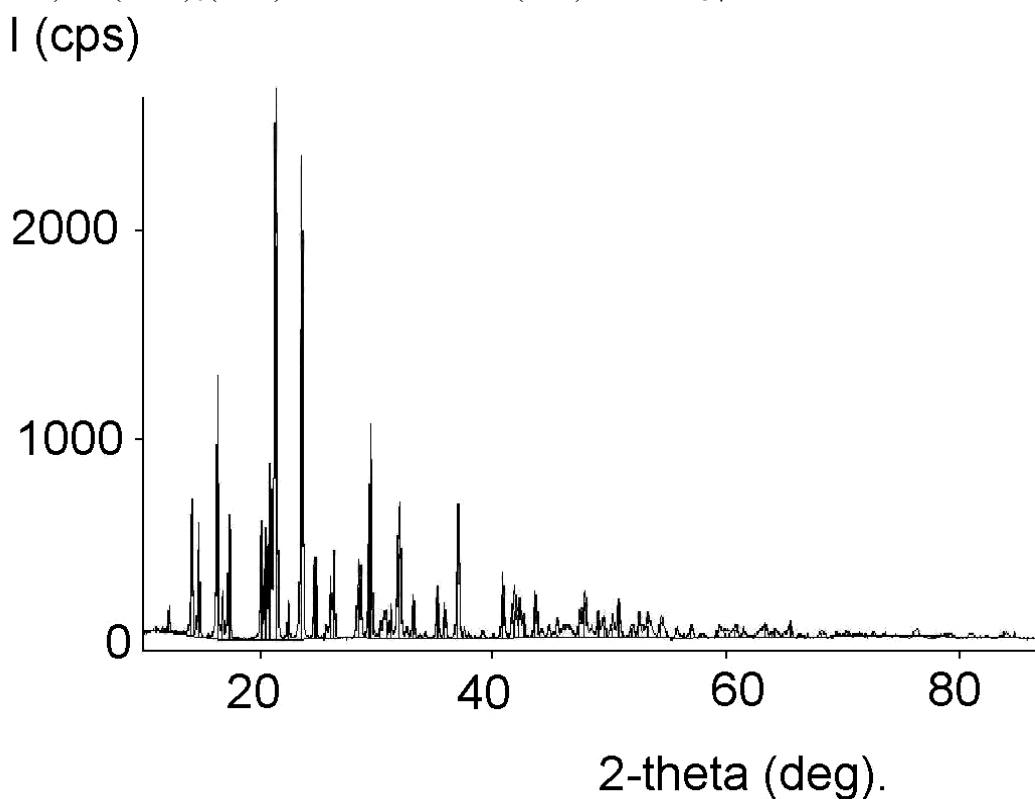


Рисунок 5 – Дифрактограмма двойной соли никеля, осажденной из маточного раствора после кристаллизации сульфата никеля

Добавление щелочи осуществляли при перемешивании, выделяющийся в ходе процесса газообразный аммиак поглощали водой для повторного использования при осаждении двойной соли.

Концентрацию раствора гидроксида натрия выбирали с учетом анализа диаграммы растворимости в системе $Na_2SO_4-NaOH-H_2O$ при $25^\circ C$, таким образом, чтобы образовавшийся сульфат натрия находился в растворе при данном соотношении сульфата и гидроксида натрия.

Полученный гидроксид никеля(II) отделяли от раствора сульфата натрия фильтрованием, затем промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили при

температуре 130°C. Промывные воды объединяли с фильтратом, содержащим раствор сульфата и гидроксида натрия.

Для оценки чистоты полученного гидроксида никеля был так же проведен фазовый анализ на дифрактометре RIGAKU ULTIMA IV. Съемку проводили с фокусировкой по Брегг-Брентано ($K_{Cu\alpha_1+\alpha_2}$) в области углов 2θ 10–120° с шагом 0.1°, скоростью сканирования 1° в минуту. Дифрактограмма представлена на рисунке 6.

