

УДК 66.065.2

Гринь Г.І., Козуб П.А., Синицька Г.М., Жердева С.Ю.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВИЛУЧЕННЯ ЦІННИХ КОМПОНЕНТІВ З
ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ ВИРОБНИЦТВА СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ**

Вступ. Світовий рівень розвитку промисловості та екологічна ситуація в Україні вимагає від розробників хімічної технології якомога повного використання регентів та зменшення негативного впливу на довкілля. Тому на сьогоднішній день основний напрямок ресурсозбереження полягає у поверненні в технологічний цикл цінних компонентів або в отриманні додаткових товарних продуктів.

Однією з технологій, що потребує впровадження заходів ресурсозбереження є виробництво синтетичних алмазів. У технологічному циклі синтезу алмазів утворюються 300 м³ стічних вод на рік, які вміщують 60 г/л сполук мангану, ніколю, феруму та хрому, таким чином втрачається до 40 т на рік металів-розчинників [1]. Тому переробка та повернення їх у виробництво дозволить знизити витрати на сировину та покращити екологічний стан.

Аналітичний огляд методів вилучення сполук ніколю та мангану з розчинів при їх одночасній присутності показав, що недоліком фізичних методів є використання токсичних і вибухонебезпечних реагентів, високі енергетичні витрати на реалізацію та висока тривалість процесу [2,3]. Електрохімічні методи осадження порошків металічного нікелю і манган (IV) оксиду є недоцільними через високу вартість обладнання, яке застосовується для їх впровадження [4,5]. Недоліком сорбційних методів є довга тривалість процесу і те, що вони використовуються тільки для розведених розчинів. Метод цементації є дорогим через застосування в якості реагенту великої кількості металічного марганцю, крім того упарювання розчинів потребує високих енергетичних витрат [6]. Тому найбільш ефективним методом вилучення сполук ніколю та мангану з відпрацьованих розчинів виробництва синтетичних алмазів є хімічне осадження, оскільки він простий в реалізації та економічно обґрунтований [7, 8].

Мета досліджень. Для впровадження хімічного осадження металів – розчинників у технологічний цикл синтезу алмазів необхідно вибрати ефективний осаджувач і визначити основні технологічні параметри, які дозволять досягти повного вилучення сполук ніколю та мангану із розчинів та одержати осад з необхідними характеристиками, такими як гранулометричний склад та розмір часток.

Експериментальні дослідження. У роботі було досліджено відпрацьовані розчини, які одержані під час вилучення нікелю та марганцю з продукту синтезу нітратною кислотою і містять 45 % сполук ніколю, 54 % сполук мангану та 1 % феруму. Крім того, для досліджень було створено модельні розчини, які вміщують тільки сполуки мангану, тільки сполуки ніколю та сполуки мангану з ніколем, зі співвідношенням компонентів, що відповідає відпрацьованим розчинам. При дослідженні визначали залежність процесу осадження і якості одержаних осадів від концентрації реагентів, швидкості перемішування, температури, часу осадження.

Для визначення групи аніонів, що дозволять реалізувати процес осадження сполук ніколю та мангану, які присутні в одному і тому ж розчині, в якості осаджувачів використовували гідроксиди, карбонати, аміак. Жоден з осаджувачів не дозволив селективно осадити компоненти розчину, але було встановлено, що карбонати забезпечили найбільшу ступінь осадження обох компонентів. Тому подальші дослідження були

спрямовані на вивчення процесу спільного осадження сполук ніколю та мангану за допомогою карбонатів.

Для дослідження процесу осадження сполук металів-розчинників різними катіонами було проведено осадження карбонатами кальцію, амоній гідрогену та натрію. Одержані осади були проаналізовані за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА). Дані РФА осаду, одержаного осадженням CaCO_3 (табл. 1), показали, що питомий вміст Fe у суміші металів Mn, Ni, Fe без урахування решти елементів складає 30 % атом., що свідчить про неповне осадження Ni та Mn. Крім того, при використанні CaCO_3 у розчині утворюються сполуки кальцію, які необхідно видаляти з технологічного циклу, що ускладнить технологію.

