

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУЖКИ ДЛЯ ЦЕМЕНТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

*А.С. Ковчур, Р.А. Москалец*

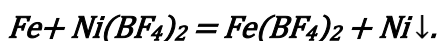
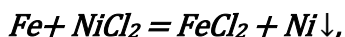
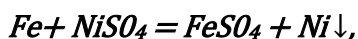
Широкое распространение гальванических операций на предприятиях машиностроения приводит к образованию большого числа отходов, содержащих ценные компоненты. Также на предприятиях машиностроения при обработке деталей в цехах образуется большое количество стружки. Существующие способы переработки отходов гальванических производств требуют значительных затрат. Один из способов извлечения цветных металлов – метод цементации (проведение реакций замещения). Для удешевления материалов используемых для проведения реакции предлагается применение железной стружки образующейся при обработке деталей в цехах машиностроительных предприятий.

В работе поставлена цель по проведению исследования на возможность проведения реакции замещения с использованием доработанной и активированной железной стружки, которая позволяет на выходе получить порошок цветных металлов, пригодный для дальнейшего использования.

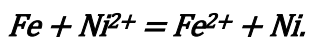
Для достижения поставленной цели были проведены исследования химического состава отработанных гальванических растворов содержащих ионы никеля, определена возможность использования активированной железной стружки, проведены теоретические изыскания на предмет осуществления реакции замещения в отработанных гальванических растворах. Исследованы условия возникновения и протекания химической реакции при использовании активированной железной стружки.

Так как цементация является процессом контактного электрохимического вытеснения одних металлов другими из их соединений, находящихся в растворах или в расплавах, то при расположении нормальных электродных потенциалов металлов, которые были измерены при 25 °С, в порядке увеличения их алгебраических величин получается электрохимический ряд напряжений. Каждый металл в этом ряду, имеющий более высокое потенциальное число, способен вытеснить из растворов или расплавов все металлы с меньшим потенциальным числом; при этом сам вытесняющий металл переходит в раствор или расплав.

Здесь возможно провести аналогии с гальваническими элементами: металл с отрицательным потенциалом вытеснит из раствора металл с положительным потенциалом и сам при этом перейдет в раствор. Например, если в какие-либо кислые растворы, содержащие никель, погрузить железную пластинку, то на ней с течением времени начнет выделяться металлический никель, а железо будет переходить в раствор по реакции:



Протекающий по этим реакциям химический процесс состоит в переходе электронов от одного элемента к другому:

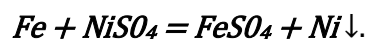


Эти процессы, основанные на химических реакциях замещения из растворов металлов с большим потенциальным числом металлов с меньшим потенциальным числом, в порошковой металлургии и гальванотехнике называют цементацией. Еще можно встретить такое название этих процессов, как контактное восстановление металлов из растворов или же реакции замещения.

В лабораторных условиях был проведен ряд экспериментов, направленных на выявление оптимальных параметров описанных выше процессов, позволяющих получить максимальный выход никеля и при этом до минимума сократить затраты на реагент-осадитель.

В результате экспериментов в качестве металла-осадителя было выбрано порошковое железо (можно опилки). Выбор обусловлен, во-первых, широкой распространенностью и низкой стоимостью железа, по сравнению с другими металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений левее никеля. Во-вторых, побочным продуктом процесса осаждения является железный купорос, который широко применяется в промышленности и сельском хозяйстве.

Процесс осаждения никеля проводится по формуле



Осадок железа отделяется цементированием, в растворе остается сульфат железа. После выпаривания раствора получается кристаллический железный купорос  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . Железо берется с незначительным избытком – в раствор добавляли 33 грамма железа. В результате образуется 36,9 грамм никеля. Однако из-за избытка железа никель сильно загрязнен им. Поэтому необходима магнитная сепарация осадка.

При этом процессы растворения и осаждения металлов из растворов регулируются двумя противоположно направленными по действию силами. Это силы электролитической упругости растворения и осмотического давления ионов, содержащихся в растворе.

Например, реакция растворения железа и осаждения никеля в рассматриваемой системе железо — раствор его ионов, и никель — раствор его ионов, протекает под воздействием разности величин осмотического давления и электролитической упругости растворения. Эта разность создает потенциал (разность зарядов между двойным электрическим слоем у электрода и общей массой раствора). У железа электролитическая упругость значительно больше величины осмотического давления, и значение разности будет отрицательным; следовательно, в этом случае железо имеет электроотрицательный потенциал. У никеля, наоборот, величина упругости растворения меньше величины осмотического давления, разность будет положительной и он при этом имеет электроположительный потенциал.

