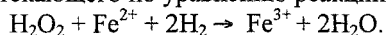


ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОКИСЛОГО НИКЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

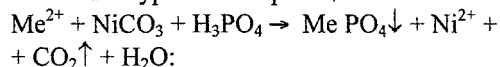
А.Ю. Сидоренко, Г.Г. Михайлов, Г.П. Животовская

В результате химического растворения медных анодов в отделении электролиза меди, на медеплавильных заводах в электролитах накапливаются примеси ионов металла, имеющих более отрицательный электродный потенциал, чем электродный потенциал меди ($\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}$), это никель $\phi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25\text{В}$, железо $\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}$, цинк $\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В}$. В состав электролита входит также и медь, которая не осадилась на катоде, за счет чего происходит обогащение электролита медью. С целью стабилизации состава электролита часть его выводят на переработку в отделение получения медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Преобладающая примесь в электролите в процессе электролитического рафинирования меди – никель двухвалентный. Ежемесячно, например, на Кыштымском медеэлектролитном заводе производится до 50 т сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Условием, необходимым для выделения кристаллогидратов сульфата никеля из раствора, является пересыщение и переохлаждение.

Известный способ извлечения сульфата никеля из электролитов, за счет которого достигается повышение качества никеля сернокислого и снижение потерь никеля в процессе его получения реализуется растворением черного сульфата никеля в воде до определенной плотности раствора 1,25–1,38 г/мл. Полученный раствор нагревают до температуры 40–60 °С и обрабатывают перекисью водорода для окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} , протекающего по уравнению реакции:



После окисления раствор подают на глубокую нейтрализацию, которую проводят карбонатом никеля (NiCO_3). рН полученного раствора лежит в пределах от 5 до 6. Одновременно в раствор вводят концентрированную фосфорную кислоту (H_3PO_4). Фосфорная кислота вводится для связывания примесей в трудно-растворимые фосфаты соответственно уравнению реакции:



где – Me^{2+} – примеси ионов (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и др.).

Длительность процесса окисления электролита перекисью водорода варьируется от 0,5–1 ч, а нейтрализации 1–2 ч. После нейтрализации раствор фильтруют, подкисляют концентрированной серной кислотой до рН = 2,0–2,5 и подают на вакуум-кристаллизацию [1, 2].

Технологическая схема производства $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на Кыштымском медеплавильном заводе (КМЭЗ) представлена на рис. 1. С целью совершенствования процесса кристаллизации сульфата никеля,

были проведены эксперименты с черновыми растворами, полученными на КМЭЗ. В процессе эксперимента приготовление раствора черного никелевого купороса проводили при температуре 23–25 °С, для чего перемешивали 70 г черного никеля в 100 г воды в течение 30 мин. Плотность полученного раствора черного никелевого купороса 1,27 г/см³. Масса раствора 180 г (объем раствора 180/1,27 = 141,7 мл). рН полученного раствора равен 1,4.

В полученном растворе присутствуют ионы Fe^{+2} . Для перевода ионов Fe^{+2} в ионы Fe^{+3} в раствор ввели перекись водорода в количестве 2,3 мл. Для полного окисления ионов Fe^{+2} в ионы Fe^{+3} раствор, после введения перекиси водорода, перемешивали в течение одного часа при температуре 50–55 °С.

Для осаждения цинка из раствора в него добавили 15,6 мл ортофосфорной кислоты (в расчете на 141,7 мл + 2,3 мл H_2O_2 = 144 мл раствора) и нагревали до температуры 85 °С. Далее в раствор добавили конденсат H_2O (23 мл) и нагрели до 90 °С. В подогретый раствор добавили карбонат никеля массой 141,7 г (в расчете на 144 мл + 15,6 мл H_3PO_4 = 159,6 мл раствора). Карбонат никеля прибавляли порциями. Раствор постоянно перемешивали и выдерживали его при температуре 90 °С в течение 1–1,5 ч. При добавлении каждой порции брали пробу и измеряли рН-раствора и только после добавления последней порции карбоната никеля получили рН=5,9. Каждый раз при измерении рН раствор охлаждали до 23–25 °С. рН 5,9 – это условия, при которых должны выделиться нерастворимые осадки гидроксидов и нерастворимых солей железа, меди и цинка.

Нерастворимые осадки и карбонат никеля, который не вступает в реакцию, отфильтровали вакуумным фильтрованием. К фильтрату (35 мл) добавили 0,1 мл концентрированной серной кислоты до достижения рН исследуемого раствора 2,02.