Таблиця 1 – Характеристика фільтрату та осаду після взаємодії відпрацьованого розчину з осаджувачем

Осаджувач	Колір осаду	Фільтрат	Питомий вміст металів в осаді, % атом.		
			Манган	Нікол	Ферум
CaCO_3	світло-коричневий	світло-зелений	55	15	30
NH_4HCO_3	коричневий	зелений	66	30	4
Na_2CO_3	насичено-коричневий	білий	47	52,9	0,1

У процесі осадження з використанням NH_4HCO_3 також відбувається неповне вилучення сполук Ni, питомий вміст якого складає 30 % атом. (табл. 1). Крім того, NH_4HCO_3 є нестійкою речовиною, яка при підвищенні температури та при перебігу побічних реакцій може розкладатися з виділенням аміаку, тому її застосування потребує додаткових витрат на забезпечення стабільної роботи відділення.

Na_2CO_3 дає змогу максимально повно осадити сполуки мангану і ніколю, оскільки дані питомого вмісту металів у осаді найбільш повно співпадають зі складом початкових розчинів. До того ж у результаті хімічної взаємодії натрій карбонату з нітратами ніколю, мангану, феруму утворюється натрій нітрат, який можна використовувати у технологічному циклі на стадії збагачення продукту синтезу.

Таким чином, експериментально встановлено, що найефективнішим аніоном є CO_3^{2-} і катіоном Na^+ , які поєднує в собі Na_2CO_3 . Тому для подальших досліджень процесу розділення нікол (II) нітрату, манган (II) нітрату та ферум (II) нітрату було обрано досить розповсюджений і доступний натрій карбонат.

Оскільки натрій карбонат та натрій гідроген карбонат різняться значенням рН середовища, а саме у Na_2CO_3 рН =9,6, а NaHCO_3 рН =8,2, то можлива принципова різниця механізмів осадження з їх використанням, і в подальшому із натрій карбонатних солей для дослідження процесу осадження застосовували Na_2CO_3 та NaHCO_3 .

Для визначення оптимальних параметрів осадження сполук ніколю, мангану та феруму були проведені дослідження впливу концентрації реагентів, рН середовища, ОВП, перемішування і способу внесення реагентів.

Експеримент виконувався за наступною методикою: готували суспензії NaHCO_3 і Na_2CO_3 , брали зразки відпрацьованого розчину відділення вилучення металів-розчинників технології синтезу алмазів або зразки модельного розчину, суспензію і розчин приливали частками по 10 мл, в залежності від умов експерименту змінювали послідовність внесення – відпрацьований розчин до суспензії та суспензія до відпрацьованого розчину. Після кожного додавання суспензії розчин перемішували протягом 5 хв, фіксували зміну рН та ОВП.

Концентрацію зразків суспензій обирали відповідно до стехіометричного співвідношення реакцій взаємодії нікол (II) нітрату, манган (II) нітрату та ферум (II) нітрату з Na_2CO_3 та NaHCO_3 . Одержані осади та маточні розчини аналізували на вміст сполук ніколю та мангану.

Отримані залежності значення рН розчину від об'єму суспензії осаджувача та відпрацьованого розчину показали, що при внесенні відпрацьованого розчину до суспензій Na_2CO_3 і NaHCO_3 та внесенні суспензій до відпрацьованого розчину процес осадження відбувався за однією схемою – спочатку нейтралізація, а потім сам процес осадження. Нейтралізація кислих розчинів за допомогою Na_2CO_3 закінчувалась вже при додаванні 30 мл суспензії, а NaHCO_3 лише при 50 мл (крива 3,4 рис. 1) це пов'язано з тим, що значення рН Na_2CO_3 більше за рН NaHCO_3 . У випадку додавання відпрацьованого розчину до суспензій Na_2CO_3 і NaHCO_3 значення рН знижувалось повільно (крива 1,2 рис. 1) і відповідно до цього, процес осадження мав поступовий характер, на відміну від внесення суспензії до відпрацьованого розчину (крива 3,4 рис. 1).