В процессе прохождения реакции замещения в растворе никеля железом концентрация ионов железа будет возрастать, а концентрация ионов никеля уменьшаться. Электроотрицательный потенциал железа вследствие увеличения осмотического давления ионов будет уменьшаться; электроположительный потенциал никеля также будет уменьшаться (возрастает осмотическое давление ионов). Когда оба электродных потенциала сравняются по величине и по знаку, реакция прекратится.

Зависимость между существующим потенциалом электрода и концентрацией ионов его вещества в растворе можно выразить уравнением [1]

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln c, \quad (1)$$

где  $E$  – электродный потенциал, соответствующий данной концентрации ионов в растворе;

$E_0$  – нормальный электродный потенциал;

$n$  – валентность металла;

$F$  – число Фарадея,  $F = 96487$  Кл/г-экв;

$R$  – газовая постоянная,  $R = 8,3143$  Дж / Моль·К;

$T$  – температура, К;

$c$  — концентрация ионов, г-экв/л.

Скорость данной реакции замещения можно определить скоростью, с которой электроны удаляются с одного электрода и передаются соответственно другому

электроду. Величина этой скорости в свою очередь зависит от разности имеющихся потенциалов электродов. Чем меньше отличие друг от друга имеют потенциалы металлов, тем меньше будет разность потенциалов а, следовательно, и скорость цементации. На практике для цементации подбирают такие пары электродов, у которых разность потенциалов была бы возможно большей.

Электродный потенциал при 18 °С после подстановки в уравнение значения газовой постоянной и замены натурального логарифма десятичным примет вид [1]:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \cdot \lg c . \quad (2)$$

Существует ряд других факторов, которые оказывают влияние на ход и результат реакции цементации:

1. Цементирующие или восстанавливающие металлы должны образовывать растворимые соединения с анионом, который имеет связь с замещающими металлами. К примеру, железо не создает растворимые комплексные соединения с аммиаком, поэтому железом не удастся замещать никель в аммиачных растворах. Следовательно, железо не может перейти в раствор, а образует  $Fe(OH)_2$  или  $Fe(OH)_3$ .

2. Восстанавливающего металла, как правило, должно быть избыточное количество в твердой фазе, особенно в том случае, когда приходится делать осаждение очень малого количества более электроположительного металла. Это и понятно, так как реакции замещения протекают на поверхности восстанавливающего металла, и чем более развита эта поверхность, тем быстрее и полнее протекает реакция.

Для определения остаточных концентраций металла в растворе следует упомянуть о том, что в настоящее время большое распространение получила теория коррозионной модели в процессе цементации. Согласно этой теоретической модели, протекающие процессы цементации можно рассматривать как аналог короткозамкнутого коррозионного гальванического элемента, в результате работы которого анодные участки металла подвергаются растворению, а на катодных участках происходит разряд и осаждение ионов извлекаемого из раствора металла. На рис.1 показан один из вариантов структуры получающихся на выходе реакции цементационных элементов, где в качестве металла-цементатора служат частицы железа (Fe).

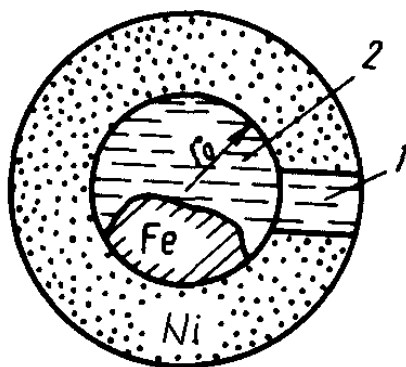


Рисунок 1 – Схема цементационных элементов  $Fe-Ni$ : 1 – эквивалентная пора в цементном осадке; 2 – раствор внутри полости;  $r_0$  – начальный радиус частицы металла-цементатора

Так в процессе цементации никеля железом масса и размер частиц металла-цементатора железа уменьшаются, а толщина слоя цементируемого металла никеля увеличивается. Остаточную концентрацию ионов металла  $Me_2(Ni)$  в растворе после прошедшей цементации его металлом  $Me_1(Fe)$  возможно рассчитать, исходя из существующего равенства их потенциалов в реальных растворах с учетом поляризационных явлений [2]:

$$\varphi_{01} + \frac{R \cdot T}{z_1 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Me_1^{z_1^+}}}{a_{Me_1}} + \Pi_1 = \varphi_{02} + \frac{R \cdot T}{z_2 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Me_2^{z_2^+}}}{a_{Me_2}} - \Pi_2, \quad (3)$$

