

УДК 666.233

Г. П. Богатырева, докт. техн. наук, **М. А. Маринич**, канд. хим. наук.,
Г. А. Базалий, **Н. А. Олейник**, канд. техн. наук, **И. Н. Зайцева**, инж.

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
г. Киев, Украина*

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИИ НИКЕЛЯ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СЛИВОВ АЛМАЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Processes of electrochemical metal extraction from industrial solutions of diamond manufacture are an integral part complex resource saving technology of extraction of synthetic diamond products.

The purpose of the present work was the establishment of kinetics laws of process of electrochemical extraction of nickel from industrial solutions. It is established that speed of electrochemical extraction of nickel is influenced by many factors: concentration of ions of metals in a solution, a material of the cathode, temperature of solution, stirring, density of a current.

It is shown that the working density of a current is 500—1000 A/m², optimum temperature is 65—70 °C, the time of electrochemical extraction of nickel is 20—30 h.

В Институте сверхтвердых материалов НАН Украины разработана комплексная ресурсосберегающая технология извлечения алмазов из продукта синтеза (ПС) [1—3], неотъемлемой частью которой является процесс электрохимической экстракции металлов из промышленных сливов.

Как известно, в процессе удаления металлической составляющей продуктов синтеза, 50 % (по массе) образуются промышленные сливы – растворы, содержащие ионы металлов—растворителей (Ni, Fe, Co, Mn, Cu и др.). При производстве синтетических алмазов традиционно используют в качестве металла—растворителя сплав никель—марганец. Ионы никеля относятся к вредным веществам 1 класса опасности. В то же время никель является дефицитным металлом. Существующая система нейтрализации промышленных сливов предусматривает перевод всех ионов тяжелых металлов в совокупности в твердый осадок (в виде гидроксидов), который подлежит специальному захоронению [4]. Такой способ нейтрализации, осуществляемый химическим методом, весьма громоздкий и трудоемкий, связан с расходом большого количества химических реактивов и промывных вод. Метод электрохимической экстракции металлов позволяет селективно извлекать из сливов тяжелые металлы в виде металлических осадков, приемлемых для использования в народном хозяйстве.

Ранее авторами впервые были проведены исследования процесса электроэкстракции никеля из солянокислых растворов, содержащих ионы никеля и марганца, с постоянно уменьшающейся концентрацией их в растворе. Была показана возможность электроэкстракции никеля из растворов, полученных при извлечении алмазов из ПС [5].

Целью настоящей работы являлось установление кинетических закономерностей процесса электрохимической экстракции никеля из промышленных сливов, получаемых в процессе извлечения алмазов из ПС.

Основным методом исследований кинетики электрохимических процессов является получение кривых, характеризующих связь между потенциалом электрода под током и плотностью тока, в потенциостатическом и потенциодинамическом режиме. Анализ формы кривых и изучение их зависимости от состава раствора, температуры и других физико-механических параметров позволяют получить достаточно полные сведения о природе данного электродного процесса. В связи с тем, что параметры процесса электроэкстракции ни-

келя связаны с составом раствора, его температурой, особенностями осаждения, были поставлены серии опытов, направленных на поэтапное решение этой многофункциональной задачи проведения процесса.

Исследования кинетики процесса электрохимического извлечения никеля из промышленных растворов проводились на потенциостате П-5848. Опыты выполнялись с помощью трехэлектродной ячейки. В качестве рабочего электрода служила специально подготовленная графитовая или никелевая пластинка. Электрод сравнения — хлорсеребряный, вспомогательный электрод — платиновый. Для каждого опыта готовили новую чистую рабочую поверхность электрода определенных размеров. Снятие потенциодинамических кривых проводилось в автоматическом режиме со скоростью развертки потенциала 1,0 мВ/с (при скорости развертки 0,5 мВ/с результаты совпадали). Каждая кривая дублировалась для подтверждения воспроизводимости результатов. Для расчета потенциодинамических кривых, их построения и поиска точки перегиба были разработаны специальные программы.

На скорость электроэкстракции никеля влияют многие факторы: концентрация и природа ионов металлов в растворе; материал катода; температура электролита; перемешивание; плотность тока [5].