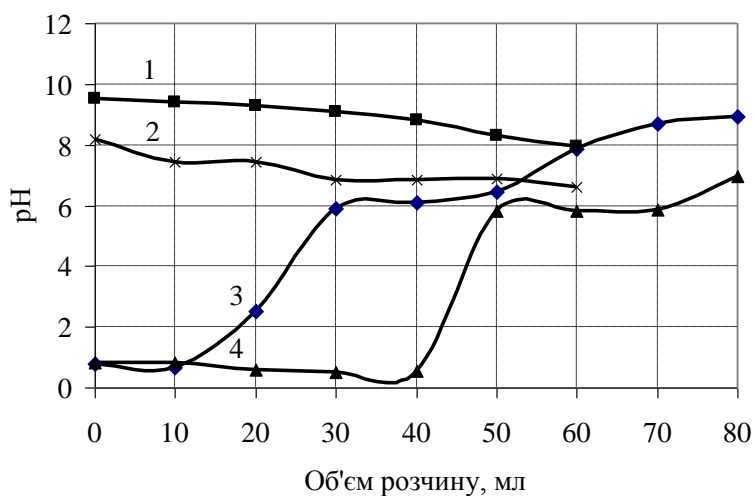


Рисунок 1 – Залежність рН розчину від об'єму суспензії осаджувача та відпрацьованого розчину і способу додавання суспензії

- 1 – внесення відпрацьованого розчину до суспензії Na_2CO_3 ;
 2 – внесення відпрацьованого розчину до суспензії NaHCO_3 ; 3 – внесення суспензії Na_2CO_3 до відпрацьованого розчину; 4 – внесення суспензії NaHCO_3 до відпрацьованого розчину

На підставі проведених досліджень щодо визначення залежності ступеня осадження сполук ніколю та мангану від виду осаджувача і способу додавання суспензії (табл. 2) було встановлено, що осадження з використанням NaHCO_3 при внесенні відпрацьованого розчину до суспензії є більш ефективним, тому що дозволив одержати найвищий ступінь осадження 93,14 %.

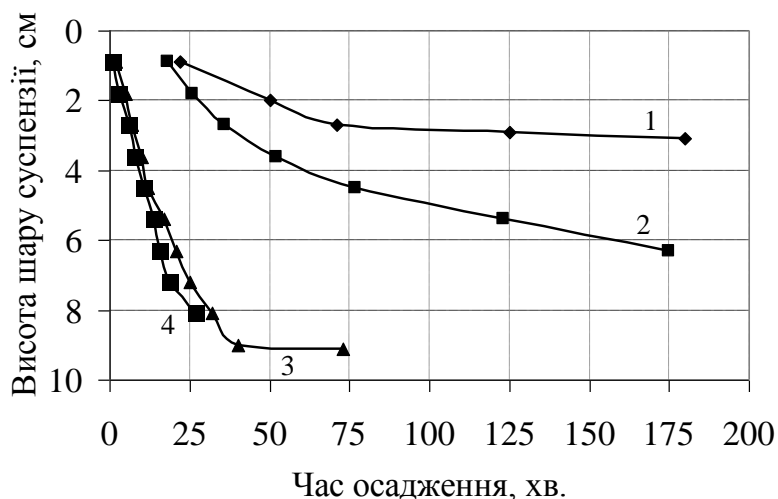


Рисунок 2 – Седиментаційні криві осадів, що отримані за різних умов
 1 – внесення суспензії Na_2CO_3 до відпрацьованого розчину; 2 – внесення суспензії NaHCO_3 до відпрацьованого розчину; 3 – внесення відпрацьованого розчину до суспензії Na_2CO_3 ; 4 – внесення відпрацьованого розчину до суспензії NaHCO_3

Таблиця 2 – Залежність ступеня осадження сполук ніколю та мангану від виду осаджувача та способу внесення суспензії

Параметри	Внесення суспензії до відпрацьованого розчину		Внесення відпрацьованого розчину до суспензії	
	Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
Ступінь осадження сполук ніколю та мангану, %	64,96	79,1	82,3	93,14
Розмір часток, мкм	17,05	24,23	56,35	69,25

Крім ступеню осадження сполук ніколю, мангану, феруму з відпрацьованих розчинів, важливою характеристикою для технології є розмір часток осадів, який визначає швидкість та енергоємність фільтрування.