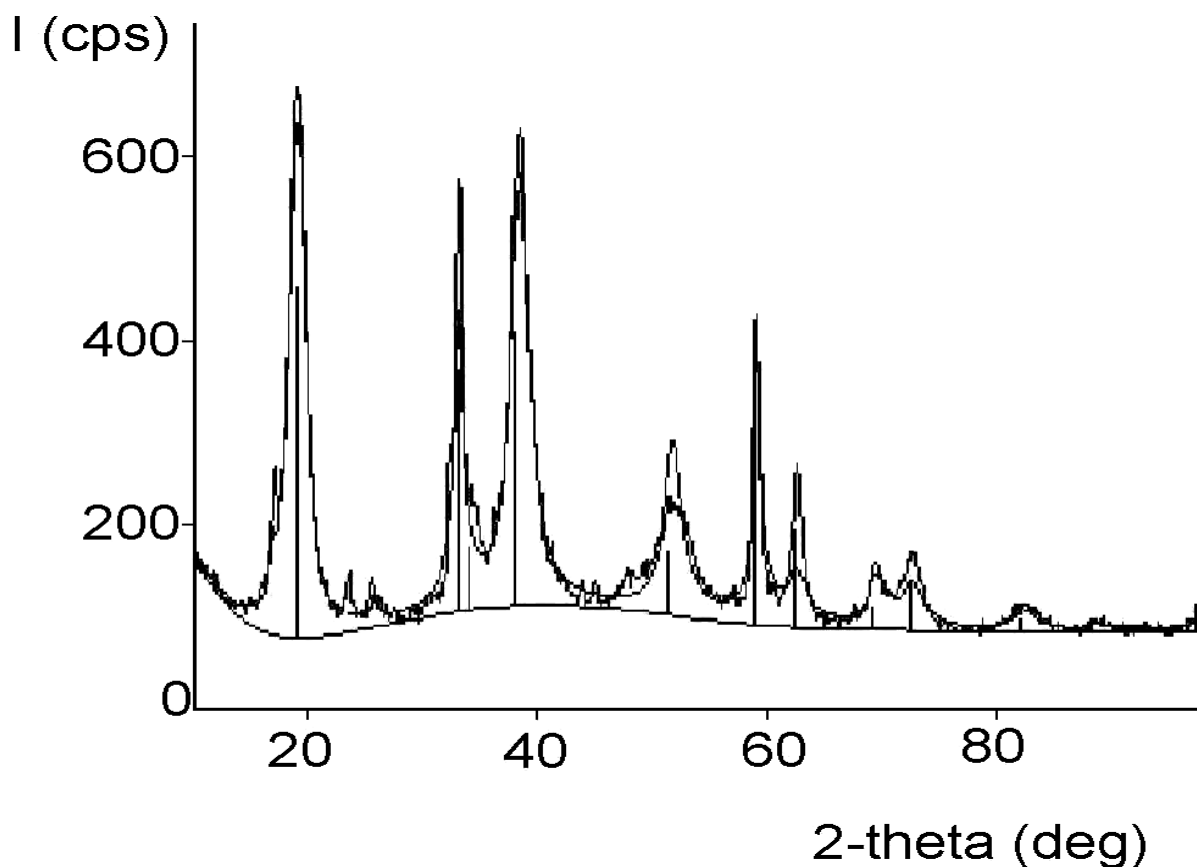


Рисунок 6 – Дифрактограмма гидроксида никеля

Значения кристаллографических параметров гидроксида никеля(II), полученного из ГСАН, составляют: $a=3.133(4)$, $b=3.133(4)$ и $c=4.663(7)$ Å, что хорошо согласуется с литературными данными.

Способ получения ГЗН из двойной соли никеля позволяет избежать дополнительной операции очистки от тех примесей, образование двойных солей для которых не характерно, в частности от примесей щелочно-земельных металлов (кальция и магния).

В ходе реализации технологического процесса по схеме (Рис. 2) получены следующие конечные продукты:

- I. Графит, отвечающий требованиям ГОСТ, и который может быть повторно использован в производстве АМ электродов для щелочных аккумуляторов;
- II. Монокристаллический α -гексагидрат сульфата никеля (Rh – ретгерсит), который в дальнейшем может быть использован как в составе электролита при электролитическом пучении никеля, так и самостоятельно, в качестве затравочных кристаллов для выращивания крупных монокристаллов ретгерсита (порядка 50 мм) и изготовления на их основе УФ-фильтров;
- III. Гексагидрат сульфата аммония-никеля (ГСАН), который может использоваться для получения гидроксида никеля(II), в составе электролита для получения металлического никеля и никелевых покрытий, а также в случае выращивания крупных кристаллов – в

качестве материала для УФ-фильтров в космической и оборонной промышленности, как и монокристаллы ретгерсита;

