

СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені Володимира Даля

Факультет Інженерії
(повне найменування факультету)

Кафедра хімічної інженерії та екології
(повна назва кафедри)

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до дипломної роботи

освітнього ступеня магістр
(бакалавр, спеціаліст, магістр)

спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія
спеціалізація Хімічні технології неорганічних речовин
(шифр і назва спеціальності)

на тему **Дослідження кінетики осадження іонів нікелю (II) з відпрацьованих висококонцентрованих нікельвмісних розчинів**

Виконав: здобувач вищої освіти групи ТНР-16 дм

Літвінова Д.Ю.
(прізвище, та ініціали) _____
(підпис)

Керівник Ожередова М.А.
(прізвище та ініціали) _____
(підпис)

Завідувач кафедрою Суворін О.В.
(прізвище та ініціали) _____
(підпис)

Рецензент Мілоцький В.В.
(прізвище та ініціали) _____
(підпис)

Севєродонецьк - 2018 р.

ВСТУП

Переробка та утилізація твердих і рідких відходів, які містять кольорові та чорні метали, на сьогоднішній день є важливим екологічним, економічним і технологічним аспектом як для всього світу так і для України.

На території країни вже накопичилися мільйони тон металовмісних відходів чорної і кольорової металургії. При цьому, темпи накопичення таких забруднювачів і рівень їх впливу на стан здоров'я жителів країни і навколишнє середовище набагато вище існуючого в європейських країнах. Це не дивно, адже за кордоном на техногенні родовища звернули увагу ще в 70-х роках. На даний час в США з промислових металовмісних відходів отримують 20% алюмінію, 33% заліза, 50% свинцю і цинку, 44% міді і т.д. Подібна тенденція використання вторинних ресурсів спостерігається в Канаді, Великобританії, ПАР, Іспанії та інших країнах. Втім, зараз у західних країнах, в першу чергу, займаються мінімізацією утворення відходів, а вже потім створенням технологій переробки відходів виробництва, тим самим поступово зводячи практично до «нуля» кількість техногенних родовищ та їх обсяги.

Для України, яка володіє потужним промисловим потенціалом, проблема утилізації промислових відходів має першочергове значення. Важливою обставиною є те, що собівартість товарної продукції з промислових відходів у 5-15 разів менше, ніж з видобутих традиційними способами руд родовищ корисних копалин.

Зменшення викидів шкідливих речовин у об'єкти довкілля - стосується попередження забруднення природних вод і ґрунтів сполуками кольорових металів. Мідь, нікель, кобальт та їх сплави широко використовуються у приладо- і машинобудуванні. Особливої уваги заслуговують відпрацьовані технологічні розчини, які утворюються після травлення поверхні металів і сплавів хімічного і електрохімічного осадження металів.

Проблема виснаження природних ресурсів та підвищені вимоги до охорони навколишнього середовища зумовлюють необхідність створення в процесі

очищення стічних вод промислових виробництв маловідходних і екологічно небезпечних технологій та комплексного використання сировини.

Відомо багато способів очищення відпрацьованих розчинів від йонів важких та кольорових металів, але головною невирішеною проблемою є подальше використання утвореного осаду.

В даний час Україна відчуває гострий дефіцит у нікельвмісній сировині, що викликає необхідність у створенні технологій з вилучення нікелю з відходів виробництв і оборотному використанні його в промисловості. Джерелами утворення рідких нікельвмісних відходів є виробництва каталізаторів, надтвердих матеріалів, неорганічних пігментів, а також підприємства металургійного комплексу. Одним з видів відпрацьованих розчинів цих виробництв є нікельвмісні розчини, що містять від 150 мг/л до 100 г/л солей нікелю (II).

Розроблені та відомі в даний час технології переробки подібних відходів не дозволяють отримувати продукти, які легко утилізуються, і тому найчастіше їх збирають в шламонакопичувачах, що призводить з одного боку до щорічних втрат нікелю до 1650 т [1-3], а з іншого - до забруднення навколишнього середовища високотоксичними відходами.

Вирішення даної екологічної проблеми має бути пов'язано з розробкою локальної технології утилізації нікельвмісних відпрацьованих розчинів з отриманням ліквідних продуктів.

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

1.1 Огляд науково-технічної літератури

В даний час на одному з перших місць в світі, і в Україні, зокрема за гостротою проблем, стоять питання економії природних ресурсів і збереження екологічної рівноваги між виробничою діяльністю людини і навколишнім середовищем. В ряду найважливіших проблем в області захисту навколишнього середовища особливе місце займає охорона водного басейну від забруднень, найбільш небезпечними з яких є відпрацьовані розчини, які містять важкі метали.

З іншого боку проблема запобігання безповоротної втрати кольорових металів є досить актуальною, особливо в даний час, в умовах ресурсної залежності України від зовнішніх джерел нікелевмісної сировини. Практична зацікавленість для вилучення кольорових металів, представляють відпрацьовані високо- та низькоконцентровані розчини каталізаторних виробництв, виробництв солей металів і надтвердих матеріалів, підприємств кольорової металургії [4].

Розчини виробничих відходів, забруднені кислотами, лугами і солями важких кольорових металів. Вони утворюються при травленні, хімічній та електрохімічній обробці металів та їх сплавів на багатьох підприємств машинобудування, приладобудування, металообробки, чорної і кольорової металургії та інших галузях промисловості. Відходами є розбавлені промивні (стічні) води і відпрацьовані концентровані травильні розчини, розчини відпрацьованих гальванічних та інших ванн. Обсяг останніх невеликий, але вони складають до 90 мас.% за вмістом важких кольорових металів, що потрапляють у навколишнє середовище.

На заводах ці відпрацьовані технологічні розчини і електроліти розбавляють і періодично залпами скидають на очисні споруди, які в принципі не здатні очистити їх від металів з використанням реагентних методів. Перед скиданням розчини розбавляють водою в сотні і тисячі разів, що значно збільшує водоспоживання і відповідно витрату реагентів-осаджувачів для досягнення обумовленої відповідними добутками розчинності повноти осадження [5].

Стічні води гальванічних виробництв є найбільш небезпечними з точки зору токсичності, так як в своєму складі містять високотоксичні речовини у вигляді важких металів. Тому в промисловості функціонує безліч технологічних схем очищення стічних вод, що базуються на різних методах.

Стічні води гальванічних виробництв поділяються на такі основні категорії [6]:

I - чисті, від охолодження технологічного обладнання;

II - забрудненні механічними домішками і маслами (10-15%);

III - забруднені кислотами, лугами, солями, сполуками хрому, цинку, нікелю і іншими хімічними речовинами (50-80%);

IV - відпрацьовані мастильно-охолоджувальні рідини (МОР) або емульсії (1-2%);

V - забруднені пилом вентиляційних систем і горілою землею ливарних цехів (10-20%);

VI - поверхневі води (дощові, талі, поливально-мийні).

Сполуки важких металів можуть перебувати в стічних водах практично всіх категорій, але найбільша їх кількість спостерігається в водах III і IV категорій. Важкі метали можуть потрапляти в стічні води з технологічних розчинів, як продукти деструкції оброблюваних деталей та інструменту, при промиванні обладнання та виробів.

Стічні води III категорії утворюються в процесі хімічної і електрохімічної обробки виробів. Вони містять важкі метали переважно у вигляді хімічних сполук, як правило, розчинних.

За обсягом, складом забруднень третя категорія стічних вод є переважаючою. За існуючою класифікацією, стічні води цієї категорії ділять на наступні групи: кисло-лужні, хромвмісні, ціанвмісні, фторвмісні.

Хімічні та електрохімічні процеси обробки виробів є основними джерелами забруднень стічних вод гальванічних виробництв. Вода забруднюється в процесі охолодження та мийки обладнання й тари, на основних та допоміжних технологічних операціях. Витрата стічних вод досягає 500 м³/добу з 1000 м² виробничих площ. Стічні води, як правило, поділяються на промивні води і відпрацьовані концентровані розчини. Їх характеристики наведені в таблиці 1.1 [6].

Таблиця 1.1 - Характеристика стічних вод цехів гальванопокриттів

Показники	Промивні води	Відпрацьовані розчини
рН	3-11	3-11
Механічні домішки, г/л	До 0,05	До 0,3
Нафтопродукти, г/л	До 0,002	До 0,05
Загальний солевміст, г/л	0,5-1	10-300
Залізо, г/л	0,02-0,2	40-86
Хром шестивалентний, г/л	0,01-0,08	50-250
Цианіди, г/л	0,01-0,06	10-150
Мідь, г/л	0,01-0,05	10-150
Нікель, г/л	0,01-0,05	50-200
Цинк, г/л	0,01-0,06	10-100
Кадмій, г/л	0,005-0,03	5-50

У зв'язку з різноманіттям забруднюючих речовин в стічних водах гальванічних виробництв очистку цих вод здійснюють різними методами, В таблиці 1.2 наведені рекомендації щодо методів очищення стічних вод від окремих технологічних операцій [7].

Таблиця 1.2 - Методи очищення стічних вод в окремих технологічних операціях

Категорії стічних вод	Джерела утворення	Основний забруднюючий компонент	Методи обробки
Нікельвмісні	Нікелювання	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , NaCl , NaF .	Іонний обмін, зворотний осмос, електродіаліз, дистиляція, екстракція, реагентний
Хромвмісні	Пасивування, хромування	CrO_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HF , NH_4F , H_2SO_4 , Na_2SO_4 .	Реагентний, зворотний осмос, електродіаліз, екстракція, електрохімічні
Цинковмісні	Цинкування	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, KCl , NH_4B_4 , H_3BO_3	Реагентний, випарювання, екстракція, зворотний осмос; комбіновані: іонний обмін - електрохімічні

Основні фізико-хімічні методи знешкодження нікельвмісних відпрацьованих розчинів, що використовуються в даний час, можна об'єднати в такі групи: реагентні, іонообмінні, сорбційні, електрохімічні, мембранні, флотаційні, термічні, біологічні.

Ці методи використовують як самостійно, так і в поєднанні з механічними, біологічними та хімічними методами очищення. В даний час область застосування фізико-хімічних методів очищення розширюється. Найбільш ефективно застосування фізико-хімічних методів досягається в локальних системах очищення стічних вод промислових підприємств.

Відомі способи знешкодження металовмісних стічних і промивних вод мають спільну мету - запобігти безповоротній втраті цінних металів і забрудненню середовища своєю токсичною дією [5].

Типові технології знешкодження металовмісних відпрацьованих розчинів представлені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 - Типові технології знешкодження металовмісних відпрацьованих розчинів

Метод знешкодження	Осаджувач (коагулянти, сорбенти)	Умови проведення процесу			Недоліки
		Температура, °С	pH	Вихідна концентрація нікелю	
1	2	3	4	5	6
Реагентний	Ca(OH) ₂	25	10-12	Не більш 10 г/л	- низька швидкість реакції; - збільшення жорсткості води; - погіршення якості, одержуваних осадів.
	NaOH	25	12-13	Не більш 2 г/л	- низька швидкість фільтрації, одержуваних опадів; - велика вартість осаджувача; - недоцільність використання для висококонцентрованих розчинів.
	Na ₂ CO ₃	25 60	9 8,5	Не обмежено	- утворення CO ₂
	CaO, CaCO ₃ , мурмур	25	10-12	Не більш 10 г/л	- виникнення гальмуючого ефекту за рахунок утворення плівки CaSO ₄
	Побічні продукти виробництва глинозему – сульфатно-содова суміш	25	9,5-10	Не більш 1 г/л	- великий вміст сульфатів в очищеній воді (до 720 мг/л), що обмежує її використання в замкнутих оборотних циклах
	Фосфорні сполуки – Mg(H ₂ PO ₄) ₂ Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O AlPO ₄ ·3H ₂ O NaP ₂ O ₇ ·10H ₂ O	20-25	6- 9	100 мг/л	- низький ступінь осадження (50 - 55%); - низька швидкість реакції; - проблема відділення та утилізації, одержуваних осадів;
	Сірковмісні реагенти - Сульфід натрію, амонію, цинку, барію, кадмію	100 - 150	6 - 10	До 100 мг/л	- проведення осадження при підвищених температурах; - надлишок осаджувача; - продукти осадження забруднені іонами сірки, що ускладнює їх утилізацію.

1	2	3	4	5	6
Іонообмінний метод		20-30		До 100 мг/л	<ul style="list-style-type: none"> - необхідна попередня реагентному обробка відпрацьованих розчинів з це-ллю поділу змішаних стоків; - неможливість використання найбільш дешевих реагентів - вапна і хлорного вапна через попадання в воду іонів кальцію, що ускладнюють роботу катионитів; - проблема утилізації елюатів.
Коагуляція, флокуляція	Fe(OH) ₃ , FeCl ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O, CaCl ₂	25-30		До 100 мг/л	<ul style="list-style-type: none"> - метод є малоселективним до іонів важких металів; - утворюється осад помилкового складу, з якого важко виділити окремий метал.
Сорбція	Чисті алюмогелі, шламосилікатний сорбент, волокнисті сорбенти	25-30		До 50 мг/л	<ul style="list-style-type: none"> - дорожняча регенерації сорбентів (40-50% від вартості очищення); - регенерація сорбентів супроводжується додатковим утворенням кислих і лужних промивних вод; - велика витрата реагентів.
Електрохімічний		25-30		До 100 мг/л	<ul style="list-style-type: none"> - великі витрати електроенергії (10 - 20 кВт/кг нікелю); - велика тривалість процесу; - висока собівартість; - неможливість досягнення оптимального режиму експлуатації електролізерів.
Мембранний		25-30		До 100 мг/л	<ul style="list-style-type: none"> - потрібна складна апаратура

Найбільш поширеним методом очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів є реагентний, де в якості основного компонента використовують вапняну суспензію. В результаті утворюються нерозчинні сполуки з іонами важких металів і накопичуються значні кількості гальвано-шламів [8].

Реагентні методи передбачають в основному осадження важких кольорових металів у формі гідроксидів, наприклад, за допомогою вапняного молока (CaO) [9]. Слід зауважити, що осадження гідроксидів металів протікає в певному діапазоні рН, величина якого для кожного конкретного металу різна. До того ж ряд металів (алюміній, цинк, кадмій, свинець, хром) утворюють амфотерні гідроксиди, що не дозволяє кількісно виділити їх з розчинів. Крім того, розведення відпрацьованих розчинів призводить до гідролізу сполук цих металів, що також перешкоджає їх осадженню.

Сутність реагентного методу полягає в переведенні розчинних у воді речовин в нерозчинні при додаванні різних реагентів з наступним відділенням їх від води у вигляді осаду. Недоліком реагентних методів очищення є безповоротна втрата цінних речовин з осадами.

В якості реагентів для видалення із стічних вод іонів важких металів використовують гідроксиди кальцію і натрію, карбонат натрію, сульфід натрію, різні відходи, наприклад феррохромовий шлак, який містить (у %): CaO - 51,3; MgO - 9,2; SiO₂ - 27,4; Cr₂O₃ - 4,13; Al₂O₃ - 7,2; FeO - 0,73.

Іони важких кольорових металів можуть осідати не тільки у вигляді гідроксидів, а й гідроксид-карбонатів (в разі використання для осадження реагентів, що містять в своєму складі карбонатні іони).



Очищення стічних вод від нікелю заснована на виділенні його з розчину у вигляді важкорозчинних сполук [10]:





При осадженні відпрацьованих нікельвмісних розчинів, що містять сульфат-іон, гідроксидом кальцію нікель випадає в осад у вигляді гідроксиду, а кальцій зв'язується в малорозчинний сульфат. Тому при повному проходженні процесу гідроксид кальцію не підвищує вміст солі води в межах розчинності сульфату кальцію. Однак товарне вапно небажано використовувати через низьку швидкості реакції, обмеженою дисоціацією гідроксиду кальцію, неповноти осадження сульфату кальцію внаслідок досить високої розчинності (до 2 г/дм³), збільшення жорсткості води, через сильне забруднення одержуваних продуктів сполуками кальцію. Крім того, при обробці відпрацьованих розчинів, що містять Ni²⁺, гідроксидом кальцію погіршується якість одержуваних опадів, що обмежує їх подальше використання.

Гідроксид натрію є найбільш реакційноздатним осаджувачем. З його допомогою можна легко збільшити рН розчину, що очищується, аж до рН = 12-13. Це необхідно враховувати, оскільки при передозуванні реагенту (рН > 10) можливе підвищення розчинності свіжоосадженого гідроксиду важких металів, зокрема нікелю. Останній, будучи отриманий з використанням гідроксиду натрію, відносно чистий, але важко фільтрується, крім того, даний реагент-осаджувач має відносно високу вартість - 5000 грн./т.

При нейтралізації кислих стоків карбонатом натрію виділяється значна кількість діоксиду вуглецю, що викликає флотацію дрібних частинок та ускладнює відділення твердої фази пульпи, особливо в розчинах, що містять поверхнево-активні речовини. Однак використання карбонату натрію в якості осаджувача має ряд переваг. Карбонати та гідроксикарбонати важких металів швидше "старіють", утворюючи кристалічну структуру, тому на відміну від гідроксидів вони швидше осаджуються та утворюють більш щільний та легко фільтрувальний осад. Так, швидкість осадження основного карбонату нікелю (II) в 2-3 рази більше, ніж гідроксиду [11]. Також карбонат-іон дозволяє

більш повно пов'язувати нікель (II) у вигляді малорозчинного гідроксикарбонату, так як його розчинність значно нижче, ніж гідроксиду та відповідно очікувати залишкову концентрацію іонів нікелю (II) на рівні 100 мг/л при осадженні з висококонцентрованих розчинів та 0, 05 мг/л при осадженні з низькоконцентрованих розчинів [12]. Крім того, кальцинована сода дає більш низьке значення рН осадження в порівнянні з лугами. Так, повне видалення іонів нікелю (II) спостерігається при рН = 9 вже через кілька хвилин після початку осадження. У реальних системах в присутності іонів заліза ефективність видалення Ni^{2+} ще вище за рахунок утворення поверхневих нікель-залізо-гідроксидних комплексів [13, 14]. Технологічні переваги застосування соди, в порівнянні з вапняним осадженням пов'язані з відсутністю в розчині осаджувача дисперсної фази та отриманням осаду - гідроксикарбонату нікелю (II), придатного для безпосереднього використання в інших виробництвах (при виробництві каталізаторів, будівельних матеріалів) [15, 16, 17]. Крім того, вартість кальцинованої соди в 2,5-3 рази нижче, ніж гідроксиду натрію.

Таким чином, на сьогоднішній день немає єдиної думки, який з осаджувачів є більш ефективний та дозволяє досягти більш повного осадження Ni^{2+} .

З метою отримання гідроксикарбонату нікелю (ГКН), в якості осаджувача найбільш раціонально використовувати насичений при 20 °С розчин кальцинованої соди, як найбільш доступний реагент. Його використання в умовах локальної очистки сприяє більш повному виділенню Ni^{2+} , тому що розчинність ГКН значно нижче розчинності гідроксидів, призводить до отримання легко утилізованих опадів ГКН, та є можливість створення циклу по оборотній воді.

Електродіаліз - процес перенесення іонів через мембрану під дією електричного поля. Для очищення стічних вод методом електродіалізу використовують електрично активні іонітові мембрани.

Іонітова мембрана, вміщена в електролізну ванну, діє як іонітовий фільтр: вона проникна тільки для іонів, що має заряд того ж знака, що і рухливих (обмінних) іонів іонообмінної смоли, з яких виготовлена мембрана. Розрізняють два типи іонітових мембран: катіонітові і аніонітові. Перші з них пропускають через себе лише катіони, другі - аніони [18].

