

Л.А. Фролова, О.А. Півоваров, Е.Г. Цьопич

Одержання фериту нікелю з концентрованих стічних вод

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8,
м. Дніпропетровськ-5,49005, Україна, e-mail: ugxtu@dicht.dnepropetrovsk.ua

Досліджено можливість одержання фериту нікелю з концентрованих стічних вод гідрофазним методом. Вивчено кінетику процесу. Розглянуто вплив основних параметрів процесу на фазовий склад одержуваних порошків. Запропоновано механізм трьохстадійної феритизації. Показано, що осадження при відповідних умовах дає можливість одержувати нанодисперсні порошки фериту нікелю.

Ключові слова: стічні води, ферит нікелю, феритоутворення, сумісне осадження.

Стаття постуила до редакції 06.02.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Нанодисперсні ферити нікелю широко використовуються в радіоелектронній апаратурі. Для виготовлення якісних матеріалів необхідно використовувати вихідну сировину, яка володіє певними формою і розміром часток, кристалічною решіткою, хімічною чистотою [1].

Багато в чому це визначається обраною технологією одержання фериту нікелю. У літературі приводяться різноманітні методи одержання феритів нікелю. Традиційні технології синтезу, засновані на твердофазній взаємодії оксидів, гідроксидів або солей відповідних металів, мають певні недоліки [2-6].

Гідрофазний спосіб має ряд переваг: низька температура синтезу, висока дисперсність і монодисперсність порошків, гарна відтворюваність властивостей [7-9].

З іншого боку, проблема вилучення полівалентних металів із стічних вод стає більш актуальною в умовах ресурсної залежності України від зовнішніх джерел сировини [10-11]. Практичний інтерес для їх утилізації представляють відпрацьовані розчини і промивні води гальванічних і травильних виробництв. У даній роботі розглядається спосіб одержання феритів нікелю зі стічних вод гальванічного виробництва.

І. Об'єкти і методи досліджень

Одержання співосаджених сполук здійснювалося шляхом зливання при безперервному перемішуванні відповідної суміші розчинів сульфатів з необхідним співвідношенням катіонів (як у фериті) і концентрованого розчину осаджувача з наступним окислюванням киснем повітря.

Як об'єкти дослідження використовувалися реальні стічні води двох груп: травильні залізовмісні і нікельвміщуючі. Їх хімічний склад по вмісту металів представлений у табл. 1.

Концентрація Ni^{2+} в отриманих зразках визначалася комплексонометрично. Концентрацію заліза визначали перманганатним і біхроматним методами. Для контролю ходу реакції реактор був обладнаний електродною системою, що включає в себе скляний електрод ЕСЛ 43-07 для виміру рН, платиновий електрод для виміру окислювального потенціалу і електрод порівняння ЕВЛ-1М3. Контроль температури здійснювали за допомогою термостата. Для дослідження процесу осадження витримували співвідношення $Fe^{2+}:Ni^{2+} = 2:1$. У якості осаджувача використовували 25 % розчин їдконого натру.

Всі осади промивалися до негативної реакції на сульфат-іон. Після осадження суспензію залишали на

Таблиця 1

Вміст іонів полівалентних металів у стічних водах

Стічні води ліній	Вміст Me^{2+} , г/л	рН	Колір
Травлення	140	1-2	блідо-зелений
Нікелювання	60,0	4,5	блакитний

48 годин у матковому розчині. Після витримки осад відокремлювали шляхом магнітної сепарації. Відмиті і відфільтровані осад сушили при 100 °С.

Дослідження процесу дегідратації феритів нікелю методом ДТА й ТГ проводили на приладі "Derivatograph-Q" у динамічному режимі в інтервалі 25 – 1000 °С при швидкості нагрівання 100 °С/хв. Фазовий склад висушених порошків визначався методом рентгенофазового аналізу (ДРОН-2.0, Cu-K_α-випромінювання). Растрова електронна мікроскопія з рентгенівським мікроаналізом була реалізована на приладі РЕММА-102 (SELMІ, Україна). У режимі мікроаналізу елементного складу частинок використовувався енергодисперсійний спектрометр EDX (ЕДАР).

Для визначення умов утворення фериту нікелю були проведені експерименти по вивченню впливу

pH і температури на фазовий склад утворених продуктів.