Без вакуум кристаллизации, при температуре 20–23 °С, в растворе через 8 суток начали расти крупные кристаллы сульфата никеля.

С целью выбора условий кристаллизации сульфата никеля (получение сульфата никеля марки «хч», получение кристаллогидратов сульфата никеля шести-, пяти-, четырехводного, получение кристаллов сульфата никеля размером 1–1,2 см) нами готовились пересыщенные растворы сульфата никеля из семиводного заводского сульфата никеля марки «ч» Приготовленные растворы обрабатывались наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) с помощью генератора импульсов

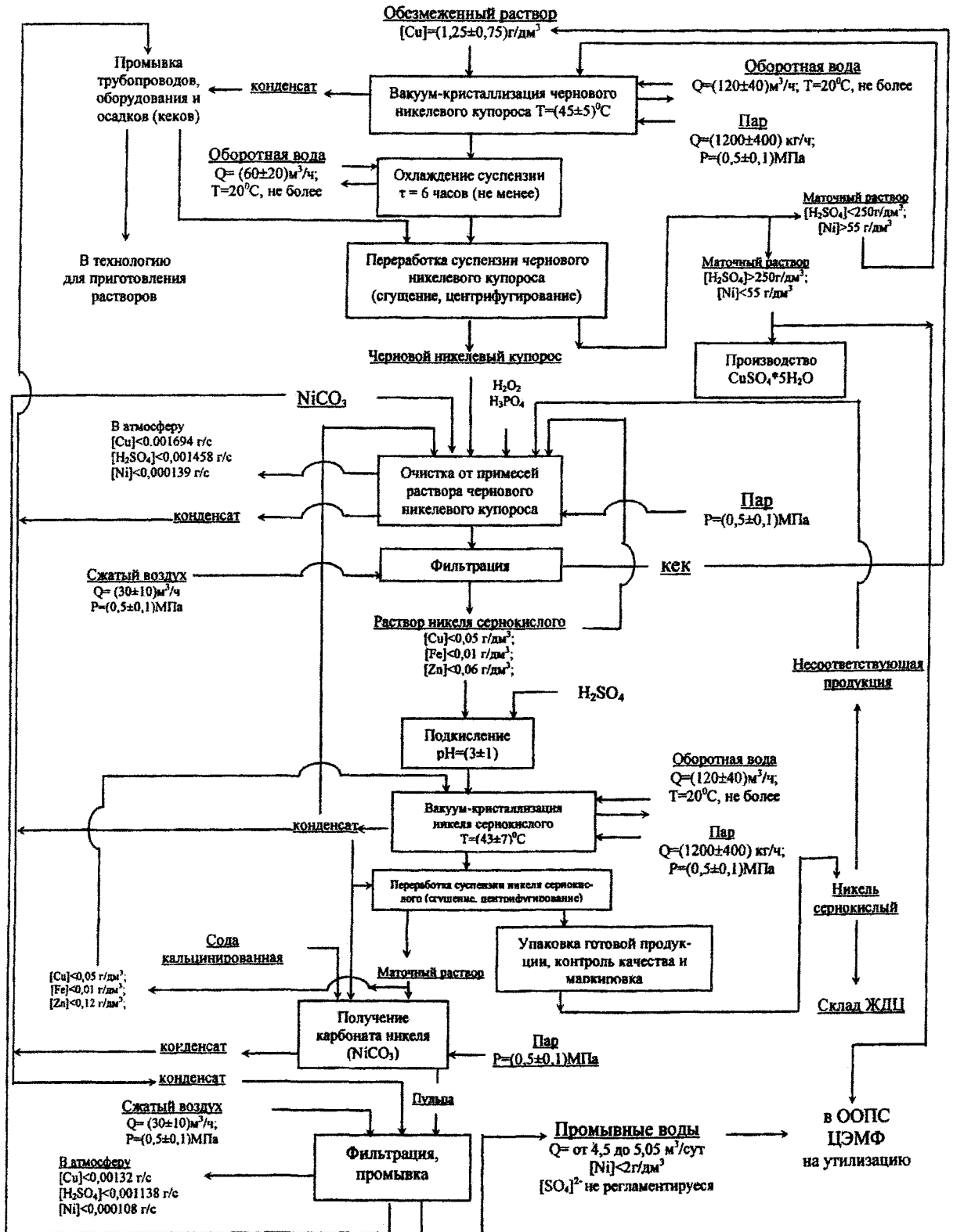


Рис.1. Технологическая схема производства никеля (II) сернокислого 7-водного

GNP-01-7-1 при выходном напряжении 7 кВ, длительности 0,5 наносекунд, с частотой 1000 Гц при токе 1 А. Кроме этого, исследовалось влияние глицерина (CH₂OH-CHOH-CH₂OH), как поверхностно-активного вещества, на скорость появления кристаллов.