IV. Гидроксид никеля(II), соответствующий требованиям, предъявляемым к данному продукту, и который может быть повторно использован в производстве ОНЭ для щелочных аккумуляторов и, кроме того, при производстве различных химических соединений никеля;

V. Сульфат натрия, который может использоваться в составе солевых растворов и как самостоятельный химический реактив.

Материальный баланс по данной технологической схеме, рассчитанный на 1 т АМ ОНЭ отработанных щелочных аккумуляторов, приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Материальный баланс на 1 т АМ ОНЭ отработанных щелочных аккумуляторов

Материалы и реактивы	Масса, т	Распределение никеля по продуктам, %
H ₂ SO ₄	6.1	
NiSO ₄ (H ₂ O) ₆	0.83	47.3
NH ₃ aq.	5 м ³	
(NH ₄) ₂ Ni (H ₂ O) ₆ (SO ₄) ₂	1.37	52.2
Невозвратимые потери	2.2*10 ⁻³	0.5
NaOH 20% р-р	15 м ³	

Пятая глава посвящена исследованию кристаллов сульфата никеля, полученных при переработке АМ ОНЭ отработанного НЖА.

Для изучения кристаллического сульфата никеля были использованы следующие методы исследований:

- Рентгенофлуоресцентный анализ;
- Рентгенофазовый анализ;
- Оптическая, растровая электронная и атомно-силовая микроскопия для исследования морфологии поверхности кристаллов сульфата никеля;
- Инфракрасный спектральный анализ;
- Термогравиметрический анализ.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛ)—один из современных спектроскопических методов, позволяющий обнаруживать и количественно определять содержание тяжелых элементов почти в любой матрице и сложных соединениях. Однако этот метод совершенно неприменим для открытия элементов легче натрия и ограниченно применим для элементов, стоящих до кальция.

Анализ полученного при переработке ОНЭ сульфата никеля на наличие примесей железа, меди и кобальта проводили с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра «Юниспек СР1» при температуре (-39)°С, сила тока на трубке равна 5.5 мкА, напряжение – 45 кВ. Результатом данного исследования является информация об отсутствии в полученных кристаллах данных примесей.

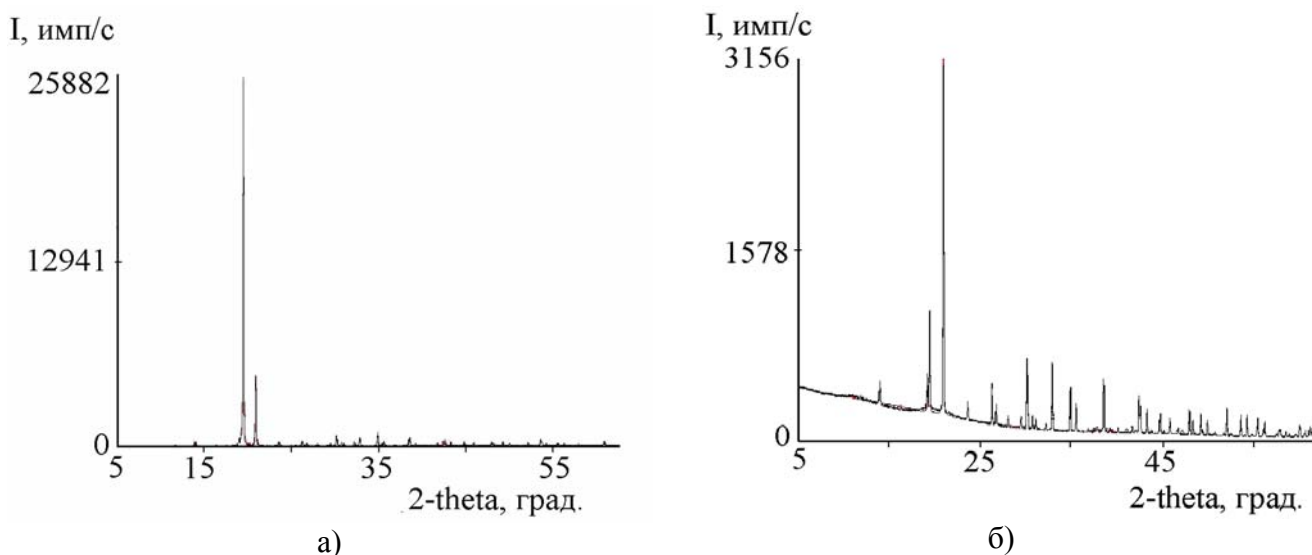
Анализ фазового состава кристаллического сульфата никеля осуществлялся двумя способами: первый – без разрушения кристалла и второй – РФА порошка, полученного при измельчении кристаллов.