Закінчення процесу визначали за даними зміни окислювально-відновного потенціалу системи й часу окислювання до досягнення потенціалу постійного значення.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Фазовий склад осаду, що утворився, істотно залежить від температури і початкового значення pH. У зазначеному діапазоні зміни параметрів синтезу осад складався з оксигідроксидів заліза і нікелю, фериту нікелю або суміші вищевказаних фаз (рис. 1).

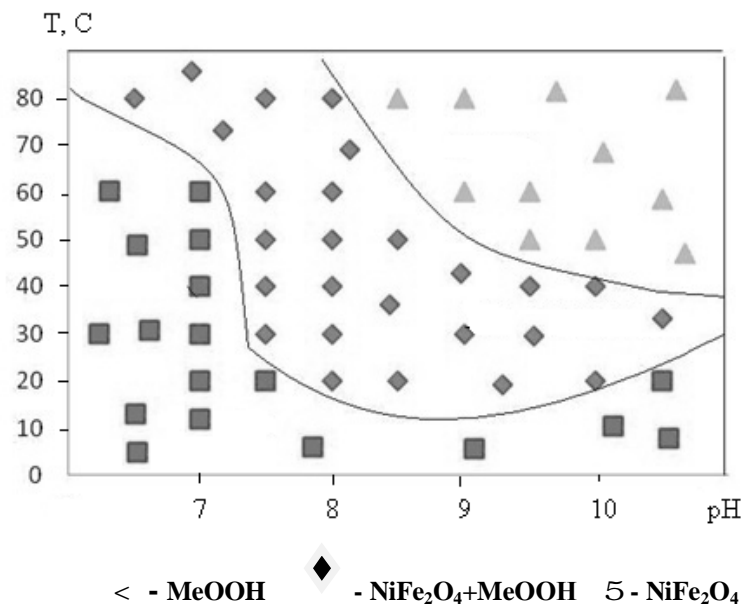


Рис. 1. Залежність фазового складу осаду, одержаного в системі FeSO₄ - NiSO₄ - NaOH - H₂O - O₂ від температури і pH розчину.

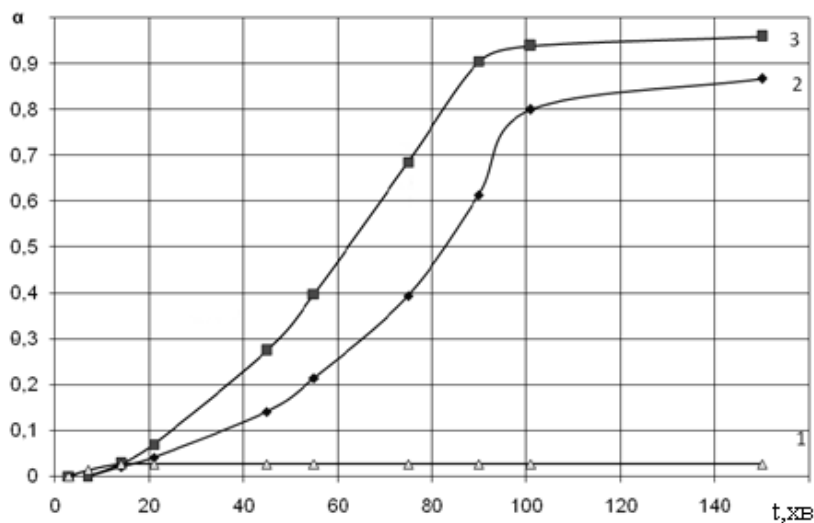


Рис. 2. Кінетичні криві процесу феритизації: температура 1–30 °С, 2–50 °С, 3–70 °С.