Пересыщенный раствор NiSO₄·7H₂O готовили из расчета 85 г семиводного сульфата никеля на 100 г воды (растворимость NiSO₄·7H₂O составляет 76,3 г на 100 г воды при температуре 20 °С) [3]. Для полного растворения соли раствор нагревали до 50 °С при перемешивании. Полученный раствор охлаждали до температуры 18 °С. Выпавшие при этом кристаллы отделяли от маточного раствора и высушивали.

В табл. 1 предложена информация об образовании и свойствах кристаллов NiSO₄·7H₂O, выпавших из 2М-ного раствора его соли. Образец № 1, получен из контрольного варианта раствора соли без введения зародыша, образец № 2, получен из контрольного варианта раствора соли с введением зародыша, образцы № 3, 4, 5, 6 и 7, получены из контрольного варианта раствора соли с введением зародыша и обработанного НЭМИ в течение 10, 15, 30, 45, и 60 мин. Образец № 8, получен из контрольного варианта раствора соли с введением зародыша и при добавлении глицерина в качестве поверхностно-активного вещества.

Кристаллы сульфата никеля, как видно из табл. 1, в случае контрольного варианта (образец № 1) появились на 8-е сутки. В присутствии зародыша сульфата никеля время появления кристаллов сократилось вдвое.

Обработка растворов для процесса кристаллизации (без зародыша) с помощью НЭМИ положительно сказалось на времени появления кристаллов. Наиболее значимое влияние оказывает обработка НЭМИ растворов NiSO₄·7H₂O в течение первых 10 минут (образец 3, начало кристаллиза-

ции на 4-ые сутки), далее для образцов 4, 5, 6 и 7 увеличение времени обработки НЭМИ растворов (15, 30, 45 и 60 минут) приводит к увеличению времени появления кристаллов (от 4 до 6 суток) и стабилизации процесса кристаллизации.

Следует заметить, что размеры кристаллов полученных из облученных растворов электролита несколько меньше, чем в случае контрольного варианта (образец 1) и при добавлении в раствор для кристаллизации глицерина (образец № 8).

Добавка глицерина к раствору электролита кристаллизации NiSO₄·7H₂O (образец 8 табл. 1) способствует увеличению скорости кристаллизации (двое суток по сравнению с восемью сутками в контрольном варианте). Этот факт можно объяснить уменьшением межфазного натяжения на границе зародыш сульфата никеля - раствор. Показатель поверхностного натяжения глицерина ($\sigma \cdot 10^3$ н/м = 59,4) много меньше показателя поверхностного натяжения воды ($\sigma \cdot 10^3$ н/м = 72,75). В нашем случае, глицерин работает как поверхностно-активное вещество (ПАВ). Размеры кристаллов, полученных в присутствии глицерина, незначительно меняются во времени.

Следует заметить, что глицерин снимает также ползучесть кристаллов по стенкам сосуда, что может очистить внутренние поверхности стенок автоклава, в котором реализуется процесс очистки и кристаллизации NiSO₄·7H₂O на производстве.

На основании результатов эксперимента, изложенных выше, нами исследовалось влияние концентрации глицерина на скорость появления кристаллов и их размеры. Результаты этого эксперимента представлены в табл. 2. Поскольку наличие зародышей кристаллов NiSO₄·7H₂O в растворах увеличивает скорость процесса кристаллизации, как показывает эксперимент (табл. 1, образец 2), добавка глицерина осуществлялась в присутствии зародышей кристаллов NiSO₄·7H₂O.