I. РФА цельных кристаллов был произведен на базе ЦКП Института химии твердого тела УрО РАН, на дифрактометре STADI-P с использованием позиционно чувствительного детектора мини-PSD (STOE, Германия) при двух геометриях съемки: пропускание ($K_{Cu\alpha_1}$) и с фокусировкой по Брегг-Брентано ($K_{Cu\alpha_1+\alpha_2}$).

Съемку проводили в области углов 2θ 5–80° с шагом 0.02° и временем накопления 10 с. на точку, дифрактограммы приведены на рисунке 7.

На рентгенограмме, снятой с фокусировкой по Брегг-Брентано (Рис.7,а), наблюдается значительное увеличение интенсивности отражения от плоскости (004), обусловленное преимущественной ориентацией (текстурой).

Результатом РФА является информация о том, что полученный при переработке ОНЭ НЖА сульфат никеля представляет собой монокристаллы α -гексагидрата сульфата никеля (ретгерсит) с тетрагональной кристаллической решеткой.



а–снятая с фокусировкой по Брегг-Брентано; б–при пропускании рентгеновского излучения.

Рисунок 7 – Дифрактограмма монокристалла $[\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6]$

Средние значения кристаллографических параметров кристаллов полученных при переработке ОНЭ отработанных НЖА определенные при двух геометриях съемки составляют соответственно: $a=(6.7836\pm 0.0005)$ и $c=(18.2820\pm 0.0022)$ Å (пропускание); $a=(6.7950\pm 0.0032)$ и $c=(18.2919\pm 0.0118)$ Å (с фокусировкой по Брегг-Брентано). Значения полученные в результате съемки дифрактограмм при разных геометриях хорошо согласуются между собой.

II. РФА порошка сульфата никеля методом Дебая–Шерера осуществлялся на дифрактометре RIGAKU ULTIMA IV. Анализируемый кристаллический сульфат никеля тщательно истирали в фарфоровой ступке и помещали в специальную кювету таким образом, чтобы исключить возможность ориентирования кристаллитов вдоль одной плоскости, которое имеет место при РФА монокристаллов. Съемку проводили в области углов 2θ 10–100° с шагом 0.05° и скоростью развертки 1.5° в минуту. Дифрактограмма сульфата никеля приведена на рисунке 8.

Значения кристаллографических параметров кристаллов полученных при переработке ОНЭ отработанных НЖА определенные методом Дебая–Шерера составляют $a=6.7919$ и $c=18.305$ Å. Размер кристаллитов – 574 Å.

Параметры кристаллической решетки ретгерсита $[\alpha\text{-NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6]$ приведенные в литературе составляют $a=6.785(2)$ и $c=18.288(3)$ Å, что хорошо согласуется с данными, полученными нами экспериментально в обоих случаях.