У ході досліджень за допомогою седиментаційного аналізу було встановлено, що на швидкість осадження сполук ніколю і мангану впливає послідовність внесення осаджувача: осаджувач до відпрацьованого розчину (1, 2 криві на рис. 2) чи відпрацьований розчин до осаджувача (3, 4 криві на рис. 2).

Отримані результати показали, що внесення відпрацьованого розчину до осаджувача, дозволяє одержувати осади з розміром часток у 3 рази більшим, ніж при внесенні осаджувача до відпрацьованого розчину (табл. 2).

Для встановлення складу осаду, що утворився в результаті осадження натрій гідроген карбонатом, було проведено термічний аналіз. На підставі комплексного аналізу кривих ДТА і ТГ (рис.3), даних фізико-хімічних властивостей сполук ніколю, мангану, феруму та можливих реакцій розкладання вище вказаних сполук, було встановлено наявність NiCO_3 , MnCO_3 , NaHCO_3 . Натрій гідроген карбонат (рис. 3) починав розкладатися при температурі 373 К, нікол (II) карбонат – при 523 К, манган (II) карбонат – при 713 К.

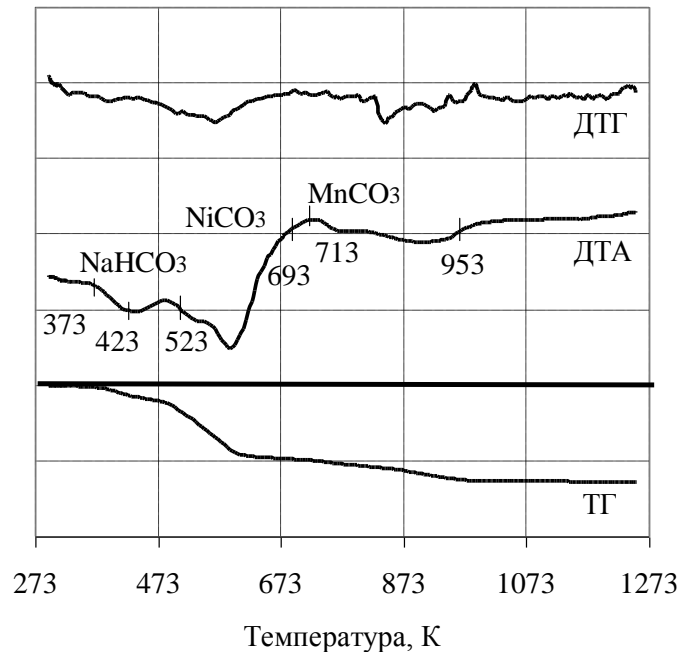


Рисунок 3 – Термічний аналіз одержано осаду

Висновки. Таким чином, на підставі проведених досліджень було встановлено, що натрій гідроген карбонат є кращим осаджувачем сполук металів – розчинників з відпрацьованого розчину виробництва синтетичних алмазів, оскільки він дає змогу одержати осади вищої якості (розмір часток ~ 70 мкм) та ступень осадження сполук ніколю та мангану 93 %. Було показано, що на якість отриманих осадів впливає спосіб внесення суспензії осаджувача – додавання відпрацьованого розчину до осаджувача, який дозволив підвищити ступень осадження металів на 14 % та одержати у 3 рази більші за розміром частки осаду порівняно з іншими способами.

Тому для технології вилучення сполук ніколю, мангану, феруму у виробництві синтетичних алмазів рекомендовано використовувати натрій гідроген карбонат. На основі цих даних була запропонована ресурсозберігаюча технологічна схема очистки розчинів відділення підготовки алмазного концентрату, яка дозволить повернути у виробництво синтетичних алмазів сполуки ніколю та отримати манган (II) сульфат у вигляді придатному для використання в інших галузях промисловості.