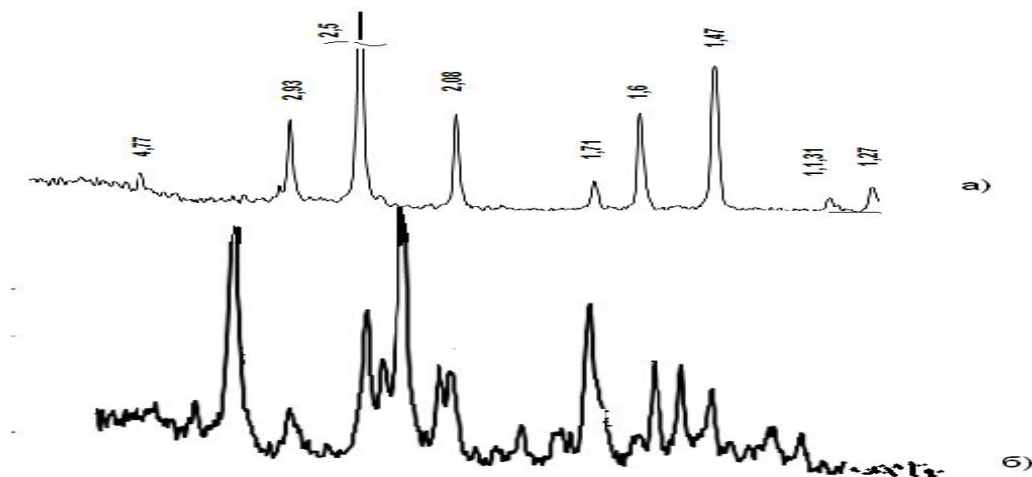


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми осадів, які отримані співосадженням: а) ферит нікелю отриманий при температурі 70 °С, б) оксигідроксиди отримані при температурі 40 °С.

При варіюванні одного з параметрів синтезу при фіксованому значенні іншого параметру спостерігаються наступні закономірності в зміні фазового складу.

При постійній температурі й збільшенні значення рН фазовий склад осаду змінюється в послідовності: оксигідроксиди → суміш оксигідроксидів і фериту нікелю → ферит нікелю. Із збільшенням температури послідовність фазоутворення аналогічна попередній і має вигляд: оксигідроксиди → суміш оксигідроксидів і ферита нікелю → ферит нікелю. Отримані дані залежності фазового складу осаду від параметрів синтезу узагальнені на діаграмі, на якій у координатах $T = pH$ відбиті області переважного утворення індивідуальних фаз.

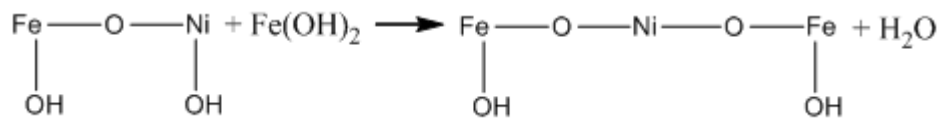
Далі досліджувався процес феритизації при різних температурах (рис. 2). Ступінь перетворення

реакції визначалася по збільшенню вмісту магнітної фази. Було встановлено, що при температурі 20 – 45 °С в одержуваних порошків магнітні властивості не виявляються. При температурах 50 – 70 °С утвориться ферит нікелю. Рентгенофазовий аналіз підтвердив ці припущення (рис. 3).

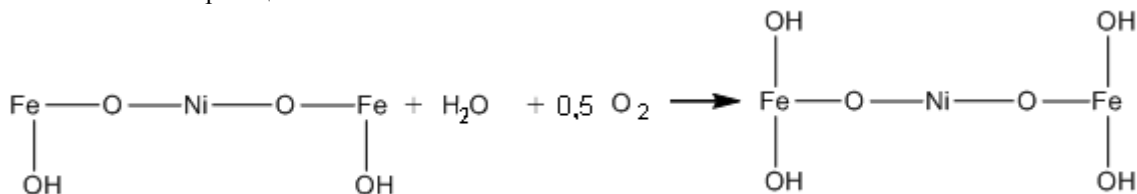
Згідно [12 - 14], фазові перетворення при окислюванні первісної суспензії здійснюються по розчинно-окисному механізму, що включає процеси розчинення гідроксидів, окислювання комплексів заліза до тривалентного стану.

Аналіз отриманих кінетичних кривих дозволив припустити наступний механізм процесу феритизації. На першому етапі при додаванні луку утвориться осад, що складається, відповідно до обраного співвідношення катіонів, з $Fe(OH)_2$ і $(FeONi)(OH)_2$.

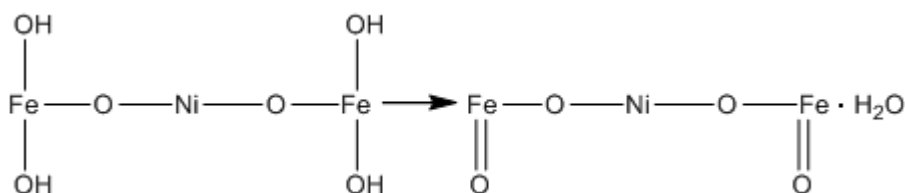
Далі протікає реакція взаємодії з утворенням проміжної сполуки:



яка окисляється по реакції:



Третім етапом є реакція утворення фериту нікелю:



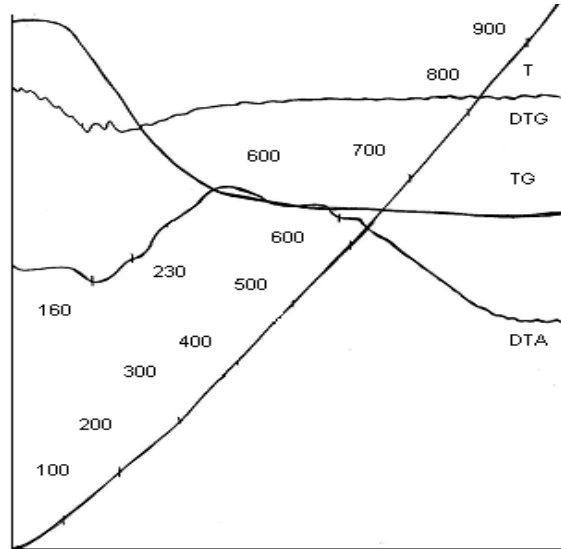


Рис. 4. Дериватограма порошку фериту нікелю, який отримано співосадженням.

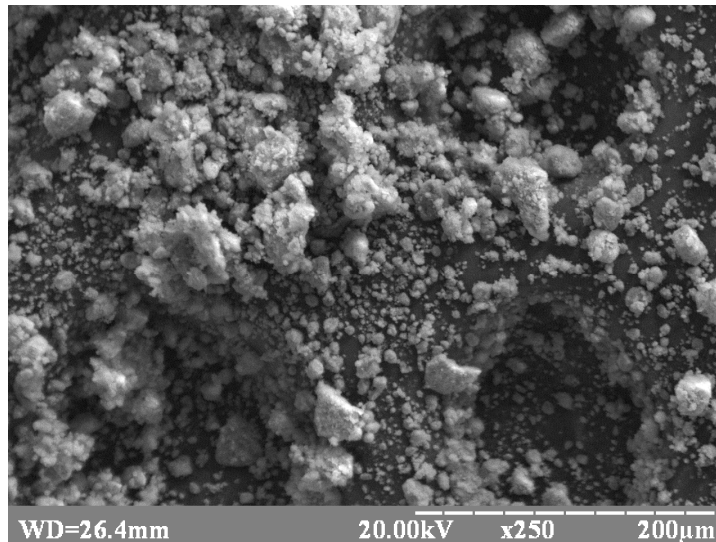


Рис. 5. Мікрофотографія порошку фериту нікелю.

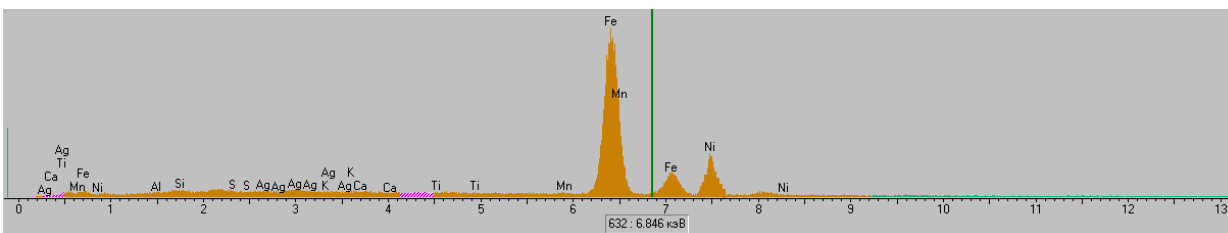


Рис. 6. Елементний аналіз сполук в режимі мікроаналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра EDX (ЕДАР) вихідних зразків фериту.

Для уточнення механізму утворення ферита нікелю необхідно знати структуру спільноосаджених сполук. Для цього використовувалася термогравиметрія.

Криві втрати маси (TG), диференціальні криві втрати маси (DTG) і температури (DTA) представлені на рис. 4. Даній дериватограмі відповідає DTA крива, на якій спостерігаються чотири особливості у вигляді

нечітких ендо- і екзотермічних ефектів, що чергуються, а також перегини за температурах 160 - 170⁰С, 290 - 300⁰С і 790 - 800⁰С. За температури більше 100⁰С починається інтенсивна втрата маси зразка. При цьому максимуми втрати маси на кривій DTG доводяться на 160⁰С, 230⁰С. Температура, яка відповідає перетворенню гідрофериту у ферит, становить 550 - 600⁰С. Екзоефект при 640 - 650⁰С

відображає перехід зразків з аморфного в кристалічний стан і не знаходить відображення на кривих ТГ.