На рисунку 1 можна побачити схему процесу електродіалізу:

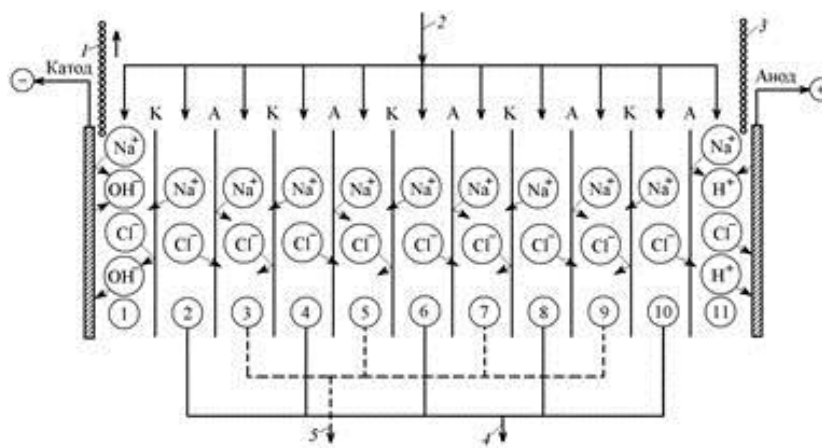


Рис.1.1 - Схема процесу електродіалізу

К - катіонітові мембрани; А - аніонітові мембрани; 1 – вихід газоподібного водню;
3 - подача стічної води; 3 – вихід газоподібних кисню і хлору; 4 - випуск знесоленої води;
5 - випуск концентрованого розсолу.

Спосіб електрофлотаційного очищення заснований на перенесенні забруднюючих частинок з об'єму рідини на її поверхню бульбашками газів, що утворюються при електролізі стічних вод. Пристрої, в яких виробляють цей процес, називають електрофлотаторами. Основні флотаційні процеси протікають за участю водню. Методами електрофлотації очищають стічні води нафтопереробних заводів, целюлозно-паперових комбінатів та інших підприємств [18].

Метод зворотного осмосу полягає в фільтруванні розчинів під тиском через напівпроникні мембрани, пропускають розчинник і повністю або частково затримують молекули або іони розчинених речовин. В основі описуваного методу лежить явище осмосу - мимовільного переходу розчинника через напівпроникну перегородку в розчин (рис.2, а). Тиск при якому настає рівновага (рис. 2, б), називається осмотичним. При додатку з

боку розчину тиску, що перевищує осмотичний, перенесення розчинника буде здійснюватися у зворотному напрямку (рис. 2, в). Тому процес отримав назву «зворотний осмос» [18].

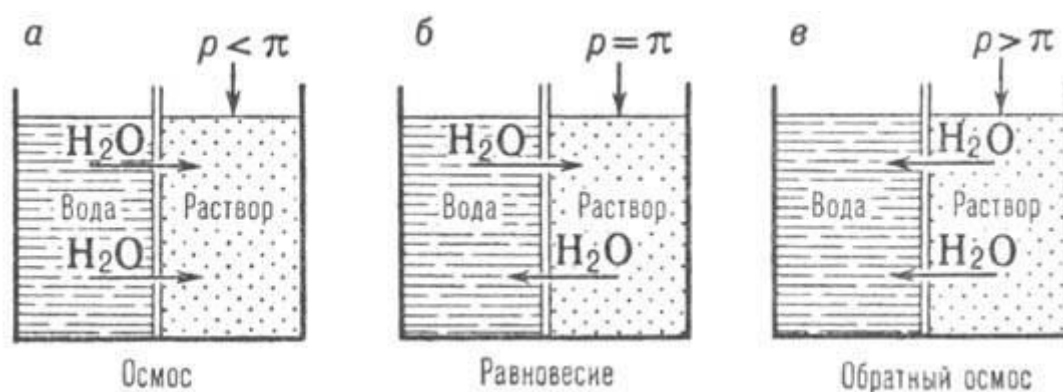


Рис. 1.2. - Схема осмосу ($\pi = \rho g H$ - осмотичний тиск):
а - прямий осмос; б - осмотична рівновага; в - зворотний осмос

Гетерогенний іонний обмін являє собою процес взаємодії розчину з твердою фазою (іонітом), що володіє властивістю обмінювати іони, що містяться в ній, на інші іони, присутні в розчині. Іонообмінне очищення стічних вод дозволяє вилучати і утилізувати такі забруднюючі речовини: важкі кольорові метали (мідь, нікель, цинк, свинець, кадмій і ін.), хром, ПАР, ціаністі сполуки і радіоактивні речовини. При цьому досягається висока ступінь очищення стічної води (до рівня ГДК), а також забезпечується можливість її повторного використання в технологічних процесах або в системах оборотного водопостачання. Крім того, іоніти використовуються для знесолення води в процесі водопідготовки.

Сорбція - це процес поглинання речовини з навколишнього середовища твердим тілом або рідиною, званими сорбентами. Речовина, яка поглинається, називається сорбатом. При абсорбції речовини (абсорбата) поглинання останнього відбувається у всьому об'ємі рідкого або твердого абсорбенту. Абсорбція обумовлена як процесом дифузії абсорбенту в абсорбаті, так і процесами розчинення. Під адсорбцією розуміють процес поглинання речовин (адсорбатів), що знаходяться в газах і рідинах, що відбувається на поверхні твердих тіл (адсорбентів). Сорбція, що

супроводжується хімічною взаємодією сорбенту з речовиною, що поглинається, називається хемосорбцією. У якості сорбентів застосовують різні матеріали: активоване вугілля різних марок, силікагелі, алюмогелі, золу, коксову дрібницю, торф, шлаки, активні глини. Характерною особливістю перерахованих вище сорбентів є їх пористість.

Наприклад, для таких ефективних сорбентів, як активоване вугілля, пористість становить 60-75%, а їх питома площа поверхні лежить в межах 400-900 м²/г [18].

Таким чином, утилізацію відпрацьованих нікельвмісних розчинів можна здійснювати багатьма способами. Одним з найбільш прийнятним слід вважати реагентний метод. Як осаджувач найбільш раціонально використовувати насичений при 20 °С розчин кальцинованої соди, як найбільш доступного і дешевого реагенту. Крім того, при його використанні в умовах локальної очистки можливе отримання легко утилізованого осаду - гідроксикарбонату нікелю. Для оптимізації процесу отримання гідроксикарбонату нікелю при реагентній очистці відпрацьованих нікельвмісних розчинів необхідна інформація про механізм і кінетику хімічного осадження нікелю (II) з цих розчинів. Дослідження в цій області є одним з основних завдань даної роботи, оскільки в літературі достатніх даних з цього питання не виявлено.

1.2 Огляд патентної літератури

Огляд патентної літератури наведено в таблиці 1.4

Таблиця 1.4 - Огляд патентної літератури

Країни, за якими проведено пошук	Індекси патентної класифікації	Вид використаних джерел	Найменування і коротка характеристика винаходу
1	2	3	4
Росія	C25C1/08	http://www.freepatent.ru	<p>Патент Росія 2143960 від 04.02.1992 C25C1/08 Акоюн Е.М., Гордієв О.І., Чижанова С.И., Милова Т.Е., Караваєв Н.М.</p> <p>Винахід відноситься до регенерації і утилізації відпрацьованих розчинів хімічного і електрохімічного нікелювання.</p> <p>Спосіб вилучення нікелю з відпрацьованих концентрованих розчинів хімічного і гальванічного нікелювання, що включає електрохімічне осадження нікелю в електролізері, розділеному діафрагмами на катодне і анодне простори, відмінні тим, що, з метою забезпечення вилучення нікелю з концентрованих розчинів у вигляді товарного металу, попередньо здійснюють переведення нікелю з розчинів в гідроксид, а електроосадження ведуть при щільності струму D_k 2 °С 6 А/дм², D_a 3 °С 9 А/дм², температурі 20-60 °С при сталості концентрації нікелю і кислотності розчину в електролізері з титановими катодами і свинцевим анодом, розділеному брезентовими або хлориновими діафрагмами на п'ять секцій, при цьому дві крайні секції заповнюють розчином сірчаноокислого нікелю з концентрацією 250 г/л, борної кислоти 25 г/л, сірчаноокислого натрію 150 г/л, при підтримці рН розчину в цих секціях 4 - 5, дві секції розчином сірчаноокислого нікелю з концентрацією 250 г/л, борної кислоти 25 г/л, сірчаноокислого натрію 150 г/л, з надлишком осаду гідроксиду нікелю на дні секції, рН секцій 8 - 9, а центральну - розчином сірчаноокислого нікелю з концентрацією 250 г/л, борної кислоти 25 г/л, сірчаноокислого натрію 150 г/л, сірчаною кислотою при підтримці рН розчину в цій секції 1 - 2.</p>
Росія	B22F9/24 C22B23/00	http://ru-patent.info	<p>Патент Росія 2143960 від 27.10.1998. C22B23/00 Дресвянніков О.Ф., Фомін О.М..</p> <p>Винахід відноситься до області порошкової і кольорової металургії і може бути використано в гальванотехніці, виробництві каталізаторів і ін. Спосіб включає осадження</p>

			нікелю (II) дисперсним алюмінієм з розміром частинок
--	--	--	--

Продовження таблиці 1.4

			2-250 мкм при рН 12,0-13,0 в присутності аміаку водного та при мольному співвідношенні: нікель: алюміній: аміак водний, рівному 1: (1-2,5): (15-50) відповідно, промивку і сушку осаду. Спосіб дозволяє отримувати порошки нікелю з відпрацьованих промислових і водних розчинів з широким діапазоном концентрацій іонів нікелю (II) (моль/л): 10-3-1,0 за 25-60 хв. Чистота отриманого нікелю становить 98-99%. Спосіб дозволяє практично до ГДК скоротити потрапляння нікелю (II) в стічні води, що дозволить поліпшити екологічну обстановку.
Росія	C22B23/00 C22B3/24	http://bd.patent.su	Патент Росія № 2352654 від 30.01.2007 C22B3/24 Басков Д.Б., Орлов С.Л., Калошин А.А. Винахід відноситься до металургії, зокрема до способу добування нікелю з нікельвмісних розчинів. Спосіб вилучення нікелю з нікельвмісних розчинів, що включає сорбцію нікелю, який відрізняється тим, що сорбцію ведуть із продуктивних кислих розчинів, які містять залізо, при рН, що дорівнює 1 - 2, з використанням в якості сорбенту катіонообмінної смоли хелатного типу з функціональною групою біс (2-переділметіл) аміну з подальшою десорбцією нікелю і переробкою десорбату, який відрізняється тим, що перед переробкою десорбату з нього видаляють тривалентне залізо шляхом сорбції на аніонітній смолі в SO_4^{2-} у формі при рН 1,6 - 2,4.
Росія	C22B23/00 C22B15/00 C22B3/24	http://bd.patent.su	Патент Росія № 2368679 від 24.08.2007 C22B3/24 Басков Д.Б. Винахід відноситься до металургії, а саме до гідрометалургійного способу отримання нікелю. Спосіб вилучення нікелю з розчинів або пульп вилуговування руд, що включає сорбцію нікелю на іоніті з подальшою десорбцією нікелю розчином кислоти і переробку десорбату, який відрізняється тим, що сорбцію ведуть з розчинів або пульп, які містять нікель і мідь, після десорбції нікелю з іоніту вилучають мідь розчином аміаку і повертають іоніт на сорбцію.
Росія	C22B23/00	http://bd.patent.su	Патент Росія № 2378400 від 10.01.2010

	C22B3/40		C22B3/40 Пашков Г.Л., Флейтліх И.Ю., Григорьева Н.А., Нікіфорова Л.К.
--	----------	--	---

Продовження таблиці 1.4

			<p>Винахід відноситься до гідрометалургії кольорових металів і може бути використане при переробці розчинів вилуговування окислених нікелевих руд (ОНР), океанічних конкрецій, сульфідної сировини та ін.</p> <p>Спосіб вилучення нікелю з сульфатних розчинів з високим вмістом кальцію і магнію, що включає екстракцію нікелю при рН 6,1 - 6,5 та вищі ізокарбонowymi кислотами (ВІК) з розріджувачами, відмивання екстракту від домішок і реекстракції нікелю розчинами сірчаної кислоти, що відрізняється тим, що екстракцію ведуть у присутності - дикетонами (1-феніл-1,3-декандіона) (LIX 54) при молярному співвідношенні ВІК: LIX54 = 1: 1-0,5</p>
Росія	C22B3/24 C22B3/20 C22B23	http://www.findpatent.ru	<p>Патент Росія № 2430981 від 30.03.2010 С22В23 Гуров В.А.</p> <p>Винахід відноситься до гідрометалургії, а саме до способів вилучення нікелю з розчинів і очищення від домішок: Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} та інших елементів, що включає доведення рН розчинів до значень 4,0 - 6,5, сорбцію нікелю при рН 4,0 - 6,5 з розчинів або пульп на слабокислотні катіоніти, десорбції нікелю з насиченого катіоніту розчином сірчаної або соляної кислоти з отриманням розчину десорбату нікелю, що відрізняється тим, що перед десорбцією насичений катіоніт обробляють розчином нікелю, очищеним від домішок, в тому числі частиною розчину десорбату з концентрацією нікелю, більшою, ніж концентрація його у вихідному розчині або пульпи, що надходять на сорбцію, при значенні рН меншому, ніж рН розчину або пульпи в процесі сорбції</p>
Україна	B09B 3/00 C02F 1/62	http://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/619?local-e-attribute=en	<p>Патент Україна № 66945 від 25.01.2012 С02F 1/62 Ранський А.П., Ткаченко С.Й., Панченко Т.І., Гордієнко О.А., Полонець О.В.</p> <p>Корисна модель належить до утилізації високотоксичних речовин, а саме відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів очищення сирової нафти нафтопереробних заводів, а також галузі гальванохімії, зокрема виділення іонів нікелю (II) із промислових промивних вод (ППВ) процесу електро-</p>

			хімічного нікелювання. Спосіб вилучення іонів нікелю(II) із промивних вод електрохімічного нікелювання та переробки відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів, що включає перемішування
--	--	--	---

Продовження таблиці 1.4

			реакційної маси до утворення осаду, його промивання, фільтрування та висушування, який відрізняється тим, що спочатку визначають кількість сульфід - та гідросульфід - іонів у відпрацьованих сульфідно-лужних розчинах, далі додають стехіометричну кількість іонів нікелю (II) у вигляді складової промивних вод процесу електрохімічного нікелювання до утворення осаду сульфиду нікелю (II), причому стехіометричну кількість іонів нікелю (II) забезпечують попереднім кількісним їх визначенням у промивних водах і проведенням процесу осадження сульфиду нікелю (II) при температурі 25-30 °С не більше 60-75 хвилин.
Україна	C22B7/00	http://uapatents.com	Патент України 80262 від 27.05.2013 C22B7/00. Лобойко О.Я, Бутенко А.М., Юрченко Г.О. Спосіб селективного вилучення нікелю з промислових нікельвмісних відходів. Спосіб включає розчинення промислових відходів в мінеральній кислоті, осадження з отриманого розчину водонерозчинних сполук нікелю з подальшим їх відновленням до металу, який відрізняється тим, що розчинення промислових нікельвмісних відходів ведуть в розбавленій нітратній кислоті, а селективність вилучення нікелю та не менш ніж 98 % - ва ступінь його вилучення забезпечується застосуванням на стадії обробки водонерозчинних сполук нікелю буферного розчину 2 моль/дм ³ NH ₄ OH + 1 моль/дм ³ NH ₄ Cl для селективного утворення водорозчинної комплексної сполуки [Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂ .
Росія	C02F1/62	Федеральний інститут промислової власності, http://www.fips.ru	Патент Росія 2010012 від 11.05.2014 C02F1/62. О.Л. Бушковській; Л.М. Кармадон; В.В. Портнов. Винахід відноситься до способу очищення стічних вод промислових підприємств, які здійснюють нікелювання, а також підприємств кольорової металургії для тонкої очистки нікельвмісних стоків. Спосіб включає додавання до стічних вод діметилгліоксиму і луку у вигляді попередньо приготованого лужного розчину

			діметілгліоксиму, що забезпечує водневий показник середовища стічних вод 8 - 9. Потім вводять перфторований спирт до повного переходу діметілгліоксидату нікелю, що утворився з водної фази в спиртову, відокремлюють стічні води від спиртової фази і відокремлюють діметілгліоксидат нікелю від перфторованого спирту. Очищені стічні води направляють в основне виробництво, а перфторований спирт - на наступне вилучення діметілгліоксидату нікелю. Тривалість процесу 30 хв., залишкова концентрація нікелю 0,3 мг/л.
--	--	--	---

Таким чином, відпрацьовані никельвмісні розчини, що утворюються при виробництві каталізаторів, надтвердих матеріалів, неорганічних пігментів, а також підприємств металургійного комплексу можуть розглядатися як потенційна никельвмісна сировина.

Технології утилізації никельвмісних рідких відходів, що використовуються в даний час є енергетично і матеріалоємними та не дозволяють отримувати продукти переробки, які можуть бути легко утилізовані. Найбільш доцільно з технологічної та екологічної точки зору є осадження сполук нікелю карбонатними осаджувачами з отриманням гідроксикарбонату нікелю.

ОБГРУНТУВАННЯ ОБРАНОГО НАПРЯМКУ РОБОТИ

Основою сучасної техніки є метали і металеві сплави. Нікель є одним з найпоширеніших металів, що використовуються в гальванотехніці. Володіючи сильними канцерогенними властивостями, нікель має низьку величину ГДК: від 0,1 до 0,01 мг/л. Це вимагає обов'язкового проведення ретельних заходів щодо знешкодження, утилізації та регенерації нікельвмісних розчинів.

Нікель застосовується в чистому вигляді як хімічно стійкий, феромагнітний матеріал в апаратобудуванні, як каталізатор і як матеріал для акумуляторів. Чистий нікель застосовується в значних масштабах для захисних поверхневих покриттів, нікелювання має велике значення для додання поверхні металевих матеріалів високої хімічної стійкості [19].

В даний час різними підприємствами, що здійснюють гальванічні покриття і травлення металів, щорічно викидаються в навколишнє середовище тисячі тон високотоксичних важких металів, таких як хром, нікель, свинець, мідь та ін. Відомо, що тривале надходження важких металів в організм з водою і їжею у відносно низьких дозах може призвести до затримки і накопичення металів в органах і тканинах, а згодом до розвитку інтоксикацій, що супроводжуються порушенням функціонування центральної нервової системи, внутрішніх органів (печінки, нирок і т. д.), зміною активності ряду ферментів, блокуванням ОН-груп білкових молекул і іншими змінами. У ряді випадків було відзначено, що несприятливі наслідки на організм ці елементи надають уже в концентраціях, близьких до природних умов в прісноводних і морських водоймах.

Кольорові метали в основному губляться зі стічними водами і шламами. За проведеним дослідженням інституту мінералогії, геохімії та кристалохімії рідкісних елементів було обстежено кілька десятків підприємств з галь-

ванічним виробництвами. Встановили, що четверта частина обстежених підприємств не має очисних споруд в гальванічних цехах, а промислові стоки скидаються в міську каналізацію. Інша чверть підприємств перед скиданням гальванічних стоків здійснюють їх нейтралізацію, що, однак, не призводить до повного виділення металів з них. І тільки половина обстежених підприємств попередньо обробляє гальванічні стоки з метою виділення з них шкідливих речовин [20].