Потенциодинамические кривые электроэкстракции никеля, полученные в растворе промышленных сливов, содержащих 15,0 (1) и 30,0 г/л (2) ионов никеля на графитовом катоде, при 25 °С, с перемешиванием, представлены на рис. 1.

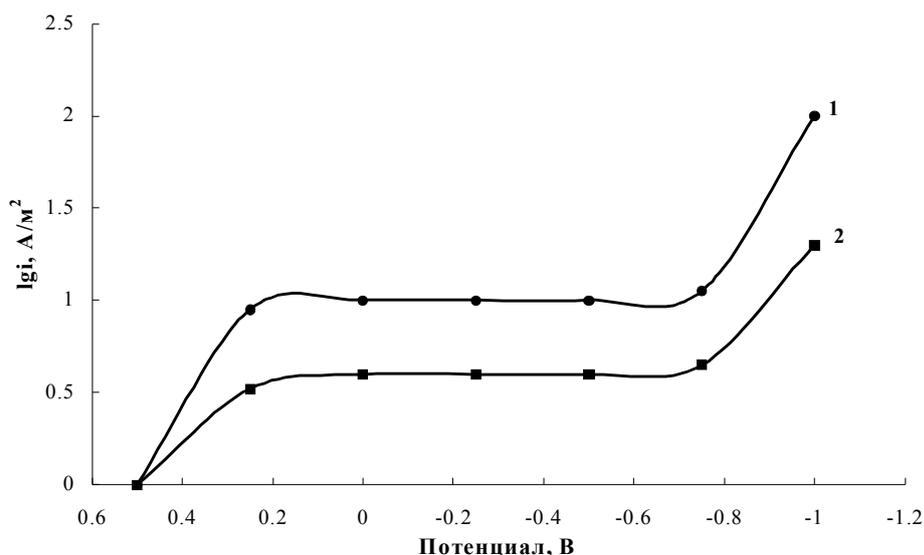


Рис. 1. Катодные потенциодинамические кривые, полученные на графитовом электроде из растворов промышленных стоков, содержащих 15,0 г/л (1) и 30,0 г/л (2) ионов никеля.

Как следует из рисунка, на кривых наблюдаются три характерных участка в диапазоне плотности тока от 0 до 1500 А/м². В области потенциалов от стационарного (+ 0,5 В) до потенциала (- 0,6 В) превалирует выделение никеля. При сдвиге потенциала от (- 0,6 В) до (- 1,0 В) наблюдается совместный разряд ионов никеля и водорода. При дальнейшем смещении потенциала преобладает выделение водорода. Как свидетельствует анализ катодных поляризационных кривых, оптимальной областью плотности тока, при которой скорость выделения никеля максимальна, а влияние водорода незначительно, является область величин плотности тока 500—1000 А/м², что соответствует диапазону потенциалов от (+ 0,3 В) до (- 0,6 В).

С ростом концентрации ионов никеля от 15,0 до 30,0 г/л плотность тока выделения никеля увеличивается в 1,6 раза.

Для оценки механизма исследовалось влияние температуры и перемешивания на плотность тока электровыделения никеля. Опыты показали, что с увеличением температуры электролита скорость электроэкстракции никеля повышается, причем оптимальной температурой являются 65—70 °С. При перемешивании электролита скорость осаждения также возрастает.

Изучена природа электродной поляризации процесса электровыделения никеля из модельных растворов [7, 8].

Зависимость между плотностью тока электроэкстракции никеля и величиной, обратной температуре, представлена на рис. 2.