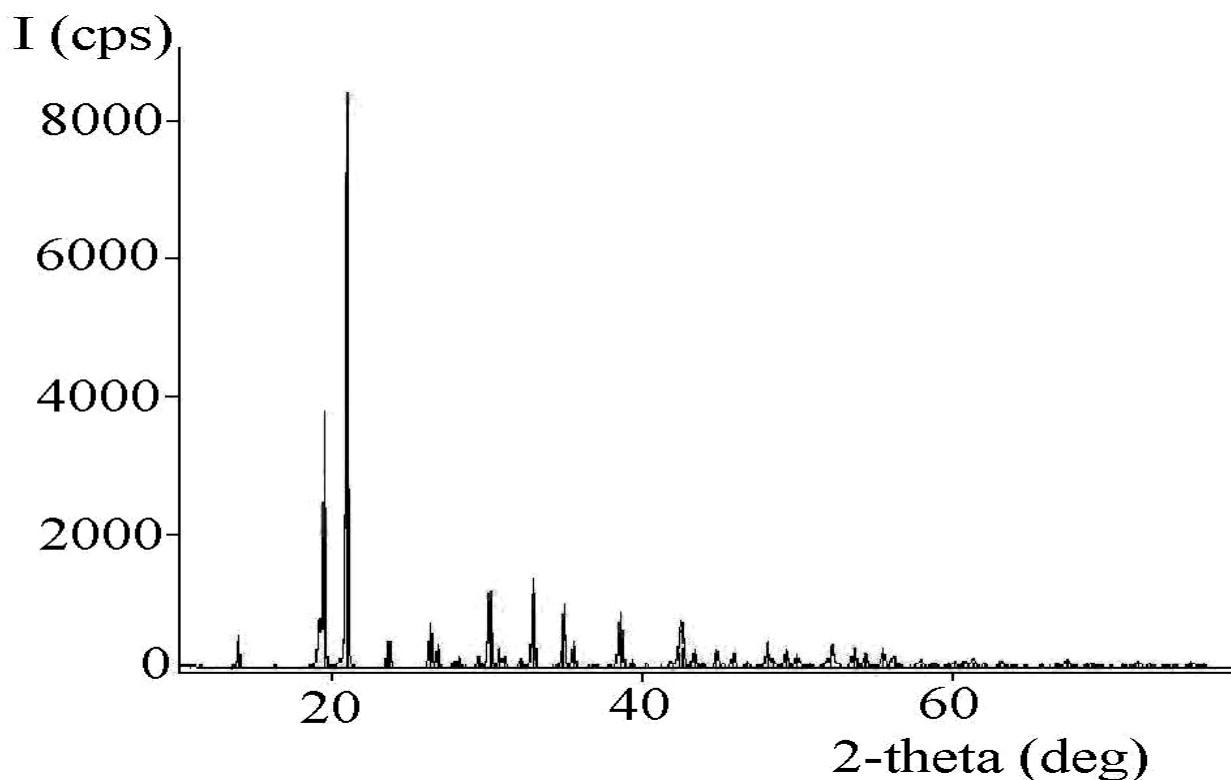


Рисунок 8 – Дифрактограмма сульфата никеля, полученная методом Дебая–Шерера

Исследование гексагидрата сульфата никеля методом инфракрасной спектроскопии (ИК) представляет интерес в качестве метода контроля чистоты, получаемого конечного продукта.

Проведение эксперимента при использовании метода ИК-спектроскопии занимает достаточно непродолжительное время, в отличие от РФА. Кроме того, существует возможность визуального сравнения спектров, получаемых при одинаковых условиях от различных образцов. Исследование кристаллического шестиводного сульфата никеля методом ИК-спектроскопии на базе центра коллективного пользования ИОС УрО РАН г. Екатеринбург с помощью прибора Spectrum One (Perkin Elmer).

Для приготовления образцов для проведения анализа был использован метод взвесей с KBr (метод прессования таблеток). ИК-спектры изученных образцов имеют максимумы и минимумы при одних и тех же значениях волновых чисел, т.е. все образцы имеют один и тот же качественный элементный состав. Кроме того, на полученных спектрах отсутствуют линии, характерные при наличии органических примесей.

При хранении кристаллов гексагидрата сульфата никеля в течение длительного периода времени (около одного года) они претерпевают фазовые превращения, проявляющиеся в помутнении и изменении цвета кристаллов.

Для характеристики изменения фазового состава был проведен РФА образцов, которые хранились в течение года. В качестве эталона для сравнения использовали дифрактограмму свежеполученного шестиводного сульфата никеля (Рис.7). Съемку проводили в области углов 2θ 10–100° с шагом 0.05–0.1° и скоростью развертки 1.5° в минуту. Дифрактограммы сульфата никеля, хранившегося в течение одного года, приведены на рисунке 9.

В результате РФА было определено, что фазовый состав образцов кристаллического сульфата никеля после хранения в течение года не одинаков. Например, в первом случае

(Рис.9,а) образец имеет следующий состав: ретгерсит–93.4%; дворникит–6.6%. Тогда как, во втором (Рис.9,б) – ретгерсит–92.9%; тетрагидрат сульфата никеля–7.1%.