В той же час Україна відчуває гострий дефіцит у нікельвмісній сировині, що викликає необхідність у створенні технологій з вилучення нікелю з відходів виробництв і оборотному використанні його в промисловості. Розроблені та відомі в даний час технології переробки подібних відходів не дозволяють отримувати продукти, які легко утилізуються, і тому найчастіше їх збирають в шламонакопичувачах, що призводить з одного боку до щорічних втрат нікелю до 1700 т [1-3], а з іншого - до забруднення навколишнього середовища високотоксичними відходами. Рішення даної проблеми має бути пов'язане з розробкою локальної технології утилізації нікельвмісних відпрацьованих розчинів з отриманням ліквідних продуктів, зокрема гідроксикарбонату нікелю. Це дозволить забезпечити високу ефективність вилучення дорогого матеріалу – нікелю без шкоди для екології навколишнього середовища та з метою його повторного використання.

3 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

3.1 Фізико-хімічні властивості речовин, що використовуються у роботі

Фізико-хімічні властивості речовин, що застосовуються у роботі наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Фізико-хімічні властивості речовин [12]

№	Найменування	Показники	Показники
1	2	3	4
1	NiSO ₄ Сульфат нікелю (II)	Щільність, г/см ³ Розчинність у воді, г/г Температура плавлення, °С Температура розкладання, °С Гігроскопічність ΔН [°] _f , кДж/моль S [°] ₂₉₈ , Дж/моль·К C [°] _p , Дж/моль·К	4,01 40,4/100 840 700 дуже висока -889,1 97,1 97,8
2	Na ₂ CO ₃ Карбонат натрію	Щільність, г/см ³ Розчинність у воді, г/мл Температура плавлення, °С Температура кипіння, °С Гігроскопічність ΔН [°] _f , кДж/моль S [°] ₂₉₈ , Дж/моль·К C [°] _p , Дж/моль·К	2,53 21,8/100 852 1600 висока -1129 136,0 109,2
3	H ₂ O Вода	Густина, г/см ³ Динамічна в'язкість, Па·с Кінематична в'язкість, см ² /с Температура плавлення, °С Температура розкладання, °С Теплопровідність, Вт/(м·К) ΔН [°] _f , кДж/моль S [°] ₂₉₈ , Дж/моль·К C [°] _p , Дж/моль·К	0,9982 0,00101 0,01012 0 99,974 0,56 -285,84 69,96 75,31

Продовження таблиці 3.1

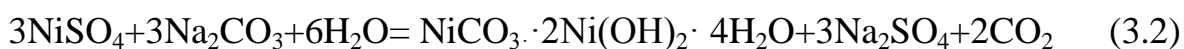
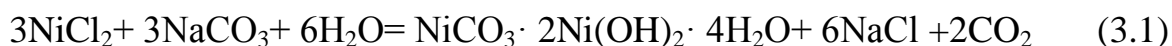
1	2	3	4
4	$\text{NiCO}_3 \cdot m \text{Ni(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Нікель (II) вуглекислий основний водний	Зовнішній вигляд Розчинність у воді Розчинність у кислотах При нагріванні ΔH°_f , кДж/моль S°_{298} , Дж/моль·К	світло-зелений порошок майже не розчинний $1,4 \cdot 10^{-7}$ висока розкладається з виділенням води і вуглекислого газу і переходить за відсутності кисню в закис нікелю, а в присутності кисню в суміш оксидів, так як адсорбує кисень -2920,14 525,34
5	Na_2SO_4 Сульфат натрію	Щільність, г/см ³ Розчинність у воді, г/г Температура плавлення, °С Температура кипіння, °С Гігроскопічність ΔH°_f , кДж/моль S°_{298} , Дж/моль·К C°_p , Дж/моль·К	2,70 28,0/100 884 1429 дуже велика -1384 149,4 130,8
6	CO_2 Діоксид вуглецю	Щільність, кг/м ³ Розчинність у воді, кг/м ³ Температура плавлення, °С Температура сублімації, °С Тиск пара, атм Гігроскопічність ΔH°_f , кДж/моль S°_{298} , Дж/моль·К	газ 1,9768 р. 9250, 35,5 ат тв. 1560-78,5 1,45 -56,6 при р = 520 кПа -78,5 56,5±0,1 низька -393,51 213,6
7	NiCl_2 Хлорид нікелю	Щільність, г/см ³ Розчинність у воді, г/г Температура плавлення, °С Температура сублімації, °С Гігроскопічність ΔH°_f , кДж/моль S°_{298} , Дж/моль·К C°_p , Дж/моль·К	ангідрид 3,51 гексагідрат 1,91 67,5 /100 1001 985 висока -304,18 98,07 71,7

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4
8	NaCl Хлорид натрію	Щільність, г/см ³ Розчинність у воді, г/мл Температура плавлення, °С Температура кипіння, °С Гігроскопічність ΔH°_f , кДж/моль S°_{298} , Дж/моль·К C°_p , Дж/моль·К	2,165 35,9 /100 800,8 1465 відсутня -410,9 72,36 50,79

3.2 Термодинамічний аналіз процесу хімічного осадження іонів нікелю (II)

Розглянемо термодинаміку процесу вилучення нікелю з відпрацьованих висококонцентрованих розчинів на основі дослідження залежності зміни енергії Гіббса ΔG°_T методом Тьомкіна-Шварцмана для реакцій:



Знайдемо зміну енергії Гіббса реакцій при $T = 293, 323, 353\text{K}$ і порівняємо їх значення з розрахунком без урахування теплового ефекту і зміни ентропії.

Знайдемо значення теплового ефекту, зміни ентропії і температурних коефіцієнтів.

Таблиця 3.2 - Стандартні значення ентальпії, ентропії, температурних коефіцієнтів речовин [19]

Речовина	ΔH°_f (кДж/моль)	S°_f (Дж/моль·град)	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
1	2	3	4	5	6
NiSO ₄	-889,1	97,1	125,9	41,58	-
Na ₂ CO ₃	-1129	136,0	70,63	135,6	-
H ₂ O	-285,84	69,96	-	-	-
NiCO ₃ · Ni(OH) ₂ · H ₂ O	-2920,14	525,34	-20,89	157,34	16,29
Na ₂ SO ₄	-1384	149,4	65,0	220,9	-

Продовження таблиці 3.2

1	2	3	4	5	6
CO ₂	-393,51	213,6	44,14	9,04	-8,53
NiCl ₂	-304,18	98,07	73,22	15,06	4,97
NaCl	-410,9	72,36	45,94	16,32	-

$$\Delta H^{\circ}_{298} (\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = -689,1 + (2 \cdot (-543,84)) + (4 \cdot (-285,84)) = -2920,14 \text{ Дж/моль};$$

$$S^{\circ}_{298} (\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 85,5 + (2 \cdot 80) + (4 \cdot 69,96) = 525,34 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$\Delta H^{\circ}_{298(1)} = (((-2920,14 + (3 \cdot (-1384)) + (2 \cdot (-393,51)))) - ((3 \cdot (-889,1)) + (3 \cdot (-1129)) + (6 \cdot (-285,84)))) = -89,82 \text{ кДж/моль} = -89820 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H^{\circ}_{298(2)} = (((-2920,14 + (6 \cdot (-410,9)) + (2 \cdot (-393,51)))) - ((3 \cdot (-304,18)) + (3 \cdot (-1129)) + (6 \cdot (-285,84)))) = -157,98 \text{ кДж/моль} = -157980 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta S^{\circ}_{298(1)} = ((525,34 + (3 \cdot 149,4) + (2 \cdot 213,6)) - ((3 \cdot 97,1 + 3 \cdot 136,0 + 6 \cdot 69,96))) = 281,68 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$\Delta S^{\circ}_{298(2)} = ((525,34 + (6 \cdot 72,36) + (2 \cdot 213,6))) - ((3 \cdot 98,07 + 3 \cdot 136,0 + 6 \cdot 69,96)) = 264,73 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$\Delta a_{(1)} = (-20,89 + 3 \cdot 65,0 + 2 \cdot 44,14) - (3 \cdot 125,9 + 3 \cdot 70,63) = -327,2;$$

$$\Delta a_{(2)} = (-20,89 + 6 \cdot 45,94 + 2 \cdot 44,14) - (3 \cdot 73,22 + 3 \cdot 70,63) = -88,52;$$

$$\Delta b_{(1)} = ((157,34 + 3 \cdot 220,9 + 2 \cdot 9,04) - (3 \cdot 41,58 + 3 \cdot 135,6)) \cdot 10^{-3} = 306,62 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta b_{(2)} = ((157,34 + 6 \cdot 16,32 + 2 \cdot 9,04) - (3 \cdot 15,06 + 3 \cdot 135,6)) \cdot 10^{-3} = -178,64 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c'_{(1)} = (16,29 + (2 \cdot (-8,53))) \cdot 10^5 = -0,77 \cdot 10^5;$$

$$\Delta c'_{(2)} = ((16,29 + (2 \cdot (-8,53))) - (3 \cdot 4,97)) \cdot 10^5 = -15,68 \cdot 10^5.$$

Для даної реакції отримаємо:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{298} - T \cdot (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c'), \quad (3.3)$$

де M_0 , M_1 , M_2 - довідкові коефіцієнти.

Значення величин M_n надано в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Значення величин M_n при $T = 293, 323, 353K$.

T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^5$
293	0,0008	0,0002	0,0009
323	0,0032	0,0010	0,0034
353	0,0153	0,0049	0,0150

$$\Delta G^{\circ}_{293 (1)} = -89820 - 293 \cdot 281,68 - 293 \cdot (((0,0008 \cdot (-327,2)) + (0,0002 \cdot 10^3 \cdot 306,62 \cdot 10^{-3}) + (0,0009 \cdot 10^{-5} \cdot (-0,77 \cdot 10^5)))) = -172293,309 \text{ Дж} = -172,29 \text{ кДж};$$

$$\Delta G^{\circ}_{293 (2)} = -157980 - 293 \cdot 264,73 - 293 \cdot (((0,0008 \cdot (-88,52)) + (0,0002 \cdot 10^3 \cdot (-178,64 \cdot 10^{-3})) + (0,0009 \cdot 10^{-5} \cdot (-15,68 \cdot 10^5)))) = -235510,537 \text{ Дж} = -235,51 \text{ кДж};$$

$$\Delta G^{\circ}_{323 (1)} = -89820 - 323 \cdot 281,68 - 323 \cdot (((0,0032 \cdot (-327,2)) + (0,0010 \cdot 10^3 \cdot 306,62 \cdot 10^{-3}) + (0,0034 \cdot 10^{-5} \cdot (-0,77 \cdot 10^5)))) = -180562,638 \text{ Дж} = -180,56 \text{ кДж};$$

$$\Delta G^{\circ}_{323 (2)} = -157980 - 323 \cdot 264,73 - 323 \cdot (((0,0032 \cdot (-88,52)) + (0,0010 \cdot 10^3 \cdot (-178,64 \cdot 10^{-3})) + (0,0034 \cdot 10^{-5} \cdot (-15,68 \cdot 10^5)))) = -243333,530 \text{ Дж} = -243,33 \text{ кДж};$$

$$\Delta G^{\circ}_{353 (1)} = -89820 - 353 \cdot 281,68 - 353 \cdot (((0,0153 \cdot (-327,2)) + (0,0049 \cdot 10^3 \cdot 306,62 \cdot 10^{-3}) + (0,0150 \cdot 10^{-5} \cdot (-0,77 \cdot 10^5)))) = -188012,148 \text{ Дж} = -188,01 \text{ кДж};$$

$$\Delta G^{\circ}_{353 (2)} = -157980 - 353 \cdot 264,73 - 353 \cdot (((0,0153 \cdot (-88,52)) + (0,0049 \cdot 10^3 \cdot (-178,64 \cdot 10^{-3})) + (0,0150 \cdot 10^{-5} \cdot (-15,68 \cdot 10^5)))) = -250633,539 \text{ Дж} = -250,63 \text{ кДж}.$$

На основі отриманих даних було побудовано графічну залежність ΔG від T (рис. 3.1).

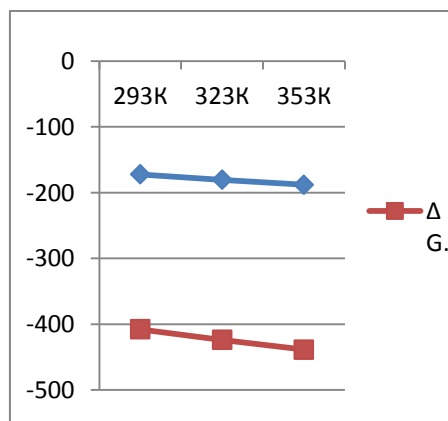


Рис 3.1 – Графічна залежність ΔG від T
1 – реакція 3.1, 2 – реакція 3.2

Аналіз даної графічної залежності свідчить, що обидві реакції термодинамічно можливі, підвищення температури зміщує рівновагу реакцій у бік утворення продуктів (в умовах $P = 1$ атм і стехіометричного співвідношення компонентів).

Розрахунок енергії Гіббса і рівноважного ступеня перетворення, а також поправки, що враховує відхилення властивостей реальних електролітів від ідеальних проведено за методом А.Б. Здановського на ПК за спеціальною програмою [20]. В основу методики розрахунку покладено рівняння:

$$\Delta G_{T,P,C} = \Delta G_T^0 + RT \ln K_a + RT \ln K_f, \quad (3.4)$$

де ΔG_T^0 - енергія Гіббса при стандартній температурі;

$\Delta G_{T,P,C}$ - енергія Гіббса реакції в умовах нестандартних T, P, C ;

K_a – поправка, що враховує відхилення властивостей реальних електролітів від ідеальних;

$$K_a = \frac{\prod_K}{\prod_H} \left(\frac{C_{м.в.к.} \gamma_K^* C_{м.в.к.}^*}{\sum_{j=1}^n \nu_j (C_{м.в.к.})_j} \right)^{d_K} \left(\frac{\sum_{j=1}^d \nu_j (C_{м.в.н.})_j}{C_{м.в.к.} \gamma_K^* C_{м.в.к.}^*} \right)^{d_H} \quad (3.5)$$

де d – число електролітів в багатокомпонентному розчині;

$C_{м.в.}^*$ - концентрація бінарних ізопієстичних розчинів;

γ_i^* - коефіцієнти активності бінарних розчинів при концентрації $C_{м.в.}^*$;

K_f – поправка, що враховує відхилення властивостей реальних газів від ідеальних;

$$K_f = \left(\frac{P}{\sum N} \right)^{\Delta n} \frac{\prod_K N_k^{n_k} \prod_K \gamma_k^{n_k}}{\prod_H N_H^{n_H} \prod_H \gamma_H^{n_H}}; \quad (3.6)$$

де P – тиск;

N – сума фактичних числа молей;

γ_i – активність реального газу ;

Δn – різниця суми стехіометричних коефіцієнтів.

При проведенні розрахунків приймалася концентрація розчину кальцієватої соди 200 г/л, концентрація хлориду і сульфату нікелю змінювалася в межах 0,1 - 275 г/л. Оскільки зміна знака і найбільший вплив поправки K_a перебуває в інтервалі концентрацій солей нікелю 0,1 - 2 г/л, то на рис. 3.2, 3.3 наведено результати розрахунку саме для цього інтервалу концентрацій [21].

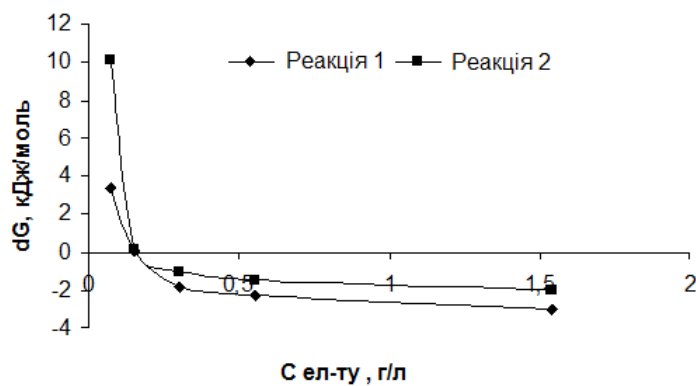


Рис. 3.2. - Залежність ΔG реакції від концентрації електроліту в умовах $T = 293 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм}$

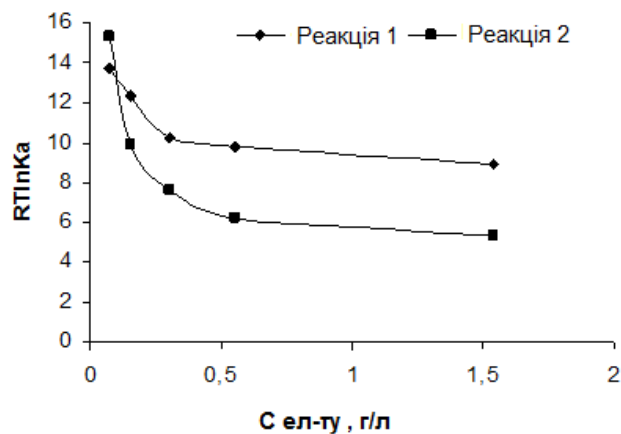


Рис. 3.3. - Залежність $RT \ln K_a$ реакції від концентрації електроліту в умовах $T = 293 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм}$

Графічна залежність $\Delta G_{T,P,C} = f(C_{\text{ел-ту}})$ показує (рис. 3.2), що реакції 3.1 та 3.2 термодинамічно можливі до досягнення концентрації сульфату нікелю на рівні 160 мг/л, а хлориду нікелю на рівні 155 мг/л. В інтервалі концентрацій сульфату і хлориду нікелю від 275 до 2 г/л чисельне значення ізобарно-ізотермічного потенціалу за абсолютною величиною одноманітно зменшується відповідно від -138,22 до -2,5 кДж/моль і від -159,5 до 2 кДж/моль. По мірі зменшення концентрації нікелю в електроліті, особливо при концентрації хлориду і сульфату нікелю менше 2 г/л, відбувається зниження термодинамічної ймовірності протікання процесів його осадження через різке збільшення чисельного значення поправки $RT \ln K_a$ (рис. 3.3). В інтервалі концентрацій електролітів 275 ÷ 2 г/л чисельне значення поправки збільшується від 6,5 до 17,7 кДж/моль для сульфату нікелю і від -1,4 до 16,8 кДж/моль для хлориду нікелю. Поправка $RT \ln K_f$ в цих умовах практично не змінюється і залишається на рівні 7,5 кДж/моль.