Література

1. Семенов Е.А., Ковальчук О.А., Сеницкая А.М., Гринь Г.И., Козуб П.А. Анализ основных причин загрязнения окружающей среды в производстве искусственных алмазов: сб. докладов междунар. науч.-методич. конференции [«Экология – образование, наука и промышленность»], (Белгород, 23–25 января 2002 г) / БелГТАСМ.– Белгород, 2002.– С. 211–212, III.
2. Мильнер А.А., Путивльский В.В., Запольский А.К. Переработка высококонцентрированных солянокислых сточных вод, содержащих никель и марганец // Химия и технология воды.– 1983.– Т.5, №4.– с. 343–347.
3. Способ переработки сточных вод гальванических производств: А.с. 1354623 А1 СССР, МКИ С 02 F 9/00, 1/04 / Ковзель В.М., Птухин В.А., Одинцов В.А. и др. (СССР). – № 3837217/26; Заявлено 04.01.85; Опубл. 15.12.94.
4. Громов С.Л., Золотников А.Н. Очистка сточных вод методом гальвано – коа-

гуляции // Химическая промышленность.– 1993.– №3–4. – с. 61–62.

5. Пат. 2152360 RU, МКИ С 02 F 1/62, 1/28, 1/52. Способ очистки сточных вод от ионов металлов / Сватовская Л.Б., Шершнева М.В., Панин Л.В., Тарасов А.В., Смирнов Т.В., Смирнов А.В. – № 98116012/124; Заявлено 24.08.1998; Опубл. 10.07.2000.

6. Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А. Выделение никеля из растворов после извлечения сверхтвердых материалов // Сверхтвердые материалы.– 1984.– №3.– с. 11–14.

7. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов: А.с. 1736949 СССР МКИ С 02 F 1/62 / Пшежецкий В.С., Вайнберг Ю.П., Ладыгин А.Е., Шкинёв В.М.– № 4796828/26; Заявлено 10.01.90; Опубл. 30.05.92, Бюл. № 20.

8. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа.– М.: Химия, 1970.– 472 с.

УДК 66.065.2

Гринь Г.И., Козуб П.А., Сеницкая А.М., Жердева С.Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАНЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

В статье приведены результаты исследований разделения металлов – растворителей из отработанных растворов производства синтетических алмазов при помощи кальций карбоната, аммоний гидрокарбоната, натрий карбоната и натрий гидрокарбоната. По данным исследований определен наиболее целесообразный реагент для разделения нитратов никеля, марганца и железа. Приведены зависимости значений pH раствора от объема суспензии осадителя и отработанного раствора. В ходе исследований было определено, что на процесс седиментации соединений никеля и марганца влияет последовательность внесения осадителя: отработанный раствор к осадителю или осадитель к отработанному раствору. Определен состав осадка, полученного в процессе осаждения при помощи натрий гидрокарбоната.

Gryn G.I., Kozub P.A., Sinitskaya A.M., Zherdeva S.U.

RESEARCH OF EXTRACTION PROCESS OF VALUABLE COMPONENTS FROM A SPENT SOLUTIONS OF MANUFACTURE OF SYNTHETIC DIAMONDS

In article results of researches of separation of metals-solvents from solutions in manufacture of synthetic diamonds by means of a carbonate of calcium, a hydrocarbonate of ammonium, a carbonate of sodium and a sodium hydrocarbonate are resulted. According to researches the most expedient reagent for division of nitrates of nickel, manganese and iron is defined. Dependences pH a solution from suspension volume substance which besieges and the fulfilled solution are resulted. During researches it was establish, that process sedimentation nickel and manganese connections is influenced by sequence of addition substance which besieges: the fulfilled solution to substance which besieges or substance which besieges to the fulfilled solution. The structure of a deposit which is received in the course of sedimentation by means of a sodium hydrocarbonate is defined.