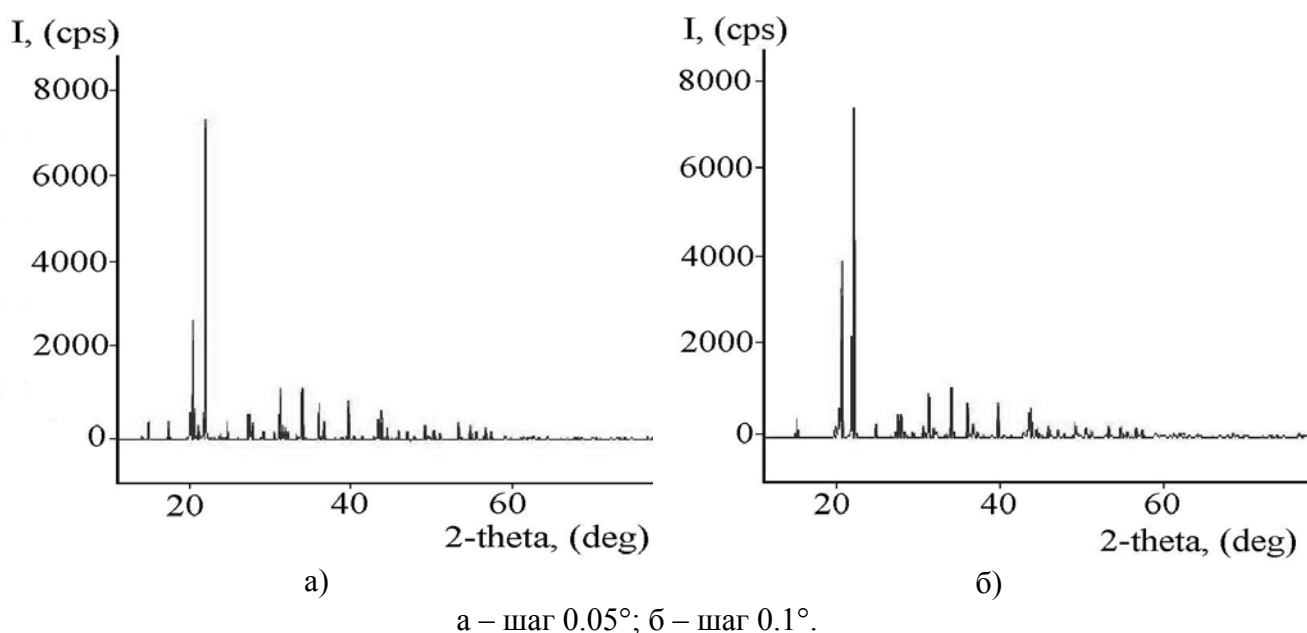


Рисунок 9 – Дифрактограммы порошка кристаллического гексагидрата сульфата никеля, снятая с фокусировкой по Брегг-Брентано, после хранения образцов в течение года

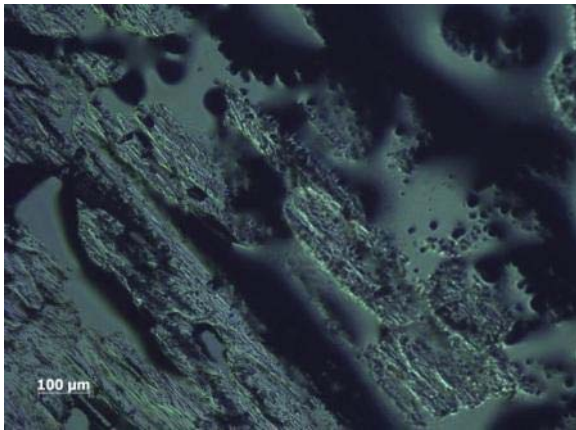
Полученные результаты свидетельствуют о том, что при хранении сульфата никеля происходит процесс дегидратации на поверхности кристаллов, что оказывает влияние на соотношение фаз.

Кристаллы шестиводного сульфата никеля была изучены с помощью металлографического микроскопа Axioskop 40 в режиме проходящего света и методом РЭМ на микроскопе Hitachi TM 1000 (Рис.9). В результате проведения данных исследований было обнаружено, что поверхность кристаллов имеет сложный характер, представленный выпуклостями и впадинами различной протяженности. Кроме того, видно, что для кристалла характерно наличие преимущественной ориентировки, которая проявляется и при РФА монокристалла (Рис.10,а).