Таблица 1

Влияние облучения наносекундными импульсами и действие глицерина на скорость кристаллизации NiSO₄·7H₂O из пересыщенных растворов

2М раствор электролита NiSO ₄ ·7H ₂ O	Время обработки пересыщенного раствора NiSO ₄ ·7H ₂ O наносекундными электромагнитными импульсами								
	Контрольный вариант без зародыша	Контрольный вариант + зародыш без НЭМИ	10 мин обработки НЭМИ	15 мин обработки НЭМИ	30 мин обработки НЭМИ	45 мин обработки НЭМИ	60 мин обработки НЭМИ	Добавка глицерина без обработки НЭМИ	
Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	
Время появления кристаллов NiSO ₄ ·7H ₂ O	8-е сутки	4-е сутки	4-е сутки	5-е сутки	6-е сутки	6-е сутки	6-е сутки	2-е сутки	
Свойства кристаллов (размеры кристаллов по длине и ширине, см)	отдельные кристаллы, растут во времени длина 1,28 см ширина 0,55 см	кристаллы, растут на зародышах длина 0,86 см ширина 0,45 см	единичные кристаллы растут на дне длина 0,95 см ширина 0,48 см	кристаллы растут на зародышах и на дне длина 0,9 см ширина 0,42 см	кристаллы растут на зародышах и на дне длина 0,88 см ширина 0,38 см	кристаллы растут на зародышах и на дне длина 0,87 см ширина 0,36 см	кристаллы растут на зародышах и на дне длина 0,77 см ширина 0,29 см	единичные кристаллы на дне длина 0,77 см ширина 0,29 см	друза кристаллов растут во времени длина 1,12 см ширина 0,45 см

Таблица 2

Влияние концентрации глицерина на скорость кристаллизации $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из пересыщенных растворов

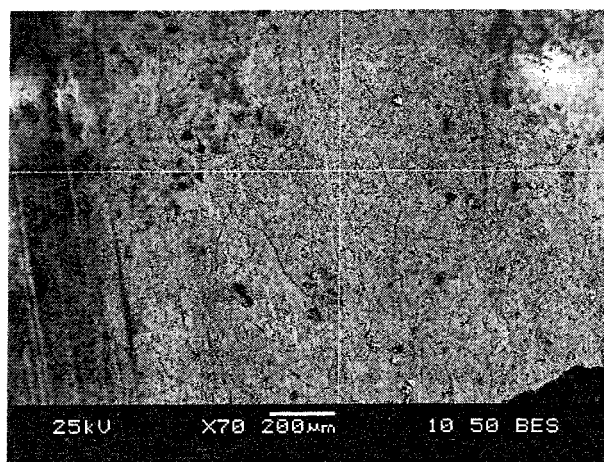
50 мл 2М-ного раствора электролита для кристаллизации $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Добавка глицерина к раствору электролита кристаллизации $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$					
	Контр. вариант + зародыш	Контр. вариант + зародыш + 0,1 мл глицерина	Контр. вариант + зародыш + 0,3 мл глицерина	Контр. вариант + зародыш + 0,5 мл глицерина	Контр. вариант + зародыш + 0,75 мл глицерина	Контр. вариант + зародыш + 1,0 мл глицерина
Номер образца	1	2	3	4	5	6
Время появления кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4-е сутки	2-е сутки	2-е сутки	2-е сутки	2-е сутки	2-е сутки
Свойства кристаллов	Крупные кристаллы, растут во времени на зародышах	Средней величины кристаллы, растут на зародышах во времени	Мелкие единичные кристаллы, растут во времени на зародышах	Мелкие кристаллы, растут во времени на зародышах	Мелкие кристаллы, растут во времени на зародышах	Очень мелкие кристаллы, растут во времени на зародышах

Из табл. 2 видно, что добавка глицерина во всех случаях (образцы 2-8) способствует увеличению скорости процесса кристаллизации. Начало кристаллизации сульфата никеля не зависит от концентрации глицерина в растворе. Но влияние концентрации глицерина в пересыщенном растворе сульфата никеля проявилось на размерах кристаллов, а именно, при добавлении 0,1 мл глицерина к 50 мл раствора сульфата никеля образовались крупные кристаллы, размером в среднем 1,1-1,2 см по длине, с увеличением концентрации глицерина (табл. 2) размеры кристаллов уменьшаются. Кристаллы образца 6 представляют собой друзы из мелких и тонких кристаллов.