Проведений мікроскопічний аналіз підтвердив можливість одержання нанодисперсного порошку фериту нікелю (рис. 5).

Для даного хімічного способу одержання з розчину наночастинок фериту характерна перевага (більше 75 %) атомів заліза на тлі невеликої кількості домішок. Також зареєстрований пік, що відповідає атомам нікелю.

концентровані нікельвміщуючі стічні води.

Встановлено вплив на процес феритизації таких факторів, як температура і рН середовища.

Оптимальними умовами одержання фериту нікелю є рН = 11, температура = 65 °С.

Запропоновано багатостадійний механізм феритизації.

На основі рентгенофазового дериватографічного і мікроскопічного аналізів встановлено фазовий і дисперсний склад осаду, що утворюється, і його залежність від умов одержання.

Висновки

Для одержання фериту нікелю запропонований метод гідрофазної феритизації, що дозволяє ефективно вирішити двояке завдання – виділити гідроферит нікелю, що може використовуватися в різних областях промисловості, і утилізувати

Фролова Л. А. - кандидат технічних наук, доцент кафедри ТНРтаЕ;

Пивоваров О.А. - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри ТНРтаЕ;

Цьопич О.Г. – магістр.

- [1] N.A. Shabanova, V.V. Popov, P.D. Sarkisov, *Himija i tehnologija nanodispersnyh oksidov: Uchebnoe posobie* (IKC «Akademkniga», Moskva, 2006).
- [2] B.E. Levin, Ju.D. Tret'jakov, L.M. Letjuk, *Fiziko-himicheskie osnovy poluchenija, svojstva i primenenie ferritov / Pod red. B.E. Levina* (Metallurgija, Moskva, 1979).
- [3] Ju.D. Tret'jakov, A.V. Lukashin, A.A. Eliseev, *Uspehi himii* 73(9), 974 (2004).
- [4] P.Ju. Butjagin, *Mehanohimicheskij sintez v neorganicheskoj himii / Pod red. E.G. Avvakumova* (Nauka, Novosibirsk, 1991).
- [5] L.V. Kong, T.S. Zhang, MaJ., F. Boey, *Progress in Materials Sci.* 53, 207 (2008).
- [6] D.J. Fatemi, V.G. Harris, V.M. Browning, J.P. Kirkland, *J. Appl. Phys.* 83, 6767 (1998).
- [7] Yi X., Yitai Q., Jing L. et al., *Mater. Sci. Eng.* - V 34, L1 (1995).
- [8] D.H. Chen, X.R. Ne, *Mater. Res. Bull.* 36, 1369 (2001).
- [9] A.K. Zapol'skij, V.V. Obrazcov, *Kompleksnaja pererabotka stochnyh vod gal'vanicheskogo proizvodstva*. (Tehnika, Kiev, 1989).
- [10] A.K. Zapol'skij, N.A. Mishikova-Kdimenko, I.M. Astrelin, M.T. Brik, P.I. Gvozdjak, T.V. Knjaz'kova, *Fiziko-himichni osnovi tehnologii ochishhennja stichnih vod: Pidruchnik*. (Libra, Kiev, 2000).
- [11] E.N. Lukachina, V.I. Stecenko, A.I. Gurchenko, A.S. Kostenko i dr., *Him. tehnologii.* 3, 21 (1979).
- [12] D.G. Kleshhev, A.V. Tolchev, V.Ju. Pervushin, *Zhurnal prikladnoj himii* 76(9), 1424 (2003).
- [13] J.P. Jovilet, P. Belleville, E. Tronc, J. Livage, *Clays and clay Minerals* 40(5), 531 (1992).

L.A. Frolov, O.A. Pivovarov, E.G. Tsopych

Preparation of Nickel Ferrite Concentrated Wastewater

*Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnipropetrovsk, Ukraine,
e-mail: ugxtu@dicht.dnepropetrovsk.ua*

Possibility of receipt of ferrite of nickel from the concentrated sewages by a hydrothermal method is investigated. Kinetics of process is studied. Influence of basic parameters of process is considered on phase composition of the got powders

Keywords: sewages, cleaning chart, ferrite of nickel