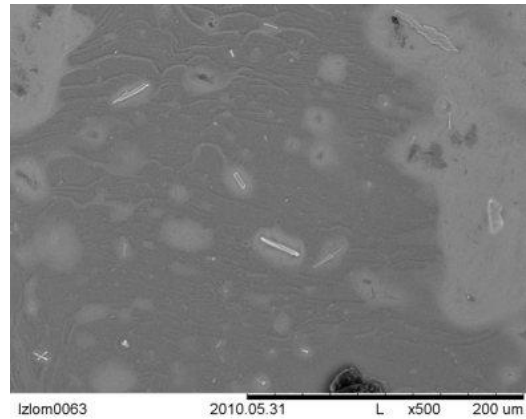
РЭМ изображение поверхности (Рис.10,б) представляет собой чередование темных и светлых областей, указывающее на образование на исходной поверхности более легкой фазы (светлые области). При больших увеличениях видны отдельные игольчатые кристаллиты, относящиеся к этой новой зарождающейся фазе.

Для получения представления о трехмерной (объемной) картине поверхностного рельефа кристаллов сульфата никеля, полученных при переработке ОНЭ щелочных аккумуляторов был использован метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Исследование топографии кристаллического сульфата никеля методом АСМ на Атомно-силовом микроскопе SOLVER PRO-M проводилось на кафедре «Оптики и спектроскопии» ЮУрГУ г. Челябинска. Результатом данного исследования является информация о том, что поверхность кристаллов имеет волнообразные изгибы и, кроме того, покрыта выростами различной формы и размера от 0,5 до 3 мкм. Это также указывает на имеющие место поверхностные полиморфные переходы.

Для изучения процессов, которые происходят при нагревании в кристаллическом шестиводном сульфате никеля, в частности процесса дегидратации, был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) на термоанализаторе Simultaneous DSC-TGA SDT Q600.



а)



б)

а – фотография с оптического микроскопа; б – РЭМ;

Рисунок 10–Фотографии поверхности кристалла шестиводного сульфата никеля

Условия эксперимента: масса исходно взятой навески составляет 42.2090 мг, скорость изменения температуры – 10 градусов в минуту.

Анализ кривых ТГА позволяет сделать вывод о наличии пяти участков, соответствующих процессам, сопровождающимся потерей массы. Первый – в интервале температур 30–60°C. На этом участке происходит испарение адсорбированной из атмосферы воды, данный процесс характеризуется малым изменением веса, порядка 0,07 % (0,034 мг). Второй участок, область температур от 60 до 170°C, соответствует превращению гексагидрата сульфата никеля в тетрагидрат. Потеря веса составляет 5,63 % (2,77 мг). Третий – начинается еще в ходе процесса, идущего на втором участке, где-то в районе 130–150°C, соответствует дальнейшей дегидратации тетрагидрата сульфата никеля до моноводного сульфата (дворникит) и частично до безводного сульфата никеля. Данный участок заканчивается при 210°C и характеризуется значительной потерей веса 49,8 % (24,5 мг). На четвертом участке, область температур от 210 до 370°C, происходит полная дегидратация до безводного сульфата никеля и высушивание последнего. Потеря веса при данном процессе невелика, всего 0,8 % (0,4 мг). При дальнейшем нагревании, область 400–700°C, происходит нагрев до точки плавления и само плавление безводного сульфата никеля. Данный процесс характеризуется потерей веса порядка 1%.

Для уточнения схемы фазовых превращений в ходе дегидратации измельченный ретгерсит выдерживали в течение двух часов при 55 и 150°C, а затем анализировали методом РФА. В результате было определено, что фазовый состав термически обработанного порошка кристаллического сульфата никеля при 55°C следующий: ретгерсит – 60.24 %; тетрагидрат сульфата никеля – 28.92 %; дворникит – 10.84 %. Размер кристаллитов для данных фаз, определенный по методу Вильямсона–Холла, составляет 501.1, 380 и 355 Å соответственно. Тогда как фазовый состав термически обработанного порошка кристаллического сульфата никеля при 150°C следующий: ретгерсит – 13 %; тетрагидрат сульфата никеля – 87 %.

Полученные результаты термогравиметрического анализа (ТГА) и РФА позволяют сделать вывод что стабильными фазами в ходе дегидратации будут являться гексагидрат сульфата никеля (ретгерсит), тетрагидрат сульфата никеля (эпloit) и моносulfат сульфат никеля (дворникит), следовательно, процесс дегидратации будет идти по пути: $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiSO}_4$, что соответствует схеме, описываемой в литературе.