Залежність $RT \ln K_a = f(C_{\text{ел-ту}})$ представлена на рис. 3.3 показує, що найбільш значний вплив на ізобарно-ізотермічний потенціал поправка чинить в інтервалі концентрацій 0 - 2 г/л (значення $\Delta G_{T,P,C}$ зменшується на 60-70%) для двох електролітів. В інтервалі концентрацій 2 - 275 г/л поправка чинить менший вплив, оскільки від'ємне значення $\Delta G_{T,P,C}$ зменшується на 30% для сульфатного електроліту і на 40% для хлористого електроліту. Такий вплив поправок в досліджуваному інтервалі концентрацій сульфату нікелю може бути пояснено наступним. Активність іонів сульфату нікелю у водному розчині зменшується від 0,7 до 0,038. А активність хлориду нікелю в інтервалі концентрацій від 0 до 2 г/л трохи знижується від 0,523 до 0,46, при подальшому збільшенні концентрації хлориду нікелю від 2 до 275 г/л, активність іонів нікелю навпаки зростає до 0,7. Крім того, по мірі зниження концентрації нікелю в розчині відбувається збільшення концентрації хлориду і сульфату натрію. При цьому активність їх в цьому інтервалі концентрацій спадає, у сульфату натрію на 55%, а у хлориду натрію на 16%. Активність води у всьому зазначеному інтервалі концентрацій електролітів одноманітно

знижується від 1 до 0,95 для сульфату нікелю і до 0,8 для хлориду нікелю. Реально досяжні концентрації при проведенні експериментів з осадження нікелю з відпрацьованих електролітів складають 167 г/л для хлористого електроліту і 180 г/л для сульфатного електроліту [22]. Не досягнення «рівноваги» становить 7,2 і 11%, відповідно для хлориду і сульфату нікелю, що в 160 разів перевищує ГДК для нікелю в стічних водах, що надходять на повну біологічну очистку [23].

Таким чином, термодинамічними розрахунками показано, що в процесах хімічного знешкодження відпрацьованих електролітів нікелювання насиченим розчином соди при $T = 293 \text{ K}$ і $P = 1 \text{ атм}$, неможливо отримати залишкову концентрацію сульфату нікелю 160 мг/л і 155 мг/л хлориду нікелю при їх початковій концентрації 275 г/л.

3.3 Кінетика процесу

Згідно з уявленнями Веймарна [24] кінетику процесу осадження з розчинів прийнято характеризувати двома величинами: швидкістю утворення в розчині зародків та швидкістю їх росту, оскільки процес утворення осадів протікає в дві стадії: 1) утворення в розчині кристалізаційних центрів у вигляді комплексів або агрегатів молекул; 2) зростання зародків.

З метою вибору оптимального кінетичного рівняння процесу хімічного осадження з розчинів був проведений аналіз пропонованих для опису процесів зародкоутворення і росту кристалів рівнянь та умов їх використання. Результати аналізу представлені в таблиці 3.4

Таблиця 3.4 - Кінетичні рівняння процесу осадження

№ п/п	Рівняння*, ким отримано, літературне джерело	Інформація
1	2	3
1	$\frac{dC}{d\tau} = W = K \frac{Q-L}{L} = K \frac{P}{L} = KU$,	Рівняння представлено в загальному вигляді, не враховує вплив присутності домішок. Існує складність у визначенні величини Q, особливо для речовин, які

	Веймарн, [24, 25]	утворюють при хімічному осадженні кристалогідрати і величини L , яка залежить від розмірів утворених зародків або кристалів. Крім цього, рівняння не враховує початкову концентрацію розчинів, з яких здійснюється хімічне осадження
2	$\Delta G_c = -m \cdot k \cdot T \cdot \ln s + S \cdot \sigma$, Нельсон, [26]	Рівняння описує процес утворення тільки двомірних зародків. З виду того, що осад виходить рентгеноаморфним, лінійний розмір частинок, a , отже, і площу їх поверхні, важко визначити (мікроскопія осаду, як правило, дає розмір агломератів, а не справжній лінійний розмір одержуваних часток). Розмір субмікросталу можна розраховувати за формулою, але для процесів хімічного осадження важко визначити істинні значення величин M , σ і ρ , оскільки при зміні кількості осаджувача, a , отже, і ступеня пересичення, утворюються осади змінного складу. Крім того, величину n представляють як число молекул, що взаємодіють між собою на останній стадії утворення зародка, а не як стехіометричний коефіцієнт.
3	$W = k_n \cdot \exp\left(-\frac{\sigma^3 \cdot v^2}{(k \cdot T)^3 \cdot (\ln s)^2}\right)$, Нельсон, [26]	Рівняння не враховує залежність питомої енергії на межі розділу фаз від розмірів частинок. Це вносить помилку (від 36 до 100 %) у розрахунки і робить рівняння наближеним. Рівняння рекомендується для визначення початкових параметрів процесу кристалізації
4	$W = k_n \cdot C^m$, Нивлт, Нельсон, [27, 28]	Рівняння застосовано для розчинів, початкова концентрація яких значно перевищує концентрацію насичених розчинів; для кристалізації з розплавів і парів; для випадків створення пересичення шляхом переохолодження розчину. Крім того, граничні концентрації відносяться тільки до першої границі метастабільності, що не дозволяє застосовувати рівняння для розрахунку періодичних процесів фізичної кристалізації і хімічного осадження в цілому. Не враховано вплив домішок. Немає єдиної думки про числові значення величини m . Перевагою даного рівняння є можливість його використання для опису кінетики початкової стадії кристалізації як гомогенних, так і гетерогенних систем
5	$W = K \cdot \exp\left(-\frac{a}{T^3 \ln s}\right)$, Фольмер, [29]	Рівняння являє собою спрощену форму запису рівняння (3).

6	$\frac{dC}{d\tau} = W = K_1(C' - C_0)^m,$ Робинсон, Шоен, [30, 31]	Рівняння аналогічно рівнянню (4), однак використання замість величини $(C' - C_0)$, C дозволяє, принципово, розширити область його використання на процеси хімічного осадження. Крім того, можливе його використання для опису кінетики стадії росту кристалів. Однак значення констант рівняння наведені тільки для процесів фізичної кристалізації. Крім того, немає єдиної думки про значення величини m . На думку одних авторів значення m не може бути більше 3, а інших авторів m може досягати 8.
7	$V = k_m \cdot H \cdot \Delta C^m,$ Ботсарис, [26]	Рівняння справедливе для умов, при яких зростання кристала відбувається в кінетичній області і при постійному ступені пересичення
8	$V = \frac{D}{\delta} \cdot H \cdot \Delta C,$ Ботсарис, Нывлт [26, 27]	Рівняння застосовано для дифузійної області зростання кристалів і для опису кінцевих ділянок росту кристалів в кінетичній області, коли перенасичення стає дуже низьким, так як зростає товщина дифузійного шару і довжина дифузійного шару стає набагато менше лінійного розміру кристалів
9 10 11	$V = \frac{D}{\delta} S(Q' - L')$ $V = \beta \cdot F \cdot (C - C_0)$ $V = K \cdot F \cdot (C - C_0)^{m'}$ Нойес, Нернст, [24]	<p>Рівняння не розкривають дійсного механізму росту кристала. Вони виражають не швидкість росту кристалів, а загальну кінетику процесу кристалізації, тобто швидкість виділення речовини з розчину, оскільки автори спостерігали зняття пересичення розчину при його енергійному перемішуванні в присутності затравочних кристалів (рівняння 10, 11). А в цих умовах практично неможливо було уникнути утворення нових центрів кристалізації.</p> <p>Рівняння не враховують умов, що призводять до утворення кристала у формі багатогранника, і різну швидкість росту окремих граней внаслідок різного їх енергетичного потенціалу. Крім того, рівняння справедливі у випадку росту кристалів в дифузійній області, але дифузійна теорія не завжди застосовується для опису кінетики росту кристала. Оскільки осадки, одержувані в процесі хімічного осадження, можуть бути рентгеноаморфними, практично неможливо визначити дійсний лінійний розмір і площу поверхні частинки. Дослідним шляхом доведено, що між швидкістю росту кристала і пересиченням часто не існує лінійна залежність, а квадратична, тобто $V \sim (Q' - L')^2$, що відображає рівняння (11). Враховуючи, що для однієї і тієї ж солі із зміною температури спостерігається поступова зміна порядку реакції, для визначення швидкості росту кристала рекомендують рівняння (11), де m' може змінюватися від 1 до 2.</p>

* Q – загальна кількість твердої речовини, що виникає в розчині, в одиниці об'єму; L – розчинність макрочасток; K – константа швидкості; $P = (x' - x_0)$ – абсолютне пересичення; U – відносне пересичення в початковий момент осадження; ΔG_c – зміна енергії Гіббса, пов'язаного з фазо утворенням; s – коефіцієнт перенасичення; σ – питома поверхнева енергія; k – константа Больцмана; W – швидкість хімічного осадження; k_n – константа швидкості процесу зародкоутворення; k_m – константа швидкості росту; T – температура; m – порядок процесу; a – коефіцієнт, що враховує співвідношення між поверхнею і формою кристала; C' и C_0 – концентрації пересиченого і насиченого розчинів; K_l – коефіцієнт пропорційності; V – швидкість росту зародків; D – коефіцієнт дифузії; δ – довжина дифузійного шляху; S – поверхня частинки; Q' – концентрація розчину, в якому відбувається зростання кристалічних зародків; L' – розчинність частинок осаду при даному ступені їх дисперсності; V' – лінійна швидкість росту; $k_2 = v$ – частотний фактор; γ – коригуючий коефіцієнт, що враховує випадок, коли не відбувається швидкого приєднання частки до актив

ного центру; k_0^* – коефіцієнт, що враховує випадок, коли відстань між активними центрами не може вважатися значно меншим, ніж довжина вільного переміщення адсорбованої частки по поверхні; $E_{ак}$ – енергія активації росту кристалів за рахунок гвинтової дислокації; n_0 – число молекулярних позицій, що припадають на одиницю площі поверхні кристала; l – товщина моношару; v_{mol} – обсяг молекули розчиненої речовини; H и B – емпіричні константи; k_i – константа швидкості росту; β – коефіцієнт масопередачі; F – поверхня зростаючого кристала; C – концентрація у розчині; C_{eq} – рівноважна концентрація; C_{lim} – гранична концентрація; M – молекулярна маса твердої фази; ρ – густина речовини.

Більшість відомих кінетичних рівнянь, аналіз яких наведено в таблиці 3.4, являють собою складну залежність величин W і V від великого числа параметрів і застосовані в вузькому інтервалі їх варіювання (рівняння 2, 3, 5, 7-11) деякі з цих параметрів, наприклад k_0^* , γ , n_0 , H , B , є емпіричними. Використання рівнянь, які враховують лінійний розмір кристалів, вносить в результати розрахунків помилку до 100% через неможливість врахувати зміну питомої енергії на межі поділу фаз зі зміною розміру кристала, а для

процесів хімічного осадження ще й складністю у визначенні дійсного розміру зародків кристалів (рівняння 2, 3, 9 - 10). Більшість рівнянь може бути застосовано тільки для сильнопересичених розчинів, так як зняття пересичення для цих розчинів не викликає значної зміни швидкості осадження (рівняння 3, 4, 5). Практично всі рівняння виведені для абсолютно чистих розчинів і не враховують вплив як гомогенних так і гетерогенних домішок на кінетику хімічного осадження (рівняння 1 - 4, 9 - 11).

Чисельні значення порядків процесів і констант швидкостей, наводяться тільки для фізичного осадження і можуть змінюватися в досить широких межах. Наприклад, порядок процесу зародкоутворення знаходиться в межах від 1 до 8, в більшості розглянутих випадків не залежить від температури і значно (до 2,8 разів) перевищує порядок реакції, що спостерігається в хімічній кінетиці. Константа швидкості для більшості сполук має позитивний температурний коефіцієнт і її значення коливаються від 10^{-6} до $4200 \frac{\text{кг}^{1-m}}{\text{м}^{3m-3} \cdot \text{ч}}$. Енергія активації навіть у вузькому інтервалі температур $30 \div 60^\circ\text{C}$ для солей, що кристалізуються фізично з сильнопересиченими розчинами, змінюється від 1,7 до 142,5 кДж/моль, що не дає можливості однозначно визначити механізм утворення зародків.

Таким чином, найбільш прийнятним з практичної точки зору для опису кінетики хімічного осадження з розчинів, є рівняння виду $\frac{dC}{d\tau} = W = k_1(C'/C_0)^n$, запропоноване [30] для опису процесу кристалізації і в лабільної і в метастабільної областях, а також кінетики росту кристалів, при варіюванні параметрів рівняння в досить широких межах. Крім того, воно наглядно відображає залежність швидкості утворення твердої фази від основного фактору - пересичення розчину.

4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

4.1 Мета експерименту

В даний час в Україні накопичилися мільярди тонн промислових відходів з підприємств чорної і кольорової металургії. Тільки 15 - 30% металургійних відходів піддаються переробці, яка спрямована на одержання цінних елементів. Основна ж частина відпрацьованих матеріалів зберігається в відвалах, шламонакопичувачах.

Так само відомо, що промислові відходи рясніють токсичними речовинами, які здатні мігрувати на величезні відстані. Тому навколишнє середовище в радіусі 200 км від місця поховання металургійних відходів є забрудненим. Одним з таких відходів є нікель. Він один з найпоширеніших металів, який використовується в гальванотехніці. Нікель володіє сильними канцерогенними властивостями та має низьку величину ГДК: від 0,1 до 0,01 мг/л. Це вимагає обов'язкового проведення ретельних заходів щодо знешкодження, утилізації та регенерації відпрацьованих нікельвмісних розчинів.

Основними джерелами утворення таких розчинів є кольорова металургія, виробництво каталізаторів, неорганічних пігментів. У більшості випадків такі відходи містять більше металів, ніж руди, з яких вони видобуваються, і тому їх вигідно переробляти, так як використання цінних компонентів, вилучених з них, більш рентабельно внаслідок їх високої вартості [32].

Використання вторинної сировини в світовому виробництві металів неухильно зростає. У ряді промислово розвинених країн виробництво вторинних кольорових металів становить 30-40% від загального обсягу виробництва металургійної промисловості.

Тривале надходження важких металів в організм людини з водою і їжею у відносно низьких дозах може призвести до затримки і накопичення металів в органах і тканинах, а згодом до розвитку інтоксикацій, що супроводжуються порушенням функціонування центральної нервової системи, внутрішніх органів, зміною активності ряду ферментів і іншими змінами. У деяких випадках було відзначено, що несприятливі наслідки на організм ці елементи надають уже в концентраціях, близьких до природних умов в прісноводних і морських водоймах.

Дана екологічна проблема не може відкладатися до кращих часів, вона має вирішуватися негайно. Потрібно розробити технологію знешкодження відпрацьованих нікельвмісних розчинів каталізаторних виробництв, підприємств кольорової металургії. Це дозволить забезпечити високу ефективність вилучення іонів нікелю без шкоди для екології навколишнього середовища з метою його повторного використання.

4.2 Опис експериментальної установки

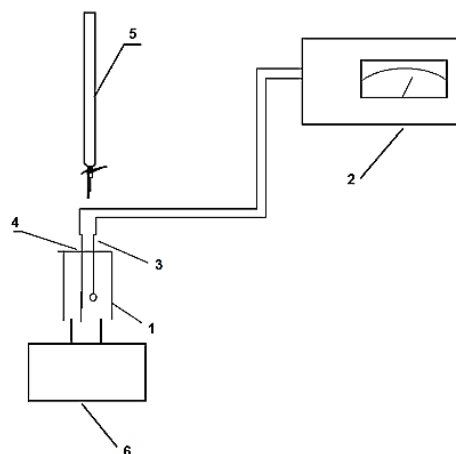


Рис. 4.1 – Схема експериментальної установки

1- термостатований стакан з досліджуваном розчином; 2- рН-метр; 3-індикаторний скляний електрод; 4- електрод порівняння; 5 – бюретка з розчином осаджувача; 6 – магнітна мішалка

В термостатований стакан поз 1 з бюретки 5 дозували розчин

осаджувача. Перемішування здійснювалось за допомогою магнітної мішалки поз. 6. У процесі осадження контролювали зміну рН розчину рН-метром 2 з електродами 3 і 4. В якості осаджувача використовували насичений при 20 °С розчин карбонату натрію. Крім того, в ході роботи контролювали зміну концентрації іонів нікелю (II) в процесі осадження.

4.3 Методика експерименту

Дослідження проводилися з модельними висококонцентрованими розчинами. Склад модельних розчинів (г/л):

сульфатний: NiSO_4 – 75,0; Na_2SO_4 – 40,0; H_3BO_3 – 25,0; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 10,0;

хлоридний: NiCl_2 – 100,0; HCl – 70,0; FeCl_3 – 10,0.

Вміст катіонів заліза (II) визначений за стандартною методикою [33, 34], знаходиться на рівні 0,1 г/л, тому в складі відпрацьованих висококонцентрованих розчинів він приведений в перерахунку на Fe^{3+} . Вміст інших компонентів розчинів визначали за стандартними методиками [33, 34].

В межах досліджень були проведені:

- визначення оптимальних умов для найбільш повного виділення іонів нікелю (II) при можливо меншій витраті осаджувача з відпрацьованих висококонцентрованих розчинів;

- визначення впливу умов осадження на параметри одержуваних осадів гідроксикарбонату нікелю;

- визначення оптимальних умов фільтрації осадів, з яких утворюється гідроксикарбонат нікелю.

Експерименти проводили з використанням в якості осаджувача насиченого при 20 °С водного розчину карбонату натрію технічної кваліфікації. Осадження проводили при 20-25 °С.

4.4 Методика аналізів

Визначення нікелю методом титрування

Метод заснований на титруванні нікелю в амонійному середовищі трилоном Б у присутності мурексиду. Мурексид утворює з іонами нікелю комплекс жовто-коричневого кольору, трилон Б утворює більш стійкий розчинний у воді комплекс. Тому при титруванні розчину, що містить іони нікелю, трилоном Б у присутності мурексиду в еквівалентній точці спостерігається різка зміна забарвлення розчину.

Реактиви

1. Кислота винна - 20% розчин.
2. Розчин амоніаку - 2:3.
3. Трилон Б - 0,1 N розчин.
4. Мурексид - суміш з *NaCl*.

Хід аналізу

5 мл вихідного розчину переносять в мірну колбу на 100 мл і доливають до мітки дистильованою водою. З отриманого розчину відбирають 5-10 мл розчину і переносять в конічну колбу ємність на 250 мл. Потім доливають 10 мл 20%-го розчину винної кислоти. Для нейтралізації до отриманого розчину по краплях доливають розчин амоніаку (2:3). Контроль ведуть за лакмусовим папером - перехід забарвлення з рожевого в синє. Після нейтралізації додають 0,1 г індикатору мурексиду, добре перемішують (розчин повинен бути жовто-коричневого кольору). Якщо ж розчин рожевого кольору, то необхідно додати ще кілька крапель амоніаку. Титрування проводять трилоном Б 0,1 N (перехід в яскраво-малинове забарвлення).

Вміст нікелю в аналізованій пробі визначають за формулою (г/л):

$$X(\text{NiSO}_4) = \frac{a \cdot 0,007733 \cdot K \cdot 100 \cdot 1000}{m \cdot 5},$$

де *a* - кількість трилону Б 0,1 N, яка пішла на титрування, *мл*;

0,007733 – кількість *NiSO₄*, відповідна 1 *мл* 0,1 N розчину трилону Б;

K - поправочний коефіцієнт до нормальності трилону Б;

100 - об'єм розведення;

5 – кількість *мл* вихідного розчину нікелю, взятого для розведення;

m - кількість взятої проби для титрування, *мл*.

Визначення нікелю фотокалориметричним методом

Використовували методику кількісного хімічного аналізу проб стічних вод для визначення в них іонів нікелю при масовій концентрації від 0,08 до 4,0 мг/дм³ фотометричним методом з диметилглюксімом.

Якщо масова концентрація іонів нікелю в аналізованій пробі перевищує верхню межу, то допускається розведення проби таким чином, щоб концентрація іонів нікелю відповідала регламентованому діапазону.