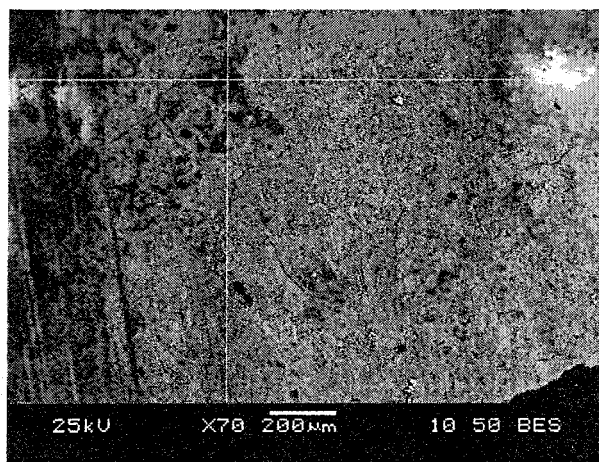
Химический анализ образцов кристаллов сульфата никеля, полученных в контрольном варианте - образец № 1, образцов кристаллов, полу-

ченных при обработке раствора электролита сульфата никеля с помощью НЭМИ - образец № 3 и образцов кристаллов, полученных при добавлении глицерина к раствору электролита сульфата никеля - образец № 8 (табл. 1), который проводился фотометрическим методом, показал, что концентрация ионов железа в кристаллогидратах не превышает 0,001 массовых процентов, что соответствует ОСТ 10910-40.

На рис. 2 представлено изображение поверхности образцов, полученное на растровом электронном микроскопе (при семидесятикратном увеличении), кристаллы которых образовались из пересыщенного раствора сульфата никеля семиводного при обработке его НЭМИ в течение 10 минут. На кадре 01 этого рисунка исследовалась область, максимально отвечающая большей части поверх-



Кадр 01



Кадр 02

Рис. 2. Поверхность образцов, полученных из облученного в течение 10 мин пересыщенного раствора электролита $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

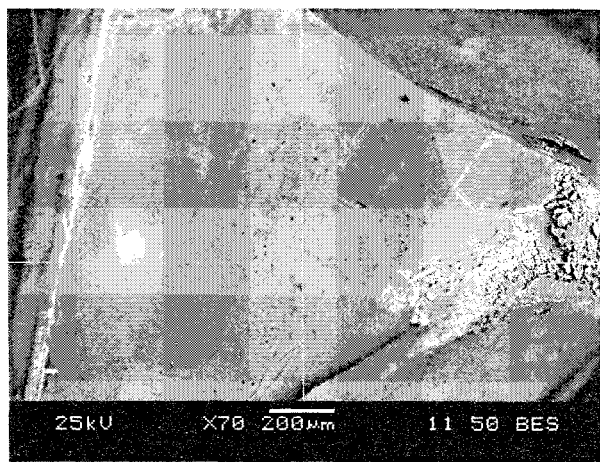
ности кристалла и именно на этой части поверхности массовая доля никеля в % равна 28,51. На более темных участках поверхности (вкраплениях) кадра 02, массовая доля никеля в % составляет 23,94; 15,53 и 21,64 соответственно. На кадре 02, в исследуемой точке рис. 2 массовая доля никеля минимальна, но как показал анализ, на этих участках присутствует углерод, сера и калий, массовая доля которых составляет 37,97; 10,47 и 0,82 % соответственно. Кислорода в этом образце в среднем 55,76 %.

На рис. 3 представлены кадры поверхности кристаллов сульфата никеля, которые выросли из растворов электролита с добавлением глицерина. Кадр 01 снят в исследуемой точке поверхности, наиболее типичной для данного образца, массовая доля никеля, в данном случае, составляет 29,77 %.

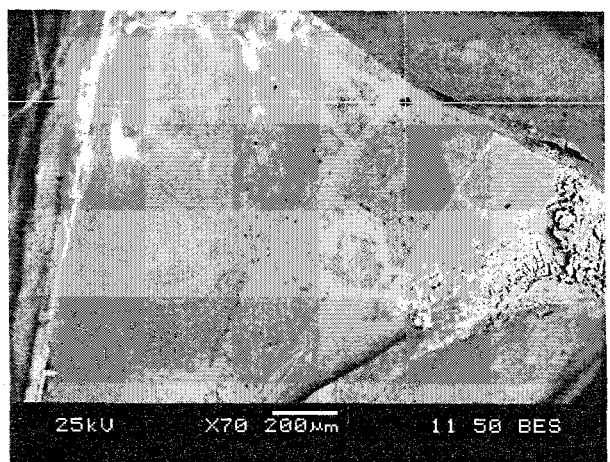
На кадре 02 рис. 3 исследовались редкие мелкие участки темного цвета. Массовая доля никеля, углерода, натрия, серы, калия и хлора на этих участках 15,065 (средняя); 60,07; 1,80; 6,29; 0,58 и 0,88 % соответственно. Массовая доля кислорода в этом образце в среднем составляет 56,84 %. Наличие углерода на поверхности образцов (рис. 2 и 3) объясняется остаточными включениями не прореагировавшего карбоната никеля.