откуда

$$a_{Me_2^{z_2^+}} = a_{Me_2} \cdot \exp \left\{ \frac{z_2 \cdot F}{R \cdot T} \cdot [(\varphi_{01} - \varphi_{02}) + (\Pi_1 - \Pi_2) + \frac{R \cdot T}{z_1 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Me_1^{z_1^+}}}{a_{Me_1}}] \right\}, \quad (4)$$

где  $\Pi_1$  – полная поляризация на анодных участках цементационных элементов, В;

$\Pi_2$  – полная поляризация на катодных участках цементационных элементов, В;

$\varphi_{01}$  – потенциал более положительного электрода;

$\varphi_{02}$  – потенциал менее положительного электрода;

$$\frac{a_{Me_1^{z_1^+}}}{a_{Me_1}} = Fe^{3+}/Fe = -0,036;$$

$$\frac{a_{Me_2^{z_2^+}}}{a_{Me_2}} = Ni^{2+}/Ni = -0,25. [2]$$

По ряду причин, которые имеют кинетическую природу, остаточные концентрации ионов вытесняемого металла в растворе могут оказаться фактически выше (иногда на несколько порядков), чем рассчитанные по приведенному уравнению.

В аппаратурном оформлении проистекающего процесса наиболее эффективным можно считать контактный способ восстановления, использующий принципы полного противотока. А собственно способ контактного восстановления можно осуществить в двух вариантах: при помощи приспособлений, перемешивая исходный раствор с порошком, и просачиванием исходного раствора сквозь слой порошка.

Второй вариант наиболее соответствует принципу противотока, что можно назвать основным его преимуществом. В этом случае наиболее концентрированный раствор соприкасается с наименее отработанной частью порошка в начале процесса и тем самым повышается степень использования как собственно раствора, так и металлического порошка. Наиболее обедненный раствор реагирует со свежей порцией порошка, что, по сути, и обеспечивает максимальную глубину очистки раствора.

Однако при использовании этого способа трудно осуществить равномерное просачивание раствора через слой, состоящий из порошка металла-цементатора. В ходе химической реакции по отдельным местам могут образовываться каналы с повышенной циркуляцией, и в то же время в других местах циркуляция раствора может быть слабая, и порошок металла-цементатора вступит в реакцию не весь. Наличие этого факта приводит к неоправданно большому расходу порошка на непроизводительное растворение.

При осуществлении процесса по способу перемешивания можно добиться частичного противотока, применяя ряд последовательно включенных аппаратов, в которых происходит реакция, причем свежий порошок загружают в аппарат для окончательной очистки раствора.

Нужно отметить, что способ перемешивания более доступен для механизации и автоматизации процесса.

Исходя из данных, опубликованных в источниках [4 – 5], описанный выше химический процесс цементации металлов можно применить для очистки гальванических отходов, в частности кислых растворов, содержащих ионы никеля, а в качестве металла-цементатора использовать железную стружку, образующуюся в цехах механической обработки деталей. Согласно существующей классификации И.А. Тиме при обработке резанием конструкционных материалов в стандартных условиях могут образовываться четыре вида стружки: элементарная, суставчатая, сливная и надлома. Внешний вид всех перечисленных типов стружки изображен на рис. 2 [3].

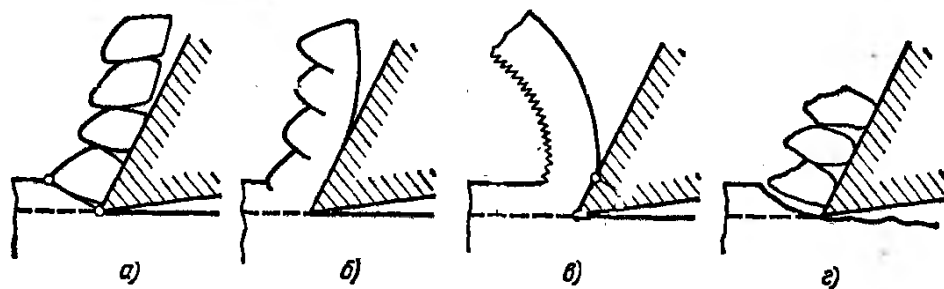


Рисунок 2 – Типы стружек, образующихся при резании пластичных и хрупких материалов

Элементный вид стружки (рис. 2 а) может состоять из некоторых «элементов», приблизительно одинаковых по форме, но не связанных или очень слабо связанных друг с дружкой. У суставчатого вида стружки (рис. 2 б) разделение ее на отдельные фрагментные части не происходит. Скалывающая поверхность только наметилась, но при этом она не пронизывает этот вид стружки по всей ее толщине. Из-за этого стружка имеет как бы отдельные «суставы», но без нарушения связей между ними.