Принцип методу

Метод заснований на реакції утворення пофарбованої сполуки нікелю з диметилглюксімом в лужному середовищі в присутності окиснювача – амонію персульфату. Вплив заліза, алюмінію та інших усувають зв'язуванням в виннокислий комплекс. Максимум світлопоглинання відповідає довжині хвилі $\lambda = 520-530$ нм.

Реактиви, матеріали

Диметилглюксим за ГОСТ 5828.

Калій-натрій виннокислий, (сегнетова сіль) за ГОСТ 5845.

Амонію персульфат за ГОСТ 20478.

Натрій гідроксид за ГОСТ 4328.

Вода дистильована за ГОСТ 6709.

Папір індикаторний універсальний, ТУ 6-09-1181.

Всі реактиви повинні бути кваліфікації ч.д.а. або х.ч.

Хід аналізу

Відбирають 10 см³, розчину що аналізують, поміщають в мірну колбу ємністю 100 см³, додають 10 см³ розчину винної кислоти (20%-вий розчин), перемішують, додають 40 см³ розчину їдкого натру (30%-вий розчин), знову перемішують, додають 10 см³ амонію персульфату (10%-вий розчин) і перемішують. Додають 10 см³ лужного розчину диметилглюксима (1%-вий

лужний розчин), через 2-3 хв доводять до мітки водою і перемішують. Через 15 хвилин фотометрують з зеленим світлофільтром при товщині шару 20 мм. Довжина хвилі 520-530 нм.

Вміст нікелю в аналізованій пробі визначають за формулою (г/л):

$$\% Ni = \frac{D_x C_{ст} \cdot 100}{D_{ст} G},$$

де D_x - оптична щільність досліджуваного розчину;

$D_{ст}$ - оптична щільність стандартного розчину нікелю;

$C_{ст}$ - концентрація стандартного розчину нікелю, г/л;

G - наважка зразка, г

Визначення вмісту заліза (III)

Визначення засноване на утворенні забарвлених комплексних сполук солей заліза з сульфосаліциловою кислотою або її натрієвою сіллю, причому, слід зазначити, що в слабнокислому середовищі утворюється комплексна сіль із залізом (III) - червоного кольору, а в слаболужному середовищі із залізом (III) і (II) - жовтого кольору.

Реактиви:

Сульфосаліцилова кислота - 10% розчин або сульфосаліцилат натрію-насичений розчин.

Аміак - розбавлений розчин. Змішують 200 мл концентрованого розчину аміаку з 300 мл води.

Стандартний розчин солі заліза. Розчиняють 0,8634 г залізо-амонійних квасців у дистильованій воді, до розчину додають 10 мл сірчаної кислоти з густиною 1,84 г/см³ і розбавляють в мірній колбі до 1 літра. У 1 мл розчину міститься 0,01 мг заліза.

Хід визначення

У мірну колбу місткістю 50 мл наливають 10 мл розчину що аналізується. У цьому об'ємі повинно міститися від 1 до 10 мкг заліза, що відповідає концентраціям від 0,1 до 1 мг/л. Більш концентровані за вмістом

заліза речовини розбавляють в мірній колбі так, щоб вміст заліза в 10 *мл* отриманого розчину був у вказаних межах. Потім в колбу доливають 5 *мл* розчину сульфосаліцилової кислоти, 5 *мл* розчину аміаку і перемішують.

Витримують розчин 10 хвилин і вимірюють концентрацію заліза в розчині на фотоелектричному концентраційному колориметрі КФК-2МП і будують калібрувальний графік.

Побудова калібрувального графіку

Наливають з мікробюретки 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 *мл* стандартного розчину заліза, розбавляють до 10 *мл* дистильованою водою і вимірюють оптичну густину розчинів при $\lambda=420-430$ *нм* по відношенню до контрольного розчину (дистильованої води). Молярний коефіцієнт поглинання дорівнює $5,5 \cdot 10^3$.

4.5 Результати експерименту та їх обговорення

З метою визначення оптимальних умов для найбільш повного виділення іонів нікелю (II) при можливо меншій витраті осаджувача з відпрацьованих висококонцентрованих розчинів та в подальшому впливу умов осадження на параметри одержуваних осадів гідроксикарбонату нікелю були проведені експериментальні дослідження зміни рН та ступеню осадження від кількості доданого осаджувача, основні результати яких представлені на рис. 4.2. та рис. 4.3.

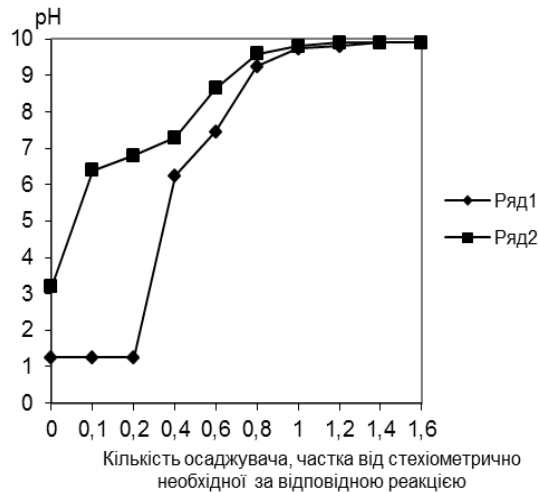


Рис. 4.2. Залежність pH осадження від кількості доданого осаджувача

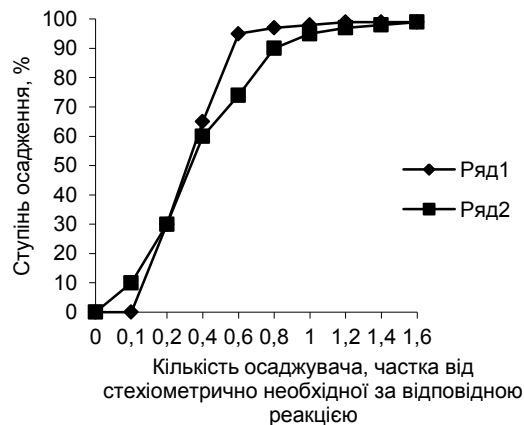


Рис. 4.3. Залежність ступеня осадження від кількості доданого осаджувача
1 – хлоридний відпрацьований розчин; 2 – сульфатний відпрацьований розчин

Механізм утворення гідроксикарбонатів нікелю (II) досить докладно розглянутий у роботі [24]. Згідно з цими даними, карбонат натрію в близьких до досліджуваних умовах, піддається частковому гідролізу за реакцією:

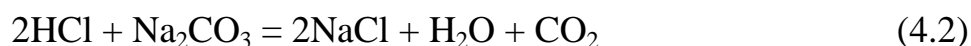


В результаті цього даний розчин, крім іонів SO_4^{2-} або Cl^- , містить у собі іони CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- що і призводить до взаємодії з солями нікелю (II). Наявність у реакційній суміші іонів OH^- викликає гідроліз аквакомплексів. Згідно з даними [24], які одержані при осадженні сульфату нікелю (II) розчином соди при $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, величина Y становить $0 \div 0,1$. Підвищена

витрата осаджувача для хлоридного розчину пов'язана з необхідністю компенсації надлишкової кислотності даного розчину. При подальшому додаванні до реакційної суміші нових порцій осаджувача, що підвищують рН середовища, посилюється перехід до утворення у розчині більш основного гідроксоаквакомплексу. При цьому відношення $Y = 0,1 \div 0,8$ - при осадженні з сульфатного розчину, а з хлоридного - $Y = 0,3 \div 0,7$. Утворені гідроксокомплекси піддаються у лужному середовищі подальшому перетворенню у реакціях оляції з утворенням проміжних олових комплексів.

Ці олові комплекси, що мають подвійні заряди, асоціюють у розчині з угрупованнями, що містять іони CO_3^{2-} , і утворюють тверді основні карбонати нікелю (II). В результаті цього, у процесі осадження осад основного карбонату нікелю (II) має склад $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а якщо взяти підвищену витрату осаджувача (у досліджуваному випадку $Y = 1,4 \div 1,5$, рис. 4.2, 4.3), то осад, що випадає, має склад $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [24].

З вище викладених порівняльних даних, можна зробити висновок, що механізм осадження іонів нікелю (II) в дослідженнях при $t = 20$ °C дуже схожий з осадженням Ni^{2+} при $t = 60$ °C. Тобто зниження температури до 20 °C не викликає помітної зміни витрати осаджувача для осадження Ni^{2+} з сульфатного відпрацьованого концентрованого розчину. У разі осадження іонів нікелю (II) з хлоридного відпрацьованого концентрованого розчину спостерігається підвищення на 20% витрата осаджувача до початку осадження, що пов'язано з компенсацією надлишкової кислотності даного розчину за реакцією:



Мінімальна залишкова концентрація іонів нікелю (II) після осадження становить 0,167 г/л у хлоридному відпрацьованому концентрованому розчині, 0,180 г/л у сульфатному відпрацьованому концентрованому розчині, і значно перевищує розчинність у воді карбонату нікелю (II) і гідроксиду нікелю (II), які у перерахунку на нікель складають відповідно: 0,0046 і 0,00003 на 100 г води [35]. Ці значення концентрацій досягаються при

відношенні $Y=1,0\div 1,2$. Подальше збільшення Y не призводить до зменшення концентрації Ni^{2+} у відпрацьованих концентрованих розчинах. Величина $pH = 9,5-10$ може бути критерієм закінчення процесу осадження іонів нікелю (II), оскільки подальше додавання осаджувача не призводить до зниження концентрації Ni^{2+} у відпрацьованому концентрованому розчині.

Необхідно враховувати той факт, що у разі сильноокислих відпрацьованих концентрованих розчинів, як у випадку хлоридного розчину, при додаванні перших порцій осаджувача має місце значне вспінювання. Воно викликано інтенсивним виділенням вуглекислого газу за реакцією (4.2).

Повне розшарування утворених суспензій, отриманих при $Y = 1,5$, настає після закінчення 20 годин. При цьому обсяг освітленої частини складає 40 %.

Одразу після завершення осадження, суспензію фільтрували, заміряли обсяг одержуваного фільтрату. Фільтрат аналізували на вміст іонів нікелю (II) у відповідності зі стандартними методиками [33, 34]. Результати представлені у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 - Порівняльні дані процесів осадження Ni^{2+} з модельних концентрованих розчинів

Досліджуваний розчин	Залишкова концентрація Ni^{2+} , мг/л	Вміст Na^+ , г/л	Ступінь осадження Ni^{2+} , %	Вологість осаду, %
Хлоридний	77,63	42,11	99,89	53,58
Сульфатний	79,25	43,42	99,86	53,34

З представлених даних видно, що ступінь осадження іонів нікелю (II) становить понад 99 %, осад, отримані після фільтрації, мають вологість 53-55 % і вміст іонів нікелю (II) у перерахунку на метал 30-40 % і на суху речовину.

Об'єм фільтрату становить 55 – 60 % від загального об'єму отриманої суспензії. Вміст Ni^{2+} у ньому не перевищує 80 мг/л (що у 160 разів більше ГДК для стічних вод, що надходять на повну біологічну очистку) [36, 37], а

солей натрію і бору відповідно 100 і 30 г/л, рН розчину знаходиться на рівні $10 \div 10,5$.

На підставі отриманих експериментальних даних розрахунковим шляхом була отримана залежність швидкості утворення зародків гідроксикарбонату нікелю (II) від пересичення розчину. Вихідні дані для проведення розрахунку зведені в таблиці 4.2, 4.3.

Таблиця 4.2 - Експериментальні дані осадження Ni^{2+} з високонцентрованих відпрацьованих розчинів, що містять NiCl_2 ($V_{\text{ел-ту}} = 100$ мл)

Час, τ , хв.	30	60	90	120	150	180	210
C_{NiCl_2} , г/л	147,53	147,53	88,52	44,26	4,43	2,95	1,48
Кількість розчину-осаджувача, V , мл	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5

Таблиця 4.3 - Експериментальні дані осадження Ni^{2+} з високонцентрованих відпрацьованих розчинів, що містять NiSO_4 ($V_{\text{ел-ту}} = 100$ мл)

Час, τ , хв.	30	60	90	120	150	180	210	240
C_{NiSO_4} , г/л	93,78	81,52	52,1	36,47	15,63	3,13	2,08	1,04
Кількість розчину-осаджувача, V , мл	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Швидкість утворення зародків гідроксикарбонату нікелю (II) визначали за швидкістю зниження концентрації хлориду нікелю (II) і з урахуванням того, що за рівнянням реакції 3.1 або 3.2 з 3 моль хлориду (сульфату) нікелю (II) утворюється 1 моль гідроксикарбонату нікелю (II), розрахункові дані наведені в таблиці 4.4, 4.5. Далі обчислювали іонну сила розчину після додавання порції осаджувача за виразом [38]:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{m_1} z_1^2 + C_{m_2} z_2^2 + \dots + C_{m_n} z_n^2) \quad (4.3)$$

де $C_{m_1}, C_{m_2}, \dots, C_{m_n}$ - молярні концентрації іонів, присутніх в розчині;

z_1, z_2, \dots, z_n - їх заряди.

Іонна сила розрахована з урахуванням основних домішок, які мають концентрацію більш 0,1 мг/л і які можуть істотно вплинути на її значення.

Після цього обчислювали коефіцієнт активності іонів за рівнянням Девіса [39]:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 z_+ z_- \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right) \quad (4.4)$$

Оскільки характер пересичення в розчинах складних речовин вказує на те, що поряд з коефіцієнтом активності необхідно враховувати також і показники структури - число і валентність іонів, а також число молекул води в кристалогідраті солі. На основі статистичної оцінки особливостей структур речовин введений поправочний (стеричний) множник A [30]:

$$A = \nu_K z_K^2 (n + 1) \quad (4.5)$$

де ν_K - число катіонів з зарядом в молекулі солі;

n - число молекул гідратної води.

Для гідроксикарбонату нікелю (II) стеричний множник становить:

$$A = (1 \cdot 2^2 + 2 \cdot 1 \cdot 2^2) \cdot (4 + 1) = 60$$

З урахуванням стеричного множника ступінь пересичення, що враховує коефіцієнт активності, може бути розрахована за рівнянням 4.6:

$$\varphi_a = \varphi_m'' A / \gamma \quad (4.6)$$

де φ_m'' - відносне пересичення розчину;

γ - коефіцієнт активності, розрахований за рівнянням (4.3).

Ступінь пересичення може бути також знайдена за графічною залежністю [30]. Визначивши ступінь пересичення за рівнянням 4.6, обчислюємо відносне пересичення. Знаючи відносне пересичення розчину, обчислюємо моляльну концентрацію пересиченого розчину x' з рівняння 4.6:

$$\varphi_m'' = (x' - x_0) / x_0 \quad (4.7)$$

де x_0 - моляльна рівноважна концентрація насиченого розчину гідроксикарбонату нікелю (II), моль/1000 г води. Приймається за

розчинністю гідроксиду нікелю (II) як найбільше значення розчинності для сполук гідроксиду і карбонату нікелю (II), $x_0 = 0,00015$ моль/1000г води [12].

Результати розрахунків для процесу осадження іонів нікелю (II) з розчину, що містить NiCl_2 зведені в таблиці 4.4 і а ті, що містять NiSO_4 , в табл. 4.5.

Таблиця 4.4 - Результати розрахунків при осадженні Ni^{2+} з хлоридного відпрацьованого висококонцентрованого розчину

Швидкість утворення зародків гідроксикарбонату нікелю (II), W <i>моль / м³ · год</i>	Концентрація пересичені розчину, x' , моль/м ³	Іонна сила розчину, μ	Коефіцієнт активності іонів, γ	Абсолютна пересичення, $x' - x_0$	Відносне пересичення, x' / x_0
29,67	0,306	2,554	0,7833	0,156	2,04
25,68	0,291	1,656	0,9473	0,141	1,94
22,85	0,284	0,7535	0,4787	0,134	1,89
10,52	0,259	0,102	0,5947	0,109	1,73
1,91	0,221	0,0928	0,6035	0,071	1,47

Таблиця 4.5 - Результати розрахунків при осадженні Ni^{2+} з сульфатного відпрацьованого висококонцентрованого розчину

Швидкість утворення зародків гідроксикарбонату нікелю (II), W <i>моль / м³ · год</i>	Концентрація пересичені розчину, x' , моль/м ³	Іонна сила розчину, μ	Коефіцієнт активності іонів, γ	Абсолютна пересичення, $x' - x_0$	Відносне пересичення, x' / x_0
30,15	0,307	2,478	0,5808	0,157	2,047
21,12	0,274	2,07	0,4384	0,124	1,827
15,23	0,2495	1,255	0,2724	0,0995	1,663
10,36	0,241	0,8622	0,2348	0,091	1,607
2,41	0,238	0,3619	0,2413	0,088	1,587
1,31	0,1995	0,0818	0,3806	0,0495	1,43

За результатами розрахунків була побудована графічна залежність швидкості утворення твердої фази від пересичення розчину рис. 4.4.

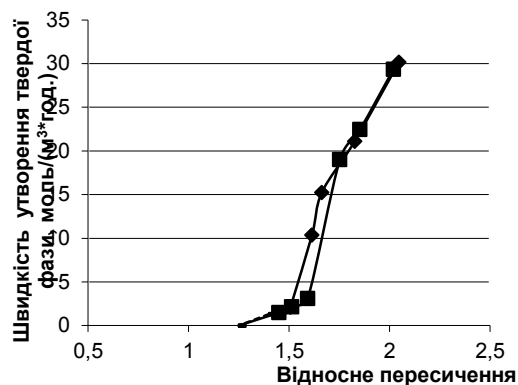


Рис. 4.4. Швидкість утворення твердої фази від пересичення розчину (C'/C_0):
 ◆ - розчин 1 (NiCl_2); ■ - розчин 2 (NiSO_4).

Аналіз даної графічної залежності показав, що швидкість утворення твердої фази дорівнює нулю при відносному пересиченні рівному 1,25. Це пересичення відповідає першій межі метастабільності. При збільшенні відносного пересичення до величини 1,48, швидкість утворення плавно зростає до $1,91 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{год}}$ (розчин 1) і $1,81 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{год}}$ (розчин 2). При подальшому збільшенні пересичення відбувається різке збільшення швидкості утворення твердої фази. Таким чином, значення пересичення 1,48 є критичними для переходу з метастабільної зони до лабільної.

Визначення постійних фільтрації проводили за методикою, розробленою Жужиковим [40], яка полягає в фільтруванні досліджуваної суспензії при постійній різниці тиску з наступним промиванням утвореного осаду при тій же різниці тиску деяким об'ємом промивної рідини з вимірюванням часу промивки. Постійну фільтрації визначали за рівнянням:

$$r_0 = \frac{1}{h_{oc}} \cdot \frac{\Delta P \cdot \tau}{\mu \cdot q} - R_{ф.л.} \quad (4.8)$$

де h_{oc} - товщина шару осаду на фільтрі, м;

ΔP - різниця тиску, Па;

τ - час, за який через 1 м^2 фільтрувальної перегородки фільтрується $q \text{ м}^3$ промивної рідини, с;

μ - в'язкість промивної рідини, $\frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2}$.

Опір фільтрувальної перегородки визначали перед отриманням шару осаду на фільтрі, для чого при тій же різниці тиску об'єм промивної рідини пропускали через той же, але без осаду фільтр, з виміром часу фільтрації:

$$R_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta P \cdot \tau}{\mu \cdot q} \quad (4.9)$$

Дослідження стисливості осаду проводили відповідно до рекомендацій [40]. Для цього осад промивали декількома однаковими об'ємами води (по 50 см³), підвищуючи після кожної промивки вакуум. За величиною часу фільтрації і товщині осаду визначали ряд значень об'ємного опору осаду, результати обробляли графічно.