ВЫВОДЫ

В заключение можно сделать следующие выводы:

1. Основным результатом диссертационной работы является разработанная и запатентованная технологическая схема комплексной гидрометаллургической переработки активной массы оксидно-никелевых электродов отработанных щелочных аккумуляторов, в частности никель-железных аккумуляторов.
2. Путем выбора оптимальных условий сернокислотного выщелачивания активной массы оксидно-никелевых электродов отработанных щелочных аккумуляторов получен высокодисперсный графит, соответствующий требованиям ГОСТ 10273-79, предъявляемым к материалам аккумуляторного производства. С содержанием графита 99.9 %, что соответствует марке ГАК-1 – для аккумуляторных изделий специального назначения.
3. В результате использования данных анализа изотерм растворимости сульфата никеля в системе $\text{NiSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ в пересчете на молярные доли и экспериментальных исследований процесса сернокислотного выщелачивания активной массы оксидно-никелевых электродов получен рентгенографически чистый монокристаллический α -гексагидрат сульфата никеля (ретгерсит), свободный от органических примесей, что соответствует требованиям предъявляемым к монокристаллам оптической чистоты.
4. Для повышения степени регенерации никеля из активной массы оксидно-никелевых электродов отработанных щелочных аккумуляторов был получен гексагидрат сульфата аммония-никеля рентгенографической чистоты, который одинаково подходит для последующего производства рентгенографически чистого гидроксида никеля(II) и получения монокристаллических узкополосных УФ-фильтров для оптических приборов.
5. В ходе проведения серии экспериментов установлено, что при хранении на открытом воздухе монокристаллического гексагидрата сульфата никеля на поверхности кристаллов происходят полиморфные превращения и процесс дегидратации, поэтому дальнейшее использование α -гексагидрата сульфата никеля, в качестве материала для узкополосных УФ-фильтров требует дополнительного нанесения полимерных покрытий для стабилизации структуры монокристаллов.
6. Путем моделирования состава объекта переработки (активной массы оксидно-никелевых электродов отработанных щелочных аккумуляторов) с помощью растворов известных концентраций была усовершенствована методика комплексонометрического определения содержания никеля в растворах сернокислого выщелачивания. Установлено, что использование в качестве металлиндикатора пирокатехинового фиолетового в присутствии перекиси водорода, что позволяет проводить анализ без маскирования мешающих ионов, в частности ионов железа (II).

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Волкова, Е. Н. Комплексная гидрометаллургическая переработка активной массы оксидно-никелевых электродов отработанных щелочных аккумуляторов / Е.Н. Волкова, А.И. Демидов, В. В. Чердынцев, И.В. Щетинин // Цветные металлы. – 2012. - № 4. – С. 21 – 25.
2. Волкова, Е.Н. Определение никеля в активной массе оксидно-никелевого электрода никель-железного аккумулятора / Е.Н. Волкова, А.И. Демидов // Фундаментальные исследования в технических университетах – 2008. – С. 246–247.
3. Волкова, Е.Н. Определение никеля в растворе сернокислого выщелачивания активной массы оксидно-никелевого электрода никель-железного аккумулятора / Е.Н.

Волкова, А.И. Демидов // Журнал прикладной химии – 2009. – Т.82 – Вып.2 – С. 343–345.

4. Волкова, Е.Н. Получение монокристаллов сульфата никеля при переработке оксидно-никелевого электрода / Е.Н.Волкова, А.И. Демидов // Высокие интеллектуальные технологии и инновации в образовании и науке – 2010. – С. 77–78.

5. **Волкова, Е.Н. Получение монокристаллов сульфата никеля при переработке оксидно-никелевых электродов щелочных аккумуляторов / Е.Н. Волкова, А.И. Демидов // Журнал прикладной химии – 2010. – Т.83. – Вып.10. – С. 1733–1735.**

6. Пат. 2410801 Российская Федерация, С1 Н01М10/54. Способ переработки оксидно-никелевых электродов [Текст] / Демидов А.И., Волкова Е.Н.; заявитель и патентообладатель ГОУ высшего и профессионального образования «СПбГПУ» – №2010101453/07; заявл. 18.01.2010; опубл. 27.01.2011. – 8 с.

7. Волкова, Е.Н. Получение рентгенографически чистого монокристаллического гексагидрата сульфата никеля / Е.Н. Волкова, А.И. Демидов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия «Наука и образование» – 2012. – № 2. – С. 347–351.