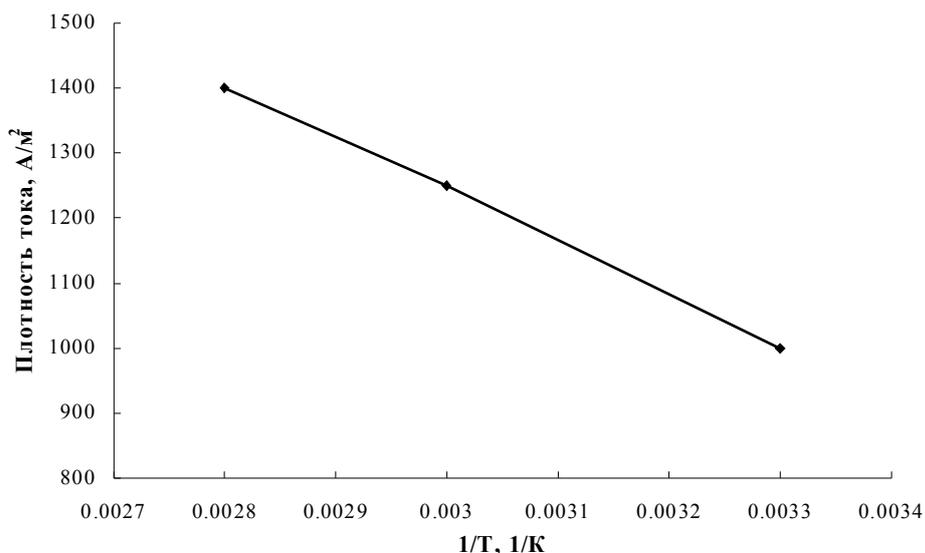


Рис. 2. Зависимость плотности тока электровыделения никеля от величины, обратной температуре (1/T), 1/К.

Зависимость описывается следующим уравнением:

$$\lg i = B - \frac{A}{2,3 \cdot R \cdot T},$$

где: A — энергия активации электродного процесса, ккал/моль;

B — константа энергии активации;

i — плотность тока выделения никеля, А/м²;

R — газовая постоянная;

T — температура электролита в градусах Кельвина.

Энергия активации процесса электроэкстракции никеля, которая характеризует природу электродной поляризации, определялась величиной тангенса угла наклона $A/(2,3 \cdot R)$. Как известно, если A равна 10—20 ккал/моль, то процесс протекает с химической поляризацией. При значениях A , равных 2—6 ккал/моль, процесс протекает с диффузионными ограничениями. В данном случае A не превышает 2,5 ккал/моль, что свидетельствует о протекании процесса электроэкстракции никеля с диффузионными ограничениями.

Интенсификация процесса электроэкстракции никеля может осуществляться путем снятия диффузионных ограничений. Основными методами при этом являются: увеличение концентрации никеля в растворе, повышение температуры и использование перемешивания растворов.

В связи с тем, что увеличение концентрации никеля в промышленных сливах методом предварительного выпаривания растворов является нецелесообразным из-за большого расхода электроэнергии, проведен анализ зависимости скорости электровыделения никеля, от-

несенная к его концентрации в растворе, от плотности тока. На рис. 3 приведена зависимость скорости электроэкстракции никеля от плотности тока.

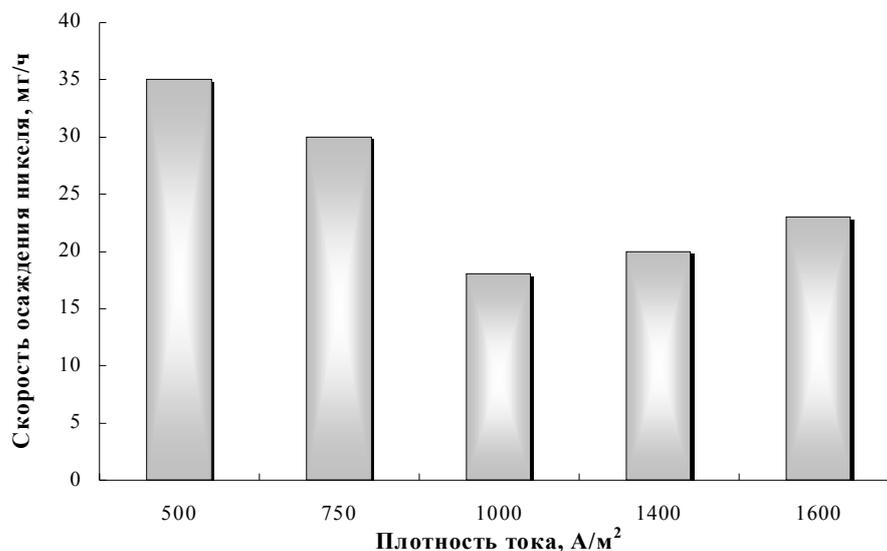


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения никеля от плотности тока электролиза.