Осад після промивання розчиняли в азотній кислоті і аналізували на вміст основної речовини і домішок за стандартними методиками [33, 34].

Згідно з результатами підбору фільтрувальних перегородок, суспензія нікелю (II) гідроксикарбонату добре фільтрується через бельтинг і голкопробивну синтетичну повсть. Але при фільтрації через бельтинг на початку фільтрації спостерігається проскакування осаду, який припиняється після утворення шару осаду товщиною ~ 0,3 см.

У таблицях 4.6, 4.7 представлені порівняльні дані процесів фільтрації суспензії отриманої після осадження іонів нікелю (II) з відпрацьованих висококонцентрованих розчинів через синтетичний голкопробивну повсть.

Таблиця 4.6 - Порівняльні дані процесу фільтрації суспензії після осадження іонів нікелю (II) з відпрацьованих концентрованих розчинів

Розчин	Вакуум, Па	Час фільтрації, сек	Швидкість фільтрації, $\cdot 10^5$ м ³ /(м ² · год)		Потужність фільтру, м ³ /(м ² · год)		Толщина шару осаду, h _{ос} , м	Константа фільтрації, $r \cdot 10^{-13}$, м ⁻²
			на початку	наприкінці	за фільтратом м	за осадом		
NiCl ₂	10000	2132	2,02	0,98	0,063	0,058	0,022	1,32
	20000	1526	2,56	1,49	0,114	0,103	0,02	2,19
	30000	1065	3,02	2,01	0,204	0,196	0,018	2,95
NiSO ₄	10000	2135	2,08	0,102	0,068	0,063	0,022	1,35
	20000	1532	2,61	1,53	0,117	0,106	0,02	2,22
	30000	1069	3,06	2,06	0,209	0,199	0,018	3,01

Таблиця 4.7 - Результати визначення постійних рівняння для відпрацьованих концентрованих розчинів

Розчин	Вакуум, Па	$r'_0 \cdot 10^{-10}$	S'	$r_{0 \text{ експер.}} \cdot 10^{-13}, \text{ м}^{-2}$	$r_{0 \text{ розрах.}} \cdot 10^{-13}, \text{ м}^{-2}$
NiCl ₂	10000	1,54	0,733	1,32	1,317
	20000	1,54	0,733	2,19	2,189
	30000	1,54	0,733	2,95	2,946
NiSO ₄	10000	1,55	0,734	1,34	1,338
	20000	1,55	0,734	2,22	2,224
	30000	1,55	0,734	3,01	2,996

Таким чином, аналіз даних, представлених в таблицях 4.6, 4.7 показує, що розрахункові значення r_0 добре відповідають експериментальним, похибка не перевищує 2%.

Отримувані осадки основних солей нікелю за своїм фізико-хімічним складом можуть бути використані в якості добавки в шихту, або як сировину при приготуванні розчину нітрату нікелю в технології каталізаторів нанесеного типу, а також як основне вихідне сировину в технології каталізаторів змішаного типу після додаткової відмивання для зниження вмісту домішок [41].

4.6 Висновки з експериментальної частини

1. Аналіз порівняльних даних, що були отримані при осадженні нікелю (II) сульфату та нікелю (II) хлориду показав, що механізм осадження іонів нікелю (II) в дослідженнях при $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ дуже схожий з осадженням Ni^{2+} при $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$. Тобто зниження температури до $20 \text{ }^\circ\text{C}$ не викликає помітної зміни витрати осаджувача для осадження Ni^{2+} з сульфатного відпрацьованого концентрованого розчину. У разі осадження іонів нікелю (II) з хлоридного відпрацьованого концентрованого розчину спостерігається підвищена на 20% витрата осаджувача до початку осадження, що пов'язано з компенсацією надлишкової кислотності розчину.

2. Після осадження мінімальна залишкова концентрація іонів нікелю (II) становить 0,167 г/л у хлоридному відпрацьованому концентрованому розчині та 0,180 г/л у сульфатному відпрацьованому концентрованому розчині, і значно перевищує розчинність у воді карбонату нікелю (II) і гідроксиду нікелю (II).

3. У хлоридному розчині, як у сильнокислого концентрованого розчину, при додаванні перших порцій осаджувача було виявлено значне вспінювання. Воно було викликано інтенсивним виділенням вуглекислого газу.

4. Повне розшарування утворених суспензій, отриманих при $Y = 1,5$, настає після закінчення 20 годин. При цьому об'єм освітленої частини складає 40 %.

5. Ступінь осадження іонів нікелю (II) становить понад 99 %, осади, отримані після фільтрації, мають вологість 53-55 % і вміст іонів нікелю (II) у перерахунку на метал 30-40 % і на суху речовину.

6. Експериментально визначені коефіцієнти перенасичення (S), що відповідають початку утворення твердої фази при хімічному осадженні Ni^{2+} з відпрацьованих розчинів $S = 1,25$.

7. Підібрана фільтрувальна перегородка для фільтрації суспензії нікелю (II) гідроксикарбонату. Рекомендується для фільтрування даної суспензії використовувати голкопробивну синтетичну повсть.

8. На підставі цього були створені рекомендації для промислового використання результатів досліджень.

5 ПРИКЛАДНА ЧАСТИНА

5.1 Рекомендації з промислової реалізації результатів експерименту

Утилізацію відпрацьованих никельвмісних розчинів можна здійснювати декількома способами. Одним з найбільш прийнятним слід вважати реагентний метод. Як осаджувач найбільш раціонально використовувати насичений при 20 °С розчин кальцинованої соди, як найбільш доступний і дешевий реагент. Для знешкодження відпрацьованих концентрованих розчинів рекомендовано використовувати періодично діючу установку з виносними реактором-осаджувачем і фільтром. Робота установки заснована на методі реагентного осадження гідроксикарбонату металу з наступним поділом суспензії фільтрацією.

Для досягнення максимального ступеня вилучення іонів нікелю (II) у вигляді нерозчинних у воді солей з високонцентрованих розчинів (99,81-99,88%) необхідна стехіометрична кількість з 20-30% надлишком 20%-го розчину кальцинованої соди. Повний цикл утилізації никельвмісних відпрацьованих висококонцентрованих розчинів, оцінений за швидкістю вилучення іонів нікелю (II) з розчину, становить 2 ÷ 2,5 години. Для фільтрування суспензії гідроксикарбонату нікелю (II), що одержується в процесі утилізації, в якості фільтрувальної перегородки може бути рекомендовано голкопробивна повсть (Арт. 93-45-6).

5.2 Опис рекомендованої технологічної схеми процесу (стадії)

У реактор – осаджувач поз. 1 надходить відпрацьований никельвмісний розчин з ємності поз. 2. Також в реактор для здійснення осадження іонів нікелю (II) подається розчин осаджувача з реактора поз. 4 для його приготування.

При змішуванні відпрацьованого розчину і осаджувача відбуваються хімічні реакції утворення осадів гідроксикарбонату нікелю (II).

Дозування розчину-осаджувача в реактор поз. 1 здійснювали за допомогою електромагнітного клапану автоматично за величиною рН суспензії в реакторі на рівні $9,5 \div 10$.

Отримана суспензія насосом подається в блок-фільтр 5, що складається з трьох паралельних фільтрів. Відфільтрований розчин через переливний пристрій і штуцер фільтрувального блоку частково прямує в реактор 4 для приготування розчину-осаджувача, а частково - повертається в реактор 1. Відфільтровані осади по закінченню операції утилізації завантажуються в контейнери та відправляється на сушіння повітрям в сушарки поз. 6 і далі готовий продукт надходить на склад.

Для регулювання швидкості подачі суспензії солей нікелю (II) і збільшення інтенсивності перемішування в зоні осадження була встановлена лінія продувки суспензії повітрям.

У стандартній конфігурації МСКУ-М задіяні наступні блоки [42]:

РГ1 і РГ2 - блоки вхідних і вихідних гальванічних розв'язок. Основне призначення цих блоків полягає в захисті мікропроцесорного контролера від коротких замикань у схемах харчування датчиків і виконавчих механізмів.

АЦП і ЦАП - блоки аналого-цифрового й цифро-аналогового перетворення сигналів.

ЦИП - блок цифро-імпульсного перетворення сигналів.

ЦДП і ДЦП - блоки цифро-дискретного й дискретно-цифрового перетворення сигналів.

АЛГО - блок алгоритмічного перетворення сигналів.

МСКУ-М працює з уніфікованими струмовими сигналами.

Прилади й засоби автоматизації наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Відомість приладів

№ поз.	Технологічний параметр	Найменування й тип приладу	Технічна характеристика
1	2	3	4
1а	Тиск: - пари на підігрів розчину в реакторі-осаджувачі поз.1	Перетворювач надмірного тиску «Сапфір 22 ДИ»	Клас точності 0,5 Шкала 0-100 кПа 0-4 кПа, 0-2,5 МПа
1б		Вторинний прилад А-542	Клас точності 0,5 Шкала 0-100%
5а, 6а, 11а	Витрата: - розчинів сульфату нікелю, хлориду нікелю і карбонату натрію на осадження;	Діафрагма камерна типа ДКП	Клас точності 1
7а	- суспензії ГКН;	Діфманометр «Сапфір 22 ДД»	Клас точності 0,5 $\Delta P = 63$ кПа
5б, 6б, 7б, 11б	- пари на осадження.		$\Delta P = 40$ кПа $P_{\text{надл}} = 10$ атм
2а, 2б	Концентрація: - рН в реакторі – осаджувачі поз. 1	Промисловий вимірювач рН ЭСПР-14Д-10	Клас точності 0,1 Діапазон 0 - 14

5.3 Матеріальний і тепловий баланси

Матеріальний розрахунок

Склад вихідних розчинів (г/л):

розчин 1: NiCl_2 – 100,0; HCl – 70,0; FeCl_3 – 10,0;

розчин 2: NiSO_4 – 75,0; Na_2SO_4 – 40,0; H_3BO_3 – 25,0; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 10,0.

Розрахунок матеріального балансу для розчину 1.

Процес осадження відбувається за реакціями:



Розрахунок проводимо для 1 м³ вихідного розчину. Ця кількість вихідного розчину містить:

$m(\text{NiCl}_2) = 100$ кг; $m(\text{FeCl}_3) = 10$ кг; $m(\text{HCl}) = 70$ кг; $m(\text{H}_2\text{O}) = 820$ кг.

В якості осаджувача використовували 20% розчин кальцинованої соди з 20%-вим надлишком від стехіометрично необхідної кількості.

Молярні маси:

NiCl ₂	130
FeCl ₃	162,5
HCl	36,5
Na ₂ CO ₃	106
H ₂ O	18
NiCO ₃ · 2Ni(OH) ₂ · 4H ₂ O (ГКН)	377
NaCl	58,5
CO ₂	44
Fe(OH) ₃	107
Густина (кг/м ³):	
Na ₂ CO ₃ (20% -вий розчин)	1105
Вода	1000

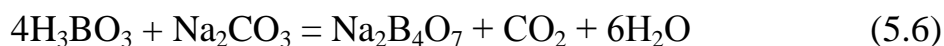
Розрахунок матеріального балансу було виконано на комп'ютері в програмі Microsoft Office Excel, результати розрахунку наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Матеріальний баланс процесу осадження для розчину 1

	Прихід			Витрата				
	Потік	кг	% (мас.)	Потік	кг	% (мас.)		
1	Відпрацьований розчин,	1000	100	ГКН	96,67	4,42		
	в т.ч.			NaCl	213,56	9,76		
	NiCl ₂			100	10,0	CO ₂	68,81	3,15
	FeCl ₃			10	1,0	Fe(OH) ₃	6,58	0,3
	HCl			70	7,0	Na ₂ CO ₃ надл.	38,59	1,76
	H ₂ O			820	82,0	H ₂ O	1763,47	80,61
2	Р-н Na ₂ CO ₃ ,	1157,76	100					
	в т.ч.							
	Na ₂ CO ₃	231,55	20,0					
	вода	926,21	80,0					
3	H ₂ O _{реакц.}	29,35	100					
	Разом	2187,11		Разом	2187,68	100		

Розрахунок матеріального балансу для розчину 2.

Процес осадження відбувається за реакціями:



Розрахунок проводимо для 1 м³ вихідного розчину. Ця кількість вихідного розчину містить:

$m(\text{NiSO}_4) = 75$ кг; $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 40$ кг; $m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 10$ кг; $m(\text{H}_3\text{BO}_3) = 25$ кг; $m(\text{H}_2\text{O}) = 850$ кг.

В якості осаджувача використовували 20% розчин кальцинованої соди з 20%-вим надлишком від стехіометрично необхідної кількості.

Молярні маси:

NiSO_4	155
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	400
H_3BO_3	62
Na_2SO_4	58,5

Розрахунок матеріального балансу було виконано на комп'ютері в програмі Microsoft Office Excel, результати розрахунку наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Матеріальний баланс процесу осадження для розчину 2

Прихід				Витрата				
	Потік	кг	% (мас.)	Потік	кг	% (мас.)		
1	Відпрацьований розчин,	1000	100	ГКН	60,81	4,23		
	в т.ч.			Na_2SO_4	119,36	8,3		
	NiSO_4			75	7,5	CO_2	21,93	1,52
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$			10	1,0	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	5,35	0,37
	H_3BO_3			25	2,5	Na_2CO_3 надл.	13,98	0,97
	Na_2SO_4			40	4,0	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	20,36	1,42
	H_2O			850	85,0	H_2O	1196,51	83,19
2	Р-н Na_2CO_3 ,	419,52	100					
	в т.ч.							
	Na_2CO_3			83,9	20			
	вода	335,62	80					
3	$\text{H}_2\text{O}_{\text{реакц.}}$	18,77	100					
	Разом	1438,29		Разом	1438,3	100		

Тепловий розрахунок

Термодинамічні властивості речовин наведені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 - Термодинамічні властивості речовин [19]

Речовина	Теплоємність, С, Дж/моль* ⁰ С	Ентальпія, Δ Н, кДж/моль
1	2	3
NiCl ₂	71,67	-304,18
FeCl ₃	95	-399,4
HCl	29,14	-92,31
H ₂ O	75,31	-285,84
Na ₂ CO ₃	110	-1129
NiCO ₃ ·2Ni(OH) ₂ ·4H ₂ O	86,2	-694
NaCl	50,79	-410
CO ₂	37,11	-393,51
Fe(OH) ₃	102	-827
NiSO ₄	97,7	-873,49
Fe ₂ (SO ₄) ₃	100,58	-927,59
H ₃ BO ₃	81,3	-1094
Na ₂ SO ₄	128,35	-1387,21
Na ₂ B ₄ O ₇	186,8	-3276,7

Згідно закону Гесса ΔН реакцій:

$$\Delta H_{p-ція\ 5.1} = 2073,56 \text{ кДж/моль}; Q_{p-ція\ 5.1} = (96,67/377) \cdot 2073,56 \cdot 10^3 = 531700 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{p-ція\ 5.2} = -125,64 \text{ кДж/моль}; Q_{p-ція\ 5.2} = (6,58/107) \cdot 125,64 \cdot 10^3 = 7720 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{p-ція\ 5.3} = -185,73 \text{ кДж/моль}; Q_{p-ція\ 5.3} = (70/2 \cdot 36,5) \cdot 185,73 \cdot 10^3 = 178097 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{p-ція\ 5.4} = 2079,86 \text{ кДж/моль}; Q_{p-ція\ 5.4} = (60,81/377) \cdot 2079,86 \cdot 10^3 = 335480,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{p-ція\ 5.5} = -1824,05 \text{ кДж/моль}; Q_{p-ція\ 5.5} = (5,35/2 \cdot 107) \cdot 1824,05 \cdot 10^3 = 45601 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{p-ція\ 5.6} = 2008,24 \text{ кДж/моль}; Q_{p-ція\ 5.6} = (20,36/202) \cdot 2008,24 \cdot 10^3 = 202414 \text{ кДж};$$

Розрахунок теплового балансу було виконано за допомогою комп'ютеру в програмі Microsoft Office Excel, результати розрахунку теплового балансу наведені в таблицях 5.5, 5.6.

Таблиця 5.5 - Тепловий баланс процесу осадження для розчину 1

Прихід	МДж	Витрата	МДж
Q _{реак.}	3387	Q _{прод.}	4784
Q (р-ція 5.2)	7,7	Q (р-ція 5.1)	531,7
Q (р-ція 5.3)	178,1		
Q _{під}	1742,9		
Разом	5315,7	Разом	5315,7

Таблиця 5.6 - Тепловий баланс процесу осадження для розчину 2

Прихід	МДж	Витрата	МДж
Q _{реак.}	741,1	Q _{прод.}	3521,4
Q (р-ція 5.5)	45,6	Q (р-ція 5.4)	335,5
Q _{під}	3272,6	Q (р-ція 5.6)	202,4
Разом	4059,3	Разом	4059,3

5.4 Вибір та розрахунок основного апарату

5.4.1 Технологічний розрахунок

Згідно результатів лабораторних досліджень середня швидкість хімічного осадження основних солей нікелю становить $1,5 \frac{\text{мольNi}^{2+}}{\text{м}^3 \cdot \text{год}}$.

Об'єм реакційної зони апарату розраховується за формулою [44]:

$$V_p = q_c \cdot \tau, \quad (5.7)$$

де q_c – секундна об'ємна продуктивність, $\text{м}^3/\text{с}$;

τ – час проведення процесу, с. Час проведення процесу складає 1,28 год.

$$V_p = 0,00016 \cdot 2,5 \cdot 3600 = 1,44 \text{ м}^3$$

Об'єм апарату:

$$V_{an} = \frac{V_p \cdot \alpha}{\varphi} \quad (5.8)$$

де φ – коефіцієнт запасу продуктивності;

α – коефіцієнт заповнення апарату;

$$V_{an} = \frac{1,44 \cdot 1,15}{0,7} = 2,4 \text{ м}^3$$

Вибираємо [45] зварений вертикальний циліндричний апарат з еліптичним відбортованим днищем і кришкою.

Номінальна ємність апарата	$V_{\text{ап.}} = 2,5 \text{ м}^3$
Внутрішній діаметр	$D_{\text{в}} = 1200 \text{ мм}$
Повна висота апарата	$H_{\text{в}} = 2450 \text{ мм}$
Висота циліндричної частини	$h = 1800 \text{ мм}$

Висота рівня середовища, що перемішується, в апараті:

$$H_p = 0,75 H_e \quad (5.9)$$

$$H_p = 0,75 \cdot 2450 = 1,8 \text{ м.}$$

З таблиці [45] вибираємо якірний пристрій, який забезпечує інтенсивне перемішування за висотою апарату.