Основным признаком для сливной стружки (рис. 2 в) является ее сплошность (непрерывность). Если на пути движения сливной стружки нет никаких препятствий, то она сходит непрерывной лентой, завиваясь в плоскую или винтовую спираль, пока часть стружки не отламывается под действием собственного веса. Она сравнительно гладкая, а при высоких скоростях обработки резанием отполирована в результате трения о переднюю поверхность инструмента. Стружка надлома (рис. 2 г) состоит из отдельных, не связанных друг с другом кусочков различной формы и размеров. Образованию стружки надлома сопутствует мелкая металлическая пыль. Поверхность разрушения может располагаться ниже поверхности резания, в результате чего поверхность резания покрывается следами от выкрошенных из нее кусочков стружки. Исходя из приведенной выше существующей классификации стружки, экономически целесообразно использовать в процессах цементации элементную (рис. 2 а) и стружку надлома (рис. 2 г), исходя из того, что затраты на дальнейшую обработку для использования данной стружки в качестве металла-цементатора несколько ниже, чем для сливной и суставчатой стружки.

Нужно помнить также, что состояние поверхности металла-цементатора в нашем случае – это предварительно измельченная сливная и суставчатая стружка – играет большую роль в протекании процессов цементации. Одной из причин плохого протекания этого вида химической реакции, особенно в начальной его стадии, является наличие окисных пленок на поверхности металла-цементатора. Окисные пленки нередко являются главной причиной увеличения периода индукции при цементации. На частицах железного порошка, полученного из металлической стружки на границе металл — окисел находится оксид  $FeO$ , а внутренний и внешний слои могут быть представлены соответственно оксидами  $Fe_3O_4$  и  $\gamma-Fe_2O_3$ . На поверхности частиц никелевого порошка это  $NiO$ .

Нередко оксиды на поверхности металла-цементатора являются причиной образования плотных малопористых цементных осадков. При значительной величине сопротивления пленки окислов ( $R_{ок}$ ) электрохимическая реакция в цементационном элементе становятся вялотекущей и малозаметной. При этом процесс разряда ионов может вообще не начаться или проходить с выделением плотных и малопористых осадков. Существующие пленки оксидов на поверхности некоторых металлов оказываются настолько плотными и прочными, что такие металлы, несмотря на наличие у них электроотрицательного потенциала, практически совсем не вытесняют более положительные металлы из их растворов.

Предварительная процедура активации поверхности металла-цементатора позволяет без особого труда устранить указанные выше затруднения. Удаление образовавшейся пленки оксидов с поверхности металла может быть осуществлено как механическими объединёнными с измельчением стружки, так и химическими методами. К механическим

методам могут быть отнесены методы абразивного истирания, воздействия ультразвука кавитационного режима, ударные воздействия и др. Химические методы активации поверхности металлов чаще всего связаны с использованием различных кислот. Хорошим средством для активации железа является предварительная обработка его растворами серной или соляной кислот [2].

В заключение следует отметить, что в результате проведенных исследований установлено: процесс цементации металлов можно использовать для утилизации отходов гальванических производств. Предлагаемый метод является ресурсосберегающим, экологобезопасным и важным в плане импортозамещения.

При проведении дальнейших исследований необходимо экспериментальное уточнение расчетов, полученных при использовании формул (3), (4).

#### Список использованных источников

1. Кипарисов, С. С. Порошковая металлургия : учебник / С. С. Кипарисов, Г. А. Либенсон. – Москва : Металлургия, 1980. – 496 с.
2. Алкацев, М. И. Процессы цементации в цветной металлургии / М. И. Алкацев – Москва : Металлургия, 1981. –116 с.
3. Бобров, В. Ф. Основы теории резания металлов / В. Ф. Бобров – Москва : Машиностроение, 1975. – 344 с.
4. Москалец, Р. А. Экологические проблемы утилизации хрома и никеля в гальваническом производстве. / Р. А. Москалец, А. С. Ковчур // Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности : материалы международной научной конференции, Витебск, ноябрь 2011. – С. 234-236.
5. Ковчур, А. С. Исследование процесса очистки сточных вод гальванических производств / А. С. Ковчур, Р. А. Москалец // Техника и технология защиты окружающей среды : материалы международной научной конференции, Минск, октябрь 2011. – С. 129-132.

*Статья поступила в редакцию 15.03.2012*