Все исследованные образцы получены из растворов сульфата никеля семиводного $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Подтверждением этого является проведенный нами дифракционный термогравиметрический анализ (ДТА).

Анализ дериватограммы (кривая) рис. 4, снятой в квазиизотермическом режиме, когда нагрев пробы ведется с большой скоростью до начала



Кадр 01



Кадр 02

Рис. 3. Поверхность образцов, полученных из пересыщенных растворов электролита $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с добавкой глицерина

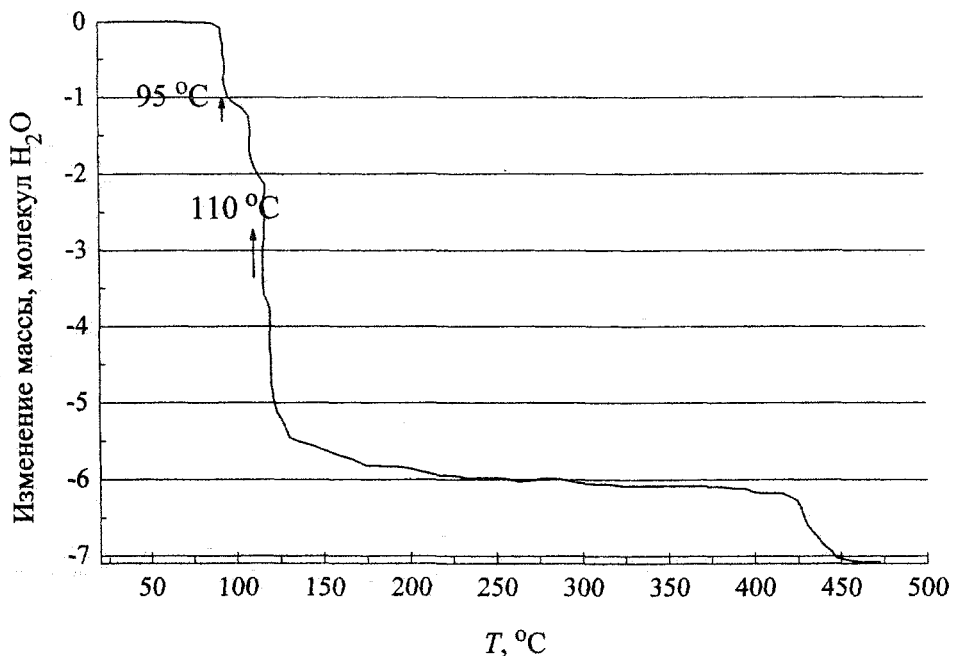


Рис. 4. Дериватограмма, снятая в квазиизотермическом режиме

изменения массы, а далее температура регулируется прибором так, чтобы изменение массы происходило с постоянной малой скоростью показывает, что процесс дегидратации кристаллогидрата сульфата никеля семиводного $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (кристаллы темно-изумрудного цвета) протекает в несколько стадий. При температуре 95°C кристаллогидрат сульфата никеля теряет одну молекулу воды, при этом образуется кристаллогидрат сульфата никеля шестиводного $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при температурах ПО и 120°C уходит две молекулы воды и образуется четырехводный сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и, наконец, при температуре 425°C происходит полная дегидратация и безводный сульфат никеля представляет собой вещество светло желтого цвета [4].

Исследовательская работа относится к области цветной металлургии, а именно получению сульфата никеля из отработанных сернокислых электролитов производства рафинированной меди. Результаты работы показывают, что использование глицерина в качестве добавки к раствору элек-

тролита сульфата никеля увеличивает скорость процесса кристаллизации, способствует увеличению размеров кристаллов сульфата никеля, это в свою очередь положительно сказывается на слеживании продукта при транспортировке. На основании термогравиметрического анализа показано, что при температуре 425°C можно получить безводный сульфат никеля.

Литература

1. RU, патент 2100279 C1, Кл. C01 G 53/10, 2006.
2. SU, авторское свидетельство, 1806096, кл. СОЮ 53/10, 1993.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равдель и К. П. Мищенко. - Л.: Химия, 1983.
4. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев, М. Г. Крашенинников и др. — М.: Металлургия, 1988. - 511 с.