Діаметр мішалки:

$$d_{\text{м}} = D_{\text{в}} - 2H_{\text{м}} = 0,7 \cdot 100 = 700 \text{ мм}$$

$H_{\text{м}}$ приймаємо в інтервалі $25 \div 140 \text{ мм}$

$$b = 0,07 \cdot d_{\text{м}} = 0,07 \cdot 700 = 49 \text{ мм}$$

$$h_{\text{м}} = 0,56 \cdot H_{\text{в}} = 0,56 \cdot 2450 = 1372 \text{ мм}$$

5.4.2 Механічний розрахунок

Робочий тиск — тиск середовища у апараті, що виникає при нормальному або форсованому технологічному процесі [44]:

$$P_{\text{вн}} = P_c + P_p \quad (5.10)$$

де $P_c = 0,101 \text{ МПа}$;

P_p — гідростатичний тиск стовпа рідини

$$P_p = q \cdot \rho_p \cdot H_p, \quad (5.11)$$

де ρ_p - густина рідини, кг/м^3 ;

H_p — висота стовпа рідини, м.

$$P_p = 9,8 \cdot 1248 \cdot 1,8 = 23015 \text{ Н/м} = 23,01 \text{ кПа}$$

$$P_{\text{вн}} = 0,101 + 0,0222 = 0,13 \text{ МПа}$$

Розрахункова температура стінки або іншої внутрішньої деталі апарату при температурі середовища у апараті не менше $25 \text{ }^\circ\text{C}$ приймається рівною

максимально можливий (в умовах роботи) температурі середовища.
Розрахункову температуру визначаємо з умови:

$$t_{розр} = \max \{t_{cm}; 20^{\circ}\text{C}\} \quad (5.12)$$

Приймаємо $t_{розр} = 50^{\circ}\text{C}$.

Напруга, що допускається, для розрахунку апарату за граничним навантаженням при розрахунковій температурі визначаємо за формулою:

$$[\sigma] = \min \left\{ \frac{\sigma_T}{n_T}; \frac{\sigma_B}{n_B} \right\}, \quad (5.13)$$

де σ_T - межа текучості матеріалу при розрахунковій температурі, МПа;

σ_B - умовна межа міцності матеріалу при розрахунковій температурі, МПа;

$n_T = 1,5$ - коефіцієнт запасу міцності за межею текучості;

$n_B = 2,4$ - коефіцієнт запасу міцності за умовною межею міцності.

З [44] для матеріалу сталі 12X18H10 при розрахунковій температурі $\sigma_B = 550$ МПа, $\sigma_T = 200$ МПа.

$$\text{Тоді } [\sigma] = \min \left\{ \frac{200}{1,5}; \frac{550}{2,4} \right\} = \min \{133; 229\}. \text{ Приймаємо } [\sigma] = 133 \text{ МПа.}$$

Напруга, що допускається, для умов випробування:

$$[\sigma]_{20} = \frac{\sigma_T^{20}}{n_T}, \quad (5.14)$$

де $n_T = 1,1$ - коефіцієнт запасу міцності для умов випробування.

$$[\sigma]_{20} = \frac{240}{1,1} = 218 \text{ МПа}$$

Для легованої сталі при стиковому односторонньому шві коефіцієнт міцності зварного шву $\varphi_{ш} = 0,8$ [45].

Величина надбавки С визначається за формулою:

$$C = C_1 + C_2 + C_3, \quad (5.15)$$

де C_1 - надбавка на корозію, виходячи з умов роз'їдання матеріалу стінки середовищем і терміну служби апарату, м;

C_2 - надбавка на ерозію, якщо така має місце при роботі апарату, м;

C_3 - надбавка на мінусовий допуск по товщині листа, з якого виготовляється обичайка, м.

Приймаємо $C_1 = 1$, $C_2 = 0$, $C_3 = 2$ мм.

Розрахунок обичайки, навантаженої внутрішнім тиском проводиться за ГОСТ 14249-89.

Розрахункову товщину стінки визначають за формулою:

$$S_R = \frac{P_{\text{вн}} \cdot D}{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi_{\text{ш}} - P_{\text{вн}}}, \quad (5.16)$$

$$S_R = \frac{0,13 \cdot 1,2}{2 \cdot 133 \cdot 0,8 - 0,13} = 0,0007 \text{ м}$$

Виконавча товщина стінки:

$$S \geq S_R + C \quad (5.17)$$

$$S \geq 0,7 + 6 = 6,7 \text{ мм}$$

Виконавча товщина стінки 8 мм згідно стандартному типорозмірному ряду товщин.

Внутрішній надмірний тиск, що допускається, розраховують за формулою:

$$[P] = \frac{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi_p \cdot (S - C)}{D + (S - C)} \quad (5.18)$$

Формули (5.16) і (5.18) застосовні, якщо $\frac{S - C}{D} \leq 0,1$ для обичайок і труб

$D \geq 200$ мм $\frac{10 - 1}{1800} = 0,005 < 0,1$ — умова виконується.

$$[P] = \frac{2 \cdot 133 \cdot 0,8 \cdot (6 - 3)}{1200 + (6 - 3)} = 0,53 \text{ МПа}$$

$$[P] \geq P$$

$0,35 > 0,13$ МПа — умова задовольняється.

Розрахункова товщина стінки днищ:

$$S_R = \frac{P \cdot R}{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi_p - 0,5 \cdot P}, \quad (5.19)$$

де $\varphi_p = 0,8$ — оскільки днище виготовлене з цілісної заготівки;

R — радіус кривизни у вершині еліптичного днища, мм.

$$H_D = 0,25 \cdot D \quad (5.20)$$

$$R = \frac{1200^2}{4 \cdot 0,25 \cdot 1200} = 1200 \text{ мм},$$

$$S_R = \frac{0,13 \cdot 1200}{2 \cdot 133 \cdot 0,8 - 0,5 \cdot 0,13} = 0,0007 \text{ м}$$

Виконавча товщина стінки:

$$S \geq 0,7 + 6 = 6,7 \text{ мм}$$

Виконавча товщина стінки $S = 8$ мм згідно стандартному типорозмірному ряду товщин.

6 ЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

6.1 Значення екології на сучасному етапі розвитку

Науково-технічний прогрес і пов'язані з ним грандіозні масштаби виробничої діяльності людини призвели до великих позитивних перетворень у світі - створенню потужного промислового й сільськогосподарського потенціалу, широкому розвитку всіх видів транспорту, іригації й меліорації великих земельних площ, створенню систем штучного клімату. Разом з тим різко погіршився стан навколишнього середовища. Забруднення атмосфери, водою і ґрунту твердими, рідкими й газоподібними відходами досягає загрозливих розмірів, відбувається виснаження не поновлюваних природних ресурсів - у першу чергу корисних копалин і прісної води. Подальше погіршення стану екосфери може привести до негативних наслідків для всього людства. Тому охорона природи, захист її від забруднень стала однією з найважливіших глобальних проблем [46].

Однією з найбільш актуальних проблем, що хвилюють сьогодні людство, стала проблема охорони природи, раціональне використання природних багатств. Неухильний ріст надходження токсичних речовин у навколишнє середовище, насамперед, відбивається на здоров'ї населення, погіршує флору й фауну, тому задача сучасної інженерії полягає в рішенні цих проблем.

Сучасна екологія не обмежується тільки рамками біологічної дисципліни, що трактує відносини, головним чином, тварин і рослин, вона перетворюється в міждисциплінарну науку, що вивчає важкі проблеми взаємодії людини з навколишнім середовищем. Актуальність і багатогранність цієї проблеми, викликані загостренням екологічної обстановки в масштабах всієї планети, призвели до «екологізації» багатьох природних, технічних і гумані-

тарних наук. Проте екологічні і природоохоронні заходи (завдання) в даний час вирішуються переважно інженерними, зокрема хіміко-технологічними методами.

Забруднюючі речовини, що потрапили в природне середовище, здатні переміщатися на значні відстані. Вони можуть розповсюджуватися в межах окремих складових біосфери. Наприклад, в атмосфері речовина переноситься вітром; домішки, що потрапили у воду, розчиняються в ній або сорбуються на зважених речовинах, переносяться водою водоймища на різні відстані [46].

Міграція забруднюючих речовин в ґрунті здійснюється процесами вимивання і масопереносу. Накопичення промислових відходів, обумовлюючи високий рівень забруднення біосфери, сприяє підвищенню захворюваності людей, тварин, прискоренню корозії машин і металів, зниженню врожайності сільськогосподарських культур і продуктивності тварин, загибелі унікальних природних комплексів.

Охорона навколишнього середовища - завдання практично всіх організацій, посадових осіб і громадян. Ускладнюючим моментом при вирішенні природоохоронних питань в місті або промисловому центрі (регіоні) до недавнього часу був традиційно переважаючий відомчий підхід в плануванні і фінансуванні відповідних заходів.

В умовах переходу підприємств до ринку, на принципи самофінансування в складі довгострокових економічних нормативів підприємствам доводять нормативи плати за природні ресурси, а також нормативи плати за викиди забруднюючих речовин - своєчасне виконання заходів щодо ліквідації (запобігання) забруднення з урахуванням особливостей природних комплексів першорядне завдання кожного підприємства.

6.2 Токсикологічна характеристика відходів, що утворюються на базовому об'єкті

В даний час на одному з перших місць в світі, і в Україні, зокрема за гостротою проблем, стоять питання економії природних ресурсів і збереження екологічної рівноваги між виробничою діяльністю людини і навколишнім середовищем. В ряду найважливіших проблем в області захисту навколишнього середовища особливе місце займає охорона водного басейну від забруднень, найбільш небезпечними з яких є стічні води, що містять важкі метали, зокрема солі нікелю.

Основними забруднюючими речовинами, що скидаються в атмосферу на базовому і проєктованому виробництві є оксид вуглецю.

Оксид вуглецю – безбарвний, горючий токсичний газ, що не має запаху. Токсичність цього газу пов'язана з його здатністю реагувати з гемоглобіном крові з швидкістю, майже в 200 разів що перевищує швидкість скріплення кисню гемоглобіном [48].

При вдиханні невеликих концентрацій (до 1 мг/л) тяжкість і відчуття здавлення голови. Наслідками гострого отруєння можуть бути тривалі головні болі і запаморочення, після чого зберігається загальна слабкість; можуть бути провали пам'яті, рухові розлади, судоми. При важких отруєннях втрата свідомості триває більше 2 год, відбуваються судоми, мимовільне сечовипускання і дефекація.

Гранично-допустима концентрація в повітрі робочої зони ДСТ 12.1.005 – 20 мг/м³, клас безпеки - 4, ГДК в атмосферному повітрі населених місць ДСП 201-97 – 5,0 мг/м³.

Локалізація джерел виділення СО шляхом герметизації обладнання, організації ефективного повітрообміну. Застосування засобів індивідуального захисту — фільтруючих протигазів марки СО або М (час захисної дії при концентрації СО в повітрі 6200 мг/м³ — 150 або 90 хв. відповідно) —

допускається лише при наявності в повітрі 18% кисню і не більше 0,5% вуглекислого газу.

6.2.1 Дія промислових викидів на атмосферу, літосферу, рослинний і тваринний світ

Сполуки нікелю

З сполук нікелю найбільш шкідливим є карбоніл нікелю, що відноситься до 1 класу небезпеки. Не менш негативний вплив на організм надають сульфат і хлорид нікелю, окис і гідроокис.

Отруєння нікелем в умовах промислового виробництва носить в більшості випадків хронічний характер. В організм людини токсичні сполуки нікелю потрапляють у вигляді промислових туманів, аерозолів, пари та виробничого пилу, що містить нікель.

Токсична дія нікелю залежить від багатьох факторів: шляхів проникнення сполук металу в організм, кількості токсичного елемента, виду сполук нікелю, супутніх захворювань у людини. Найчастіше отруєння нікелем відбувається через органи дихання на підприємствах, які використовують сполук нікелю. Такі сполуки металу, як сульфід і хлорид, швидко всмоктуються, акумулюються в легенях, печінці та нирках. Виводиться нікель з організму в основному через нирки і кишечник. Сполуки нікелю здатні проникати через гематоенцефалічний бар'єр (від матері до плоду) [48].

Потрапивши в організм, нікель утворює ряд сполук з високим ступенем дисперсності. Метал має подразливу дію на шкірні покриви і слизові оболонки.

Карбонільний нікель небезпечний тим, що в організмі речовина розкладається на чадний газ і нікель. При цьому утворюється карбоксигемоглобін, що утруднює процеси клітинного дихання, і порушується утворення сульфгідрильних груп клітинних ферментів. Такий

патогенез обумовлює вплив нікелю і його сполук на нервнорефлекторну регуляцію.

Згідно з науковими даними, нікель має канцерогенну дію на живий організм. Хронічне отруєння нікелем призводить до ризику розвитку онкологічних новоутворень в організмі. Найчастіше реєструють злякисне ураження легень, нирок, шкіри, придаткових пазух носа при тривалій роботі, пов'язаної з виробництвом карбонильного нікелю [48].

Для нікелю і його солей встановлені наступні ГДК.

1. Для водойм санітарно-побутового водокористування - 0,1 мг/л.
2. Для атмосферного повітря населених місць: розчинні солі нікелю - 0,0002 мг/м³; нікель металевий і окис нікелю - 0,001 мг/м³.
3. Для повітря робочої зони: карбоніл нікелю - 0,0005 мг/м³; солі нікелю у вигляді гідроаерозолей в перерахунку на нікель - 0,005 мг/м³; нікель металевий, його окису, сульфід суміші цих речовин в перерахунку на нікель - 0,05 мг/м³.

Карбонат натрію - хімічна сполука, натрієва сіль вугільної кислоти. У більшості країн світу зареєстрована як добавка E500 дозволена для використання у харчовій промисловості. В нашій країні вона входить до складу продуктів з какао і шоколаду, сухого молока, продуктів прикорму для дітей з народження і деяких інших продуктів відповідно. У всіх цих продуктах добавка регулює кислотність, розпушує і перешкоджає злежуванню та грудкуванню. При надмірному вживанні карбонату натрію можливі обов'язкові наступні явища: утруднення дихання, непритомність, різка шлункова біль. Добавка E500 негативно впливає на печінку, може стати причиною появи висипки на лобі, руках і голові [48].

Хлорид натрію (столова сіль) - сіль життєво необхідна для життєдіяльності людини, так само як усіх інших живих істот. Недолік солі організм заповнює руйнуванням кісткової і м'язової тканин. Недолік солі може привести до депресій, нервових і психічних захворювань, порушень травлення і серцево-судинної діяльності, спазмів гладкої мускулатури [48].

6.3 Екологічне нормування шкідливих речовин в навколишньому природному середовищі

Розрахунок ГДВ для джерела викиду № 1.

Вихідні дані: холодна газоповітряна суміш, викидається з труби, заввишки 34 м ; гирло труби має квадратний перетин із стороною квадрата 0,5 м , максимальна об'ємна витрата ГПС дорівнює 9000 м³/год або 2,5 м³/с. Максимальна разова ГДК CO₂ складає 5,0 мг/м³; фонові концентрації – 0.

Величина ГДВ для викиду холодної ГЗПС з одиночного джерела з гирлом квадратного перетину у разі, коли фонові концентрації C_ф даній ділянці встановлені незалежно від швидкості і напрямку вітру і постійні на території міста, розраховується за формулою [47]:

$$ГДВ = \frac{(ГДК - C_{\phi}) \cdot H^{4/3} \cdot 8V_{1E}}{A \cdot F \cdot D_n \cdot n \cdot \eta}, \text{ г/с} \quad (6.1)$$

де ГДК- максимально- разова граничнодопустима концентрація забруднюючої речовини в атмосферному повітрі населених місць, мг/м³;

C_ф- фонові концентрації CO₂ , які встановлені незалежно від швидкості і напрямку вітру і постійні на території міста, мг/м³;

A – коефіцієнт, що залежить від температурної стратифікації атмосфери і визначає умови горизонтального і вертикального розсіювання атмосферних домішок, (м^{1/3}· мг)· г; по території України A= 200;

F- безрозмірний коефіцієнт, що враховує швидкість осадження шкідливих речовин у атмосфері; для газоподібних речовин F=1;

n - безрозмірний коефіцієнт, що враховує умови виходу ГЗПС з гирла джерела викиду;

V_{1E} - ефективний об'єм ГПС , що відходить в атмосферу, м³/с;

D_E - ефективний діаметр гирла джерела викиду, м; для гирла квадратного перетину D_E дорівнює стороні квадрата;

H - висота джерела викиду над рівнем моря, м

η - безрозмірний коефіцієнт, що враховує вплив рельєфу місцевості на розсіювання домішок; для Донбасу $\eta = 1$.

Безрозмірний коефіцієнт n визначається залежно від величини параметра V_M за формулою:

$$n=3 \text{ при } V_M \leq 0,3 \quad (6.2)$$

$$n=3 - \sqrt{(V_M - 0,3) \cdot (4,36 - V_M)} \text{ при } 0,3 < V_M \leq 2 \quad (6.3)$$

$$n=1 \text{ при } V_M \geq 2 \quad (6.4)$$

Параметр V_M , м/с, визначається за формулою :

$$V_M = 1,3 \cdot \frac{\omega_0 \cdot D_E}{H}, \quad (6.5)$$

де ω_0 - середня швидкість виходу суміші з гирла джерела викиду, м/с.

Середня швидкість виходу суміші з гирла джерела викиду визначається за формулою [47]:

$$\omega_0 = \frac{4 \cdot V_{1E}}{\pi \cdot D_E^2}, \quad (6.6)$$

$$\omega_0 = \frac{4 \cdot 2,5}{3,14 \cdot 0,5^2} = 12,74 \text{ м/с}$$

Параметр V_M по формулі (10.5):

$$V_M = 1,3 \cdot \frac{12,74 \cdot 0,5}{34} = 0,244 \text{ м/с}$$

З врахуванням V_M коефіцієнт n визначається за формулою (6.2)

$$n=3$$

ГДВ за формулою (6.1):

$$ГДВ = \frac{(5,0 - 0) \cdot 34^{4/3} \cdot 8 \cdot 2,5}{200 \cdot 1 \cdot 0,5 \cdot 3 \cdot 1} = 36,711 \text{ г/с}$$

ГДВ слід порівняти з потужністю викидів M :

$$ГДВ \geq M, \quad (6.7)$$

Потужність викиду, г/с, визначається за формулою :

$$M = C \cdot V_E \quad (6.8)$$

де C – концентрація діоксиду вуглецю, в ГПС, г/м³; для даного джерела викиду

концентрація діоксиду вуглецю в повітрі, що відходить, не повинна перевищувати 5,0 г/м³.

Тоді потужність викиду:

$$M = 2,5 \cdot 0,05 = 0,125 \text{ г/с}$$

Умова виконується: 36,711 г/с \geq 0,125 г/с

Максимально можлива концентрація двооксиду вуглецю, г/м³:

$$C_M = \frac{A \cdot M \cdot F \cdot K \cdot n}{H^{4/3}}, \quad (6.9)$$

де $K = \frac{D_E}{8 \cdot V_{1E}}, \quad (6.10)$

$$K = \frac{0.5}{8 \cdot 2,5} = 0,025 \text{ с/м}^2$$

$$C_M = \frac{200 \cdot 0.125 \cdot 1 \cdot 0.025 \cdot 3}{34^{4/3}} = 0,0170 \text{ мг/м}^3$$

При цьому повинна дотримуватися умова:

$$C_M < \text{ГДК}, \quad (6.11)$$

$$0,0170 < 5,0 \text{ (мг/м}^3\text{)}$$

Умова виконується. Проведений розрахунок показав, що дотримання вказаних вище величин граничнодопустимих викидів (ГДВ) при проектуванні виробництва, не дозволяє забруднювати атмосферу вище вказаних нормативів – граничнодопустимих концентрацій (ГДК).

7 ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ, ПРОТИПОЖЕЖНА ТЕХНІКА, ОХОРОНА ПРАЦІ

Охорона праці – це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних та лікувально-профілактичних заходів і засобів, спрямованих на збереження здоров'я, працездатності людини в процесі праці.

Безпечна організація виробничих процесів і праці має особливо велике значення на підприємствах хімічної промисловості, де застосовують або одержують пожежо-вибухонебезпечні речовини.