Из рисунка следует, что величины плотности тока 500—750 А/м² являются оптимальными. С увеличением плотности тока наблюдается спад скорости осаждения никеля, что объясняется повышением скорости выделения водорода, что в рассматриваемом электролите существенно, так как его кислотность рН 1—2.

Выход никеля по току из раствора находится в прямой зависимости от времени электролиза. Была проведена электроэкстракция никеля при различной плотности тока в течение 30—35 ч (рис. 4). Как видно из рисунка, уже после 20—25 ч процесс резко затормаживается и его скорость приближается к нулю, что видно по изменению угла наклона кривых. Это особенно наглядно прослеживается при плотности тока 500 А/м².

Процесс электроэкстракции никеля опробован в условиях опытного производства.

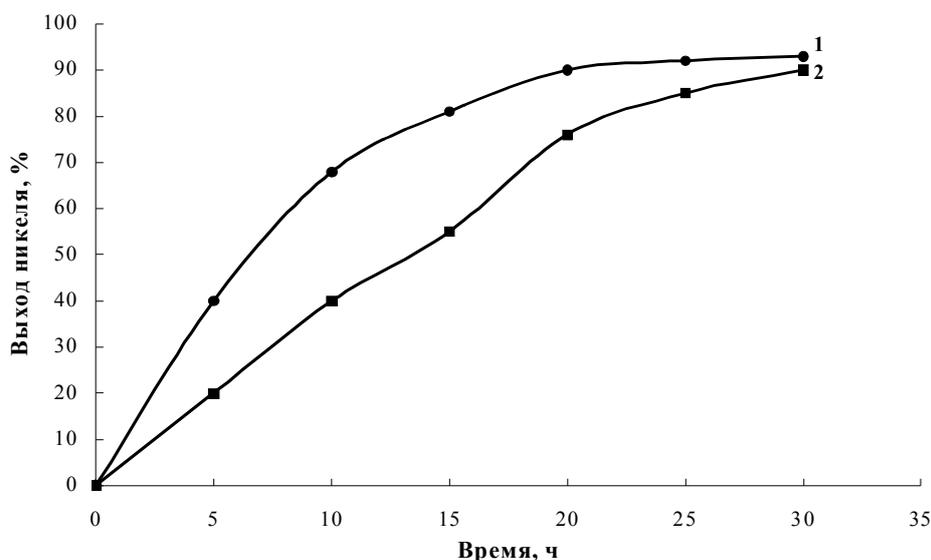


Рис. 4. Зависимость выхода никеля от времени электролиза при плотности тока: 1—500 А/м²; 2— 750 А/м².

Разработанный процесс позволяет извлекать из промышленных сливов до 80% металлического никеля, пригодного для повторного использования при синтезе синтетических алмазов.

Литература

1. Богатырева Г. П., Олейник Н. А., Базалий Г. А., Маринич М. А., Волошин М. Н. Способы извлечения и очистки синтетических алмазов // *Сверхтв. материалы.* – 2001. – №6. – С. 23—33.
2. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Олейник Н. А., Базалий Г. А. Способы извлечения и очистки алмазов // *Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах.* / Под общей ред. Н.В. Новикова. Том 1: Структура и свойства СТМ, методы исследования. / Отв. ред. В.М. Перевертайло. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2004. – С. 97–125.
3. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Базалий Г. А., Олейник Н. А. Разработка безотходных технологий извлечения дисперсных сверхтвердых материалов // *Материалы Международного семинара “Реологічні моделі та процеси деформування пористих і композиційних матеріалів”*, г. Луцк, 9—12 ноября 1999 г.: Тез. докл. – Луцк: Луцкий гос. техн. ун-т, 1999. – С. 7.
4. Путьгин А. А. Химические методы извлечения алмазов из продуктов синтеза // *Сверхтв. материалы.* – 1982. – №2. – С. 20—28.
5. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Базалий Г. А. Выделение никеля из растворов после извлечения сверхтвердых материалов. *Сверхтв. материалы.* – 1984. – №3. – С. 11—15.
6. Хейфец В. Л., Грань Т. В., Электролиз никеля. – М.: Металлургия, 1975. – 333 с.
7. Левин А. И., Помосов А. В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. – М.: Металлургия, 1979. – С. 263—267.
8. Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотина А. М., Ленинград: Химия, 1981. – 485 с.

Поступила 20.06.2006 г.