Токсичність хімічних речовин визначається їхньою будовою, фізико-хімічними властивостями, концентрацією й шляхами проникнення цих речовин до організму людини. За характером токсичної дії промислові отрути поділяються на нервові (нейротропні), кров'яні, подразнюючі шкіру й слизисту оболонку, алергени й канцерогени.

Відповідальність за стан охорони праці несе адміністрація підприємств, організацій й установ.

Безпека функціонування хімічно небезпечних об'єктів (ХНО) залежить від багатьох чинників:

- фізико-хімічних властивостей сировини, напівпродуктів і продуктів;
- характеру технологічного процесу;
- конструкції і надійності устаткування;
- умов зберігання і транспортування хімічних речовин;
- стану контрольно-вимірювальних приладів і засобів автоматизації;
- ефективності засобів протиаварійного захисту [49].

7.1 Основні фізико – хімічні властивості, токсичність, вибухо- і пожежонебезпечність речовин, що використовуються та одержуються у проєктованому виробництві

Характеристика основних фізико-хімічних властивостей, токсичності, вибухо- та пожежонебезпечності речовин наведено в таблицях 7.1, 7.2, 7.3.

Таблиця 7.1 Основні фізико-хімічні властивості речовин

Назва сполуки		Емпірична формула	Структурна формула	Агрегатний стан	Термічні властивості, °C	
Раціональна номенклатура	Систематична номенклатура					
1. Хлористий нікель	Нікелю хлорид	NiCl ₂	Cl Ni Cl	кристали	T _{кип} = 1627	T _{пл} = 1001
2. Сірчаноокислий нікель	Нікелю сульфат	NiSO ₄	O O Ni S O O	кристали	—	T _{пл} = 450
3. Кальцінована сода	Натрію карбонат	Na ₂ CO ₃	O Na C Na O O	кристали	T _{кип.} = 1600	T _{пл} = 852
4. Сірчаноокислий натрій	Натрію сульфат	Na ₂ SO ₄	Na O O S Na O O	кристали	—	T _{пл} = 883
5. Гідроксид нікелю	Нікелю гідроксид	Ni(OH) ₂	O H Ni O H	кристали	—	T _{пл} = 230
6. Вуглекислий нікель	Нікелю карбонат	NiCO ₃	O Ni C O O	кристали	—	T _{пл} = 300

Таблиця 7.2 - Характеристика токсичності

Найменування речовини	Клас небезпеки	Характер дії на організм людини	Гранично допустима концентрація			Засоби індивідуального захисту
			У повітрі, мг/м ³			
			Робоча зона	Населеного пункту		
				максим. разова	середн. добова	
Оксид вуглецю (IV)	4	Надає наркотичну дію у великих концентраціях, при нестачі кисню	30000	-	-	Протигази марки «СО» або «М»

		викликає задуху				
--	--	-----------------	--	--	--	--

Продовження таблиці 7.2

1	2	3	4	5	6	7
Оксид вуглецю (II)	4	Високотоксичний, володіє загальноотруйною дією. Вражає центральну нервову систему	20	3	5	Протигази марки «СО» або «М»
Карбонат натрію	4	Не токсичний, може виявляти алергічну й подразнюючу дію на шкірні покриви	6,0	-	0,04	Протипиловий респіратор, бавовняний спецодяг, спецвзуття
Нікелю сульфат	1	Високотоксичний, тому при роботі з ним слід бути дуже обережним. Крім загальнотоксичної дію, він є канцерогеном і може викликати рак. При попаданні на відкриті ділянки шкіри викликає почервоніння і роздратування	0,05	0,002	0,001	Спецодягом, спецвзуттям та іншими засобами захисту. Для захисту органів дихання повинен застосовуватися респіратор ШБ-1 «Пелюсток»
Нікелю хлорид	1	Високотоксичний, є канцерогеном і може викликати рак. Викликати гострі і хронічні отруєння з ураженням життєво важливих органів і систем, а також викликати роздратування шкіри з розвитком підвищеної чутливості до препарату (дерматити).	0,005	0,002	0,001	Спецодягом, спецвзуттям та іншими засобами захисту. Для захисту органів дихання повинен застосовуватися респіратор ШБ-1 «Пелюсток»

Таблиця 7.3 - Показники вибухо- і пожеженебезпечності

№ п/п	Сполука	Температура займання, °С	Температура самозапалення, °С	Межі розповсюдження полум'я концентраційні				Температурні межі займання	
				г/м ³		% об.		нижній	верхній
				нижній	верхній	нижній	верхній		
1	Оксид вуглецю (II)	-	605	-	-	12,5	74	-	-

7.2 Небезпечні та шкідливі виробничі фактори на виробництві

Небезпечними чинниками в процесі, які можуть призвести до аварій, вибухів, пожеж, отруєнь, виробничого травматизму можуть бути наступні:

- 1) припинення подачі електроенергії;
- 2) порушення герметичності устаткування і комунікації;
- 3) робота устаткування при підвищеній температурі (100-150 °С);
- 4) застосування і утворення шкідливих і токсичних речовин (хлорид нікелю, сульфат нікелю, гідроксікарбонат нікелю, вуглекислий газ);
- 5) можливість поразки електричним струмом;
- 6) шум і вібрація;
- 7) можливість накопичення статичної електрики;
- 8) механічні травми при неправильному обслуговуванні машин механізмів.

7.3 Класифікація і категорія виробництва

Виробничі приміщення процесу знешкодження відпрацьованих висококонцентрованих металовмісних розчинів за категорією вибухо- і пожеженебезпеки відноситься до приміщень із категорією Г та Д, тобто до даного виробництва пред'являються підвищені вимоги: вогнестійкість будівельних конструкцій повинна бути не нижче II ступеня.

Класифікація й категорія виробництва відповідно до встановлених норм і правил представлені в табл. 7.4.

Таблиця 7.4 – Класифікація і категорія виробництва

Найменування відділення	Категорія вибухонебезпечності згідно з НАПБ Б.03.002-2007	Класифікація за правилами пристрою електроустаткування (ПУЕ – 2009)		Група виробничих процесів за санітарною характеристикою СНіП 2.09.04	За ступенем поразки електричним струмом ПУЭ-2009
		клас приміщення	категорія й група		
Відділення отримання карбонату натрію	Г	III	не вибухонебезпечне	II А-Т1	III-б
Відділення осадження	Г	III	не вибухонебезпечне	II А-Т1	III-б

Клас за санітарною характеристикою – II (згідно ДСП 173-96).

Ширина захисної смуги – 500 м

Метеорологічні умови виробничого приміщення - температура, вологість повітря й швидкість руху повітря, визначають теплообмін організму людини й впливають на самопочуття, працездатність і здоров'я обслуговуючого персоналу і встановлюються на підставі категорії робіт.

Роботи, які виконуються на ділянці за енерговитратами організму відносяться до категорії середньої важкості. Відповідно з ДСТ 12.1.005-88 обираємо оптимальні параметри мікроклімату й зводимо їх в таблицю 7.5.

Таблиця 7.5 - Припустимі й оптимальні значення параметрів метеорологічних умов

Категорія робіт	Період року	Температура, °С		Відносна вологість		Швидкість руху повітря в приміщенні, м/с	
		оптимальна	припустима	оптимальна	припустима	оптимальна	припустима
Середньої важкості	холодний	18-20	17-23	60-110	75 при 26°С	0,2	0,3
Середньої важкості	теплий	21-23	19-25	60-110	75 при 26°С	0,2	0,2

7.4 Заходи щодо запобігання шкідливих і небезпечних виробничих факторів.

7.4.1 Вентиляція і опалювання хімічної лабораторії

Вентиляція - це комплекс взаємозалежних пристроїв і процесів, призначених для створення організованого повітрообміну, що полягає у видаленні з виробничого приміщення забрудненого або перегрітого (охолодженого) повітря з подачею замість нього чистого й охолодженого (нагрітого) повітря, що дозволяє створити в робочій зоні сприятливі умови повітряного середовища.

Вимоги до вентиляції і кондиціонування повітря, а також опалення виробничих будівель визначаються «Санітарними нормами проектування промислових підприємств».

Вентиляційні системи можуть бути загально-обмінними, локальними (місцевими) і комбінованими. При загально-обмінній вентиляції зміна повітря відбувається у всьому обсязі приміщення. Призначенням локальної вентиляції є локалізація шкідливих виділень у місцях їхнього утворення і видалення їх із приміщення. При комбінованій системі одночасно з загальним повітрообміном локалізуються також і окремі найбільш інтенсивні джерела виділень.

Забезпечення нормальних метеорологічних умов і чистоти повітря на робочих місцях у значній мірі залежить від правильно організованої системи вентиляції [50].

У хімічних лабораторіях передбачається приточно - витяжна вентиляція з механічним спонуканням.

Приймаємо габаритні розміри хімічної лабораторії:

- довжина - 10,0 м;
- ширина - 5,0 м;
- висота - 4,0 м.

Дане приміщення не має шкідливих виділень.

Кількість повітря, яку необхідно подати у приміщення, визначається за формулою [50]:

$$W=K \cdot V, \quad \text{м}^3/\text{годину} \quad (7.1)$$

де K - кратність повітрообміну ($6 \div 10$) 1/годину, приймаємо $K = 7$

V - об'єм приміщення, м^3 ;

$$V=10,0 \times 5,0 \times 4,0=200,0 \text{ м}^3.$$

$$W=7 \times 200,0 = 1400 \text{ м}^3/\text{годину}$$

Вибираємо тип вентилятора [24]:

Марка В-Ц4-70 (перше виконання)

- продуктивність - $1400 \text{ м}^3/\text{год}$;
- номер вентилятора – 3,15;
- напір – 27 мм водяного стовпа;
- частота обертання - 1500 об/хв;
- тип 4АА63А4;
- потужністю 0,25 кВт

Звичайно хімічну лабораторію обладнають витяжними шафами. Кількість витяжних шаф установлюється залежно від штатного розкладу співробітників - 2шт.

Кількість повітря, що вилучається від кожної витяжної шафи:

$$W = F \cdot V_{\text{ш}} \cdot 3600, \quad (7.2)$$

де F - площа робочого отвору, приймаємо $0,78 \text{ м}^2$,

V - швидкість руху повітря, приймаємо $0,15 \text{ м/с}$,

$$W = 0,78 \cdot 0,15 \cdot 3600 = 412,2 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Продуктивність вентилятора для витяжної шафи:

$$L = W_{\text{ш}} \cdot k, \quad (7.3)$$

де k - коефіцієнт підсмоктування повітря через нещільності, приймаємо 1,15

$$L = 412,2 \cdot 1,15 = 484,4 \text{ м}^3 / \text{год}$$

$$L = 484,4 \cdot 2 = 968,8 \text{ м}^3 / \text{год}$$

Тип вентилятора підбирається за даними [50]. Вентилятор відцентровий високого тиску № 6,30: тиск 120 мм вод. ст., частота обертання 1500 об/хв., продуктивність 11500 м³/год. Електродвигун: тип 4А132S4, потужність 7,5 кВт.

Опалення виробничих приміщень

Опалення хімічної лабораторії здійснюється від пункту тепlopостачання. Як опалювальні пристрої використовуються радіатори. Кількість тепла, необхідна для обігріву лабораторії, визначається за формулою [50]:

$$Q = q \cdot F \cdot (1 + K), \text{ Вт} \quad (7.4)$$

де q – укрупнений показник максимальної витрати на опалення 1 м² приміщення, $q=152$ Вт/м² для Сіверсько-Донецького басейну;

F – площа приміщення, м²;

K - коефіцієнт, що враховує витрати теплоти на опалення (приймається рівним 0,34).

$$Q_0 = 152 \cdot 50 \cdot (1 + 0,34) = 10184 \text{ Вт}$$

Площа поверхні опалювальних приладів визначається за формулою:

$$H = Q/506, \text{ екм} \quad (7.5)$$

де екм –еквівалентний квадратний метр – площа поверхні нагріву приладу, яка віддає 506 Вт теплоти за різниці середньої температури теплоносія і температури повітря в приміщенні, що дорівнює 64,5 °С; 1 екм = 0,82 м².

$$H = \frac{10184}{506} = 20,12 \text{ екм}$$

Вибираємо тип радіатора [50]:

Марка МС-140, площа поверхні нагрівання 0,31 екм, обсяг 4,1 м³

$$20,12/0,31 = 65 \text{ секцій} \quad 65/14 = 5 \text{ радіаторів}$$

Кількість секцій 65 штук. Кількість радіаторів 5 штук. У кожному радіаторі по 5 секцій.

7.4.2 Освітлення приміщень

Одним з найважливіших елементів сприятливих умов праці є раціональне освітлення приміщень і робочих місць.

Природне освітлення, яке здійснюється через світлові отвори в стінах будівель (бокове світло) або у світлових ліхтарях (верхнє світло), приблизно розраховують виходячи з відношення площі світлових отворів до площі підлоги (світловий коефіцієнт).

Розрахунок природного освітлення зводиться до визначення кількості віконних отворів.

Сумарна площа віконних отворів приблизно розраховується, як добуток площі приміщення на світловий коефіцієнт приміщення і визначається за формулою [50]:

$$S_{\text{вік}} = \left(\frac{1}{5} \div \frac{1}{6} \right) \cdot S_{\text{п}}, \text{ м}^2 \quad (7.6)$$

де $S_{\text{вік}}$ – загальна площа віконних отворів, м^2 ;

$S_{\text{п}}$ – площа виробничого приміщення, м^2 .

$1/6-1/5$ – світловий коефіцієнт для приміщень хімічних виробництв.

Розрахунок освітлення приміщень робимо для обраного раніше приміщення хімічної лабораторії. Дане приміщення за зоровими умовами робіт відносяться до II розряду (роботи високої точності).

$$S_{\text{вік}} = \frac{1}{5} \times 50 = 10 \text{ м}^2.$$

Габарити вікон $2,0 \times 2,5 = 5,0 \text{ м}^2$.

Кількість віконних прорізів визначимо за формулою:

$$n = \frac{S_{\text{вік.}}}{S_{\text{ок.}}}, \quad (7.7)$$

де $S_{\text{вік}}$ – загальна площа вікон, м^2 ;

S – площа одного вікна, м^2

$$n = 10/5 = 2 \text{ вікна}$$

Таким чином, для нормального освітлення у приміщенні встановлюється 2 вікна.

В хімічній лабораторії передбачається комбіноване освітлення, коли до загального освітлення додається місцеве, що концентрує світловий потік безпосередньо на робочих місцях.

Розрахунок загального штучного освітлення зводиться до визначення кількості світильників і розробці схеми їхнього розміщення. Для освітлення лабораторного приміщення використовуються люмінесцентні лампи.

Число джерел світла, необхідне для освітлення приміщення, визначаємо за формулою [50]:

$$n = \frac{E * S * K}{F * U * Z}, \quad (7.8)$$

де E - мінімально допустима освітленість робочої поверхні, лк. Приміщення лабораторії за зоровими умовами відноситься до II розряду (роботи високої точності $E=750$);

S – площа приміщення, що освітлюється, m^2 ;

F - світловий потік лампи, лм; Залежить від потужності лампи та напруги в мережі. У приміщенні лабораторії застосовуються люмінесцентні лампи БС потужністю 80 Вт (напруга 220 V, діаметр трубки $d=38$ мм, довжина трубки 1515 мм, світловий потік 3260 лм), для яких $F=3260$ лм;

K - коефіцієнт запасу; залежить від умов виробництва і типу джерела освітлення. Для хімічної лабораторії становить 1,5;

Z – поправочний коефіцієнт, який залежить від конструкції стандартного світильника; для відкритого люмінесцентного світильника ОД $Z=1,1$;

U - коефіцієнт використання освітлювальної установки; для люмінесцентних ламп можна прийняти $U=1$.

Кількість світильників, потрібних для освітлення приміщення:

$$n = \frac{750 \cdot 50 \cdot 1,5}{3260 \cdot 1 \cdot 1,1} = 18 \text{ шт.}$$

Для освітлення лабораторії приймаємо 6 світильників по 3 люмінесцентні лампи БС (ЛБ) діаметр трубки $d = 38$ мм, довжина трубки 1515 мм, світловий потік 3260 лм, потужність лампи $W = 80$ Вт

Потужність електроосвітлювальної установки з урахуванням місцевого освітлення визначається за формулою [50]:

$$N = \frac{n \cdot W + (0,1 \div 0,2) \cdot n \cdot W}{1000}, \text{ кВт} \quad (7.9)$$

де n - розрахункова кількість світильників;

W - потужність однієї лампи, Вт.

$(0,1 \div 0,2) \cdot W$ - додаткова потужність для ламп місцевого освітлення, Вт

$$N = \frac{18 \cdot 80 + (0,2 \cdot 18 \cdot 80)}{1000} = 1,73 \text{ кВт.}$$

Відповідно до виконаних розрахунків, доцільно розмістити світильники на площі приміщення лабораторії у два ряди, схема яких приведена на рис. 7.1.

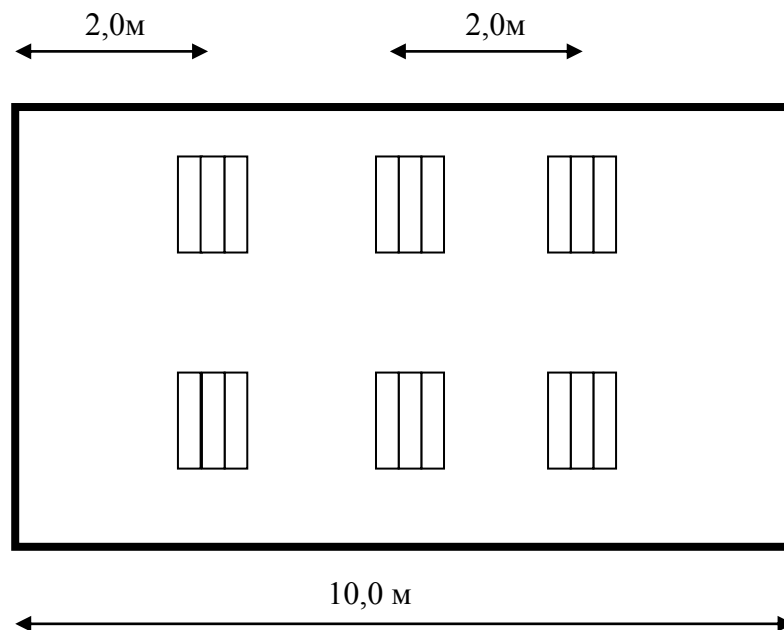


Рис. 7.1 – Схема розміщення світильників у приміщенні хімічної лабораторії

7.4.3 Методи боротьби із шумом і вібрацією

Необхідно застосовувати дистанційне керування зі звукоізованих камер або автоматизувати процес. Окремі джерела шуму слід укладати в

звукоізолюючі кожухи, які варто встановлювати без твердих зв'язків з устаткуванням.

Шуми, викликані вібрацією твердих тіл або ударами, тертям, необхідно усувати шляхом заміни ударних процесів шляхом ослаблення звучання ударних частин. Для цього необхідно:

- а) зменшити амплітуду коливань;
- б) врівноважити рухомі і особливо обертові деталі і механізми;
- в) амортизація і віброізоляція з допомогою сталевих пружин (ресор) і пружних матеріалів (гума, войлок, деревина, пробка).

Обсяг виробничого приміщення на кожного працюючого повинне складати не менш 15 м^3 , а площа не менш 45 м^2 , при висоті від підлоги до стелі не менш 3,2м.

Для боротьби з вібрацією необхідно встановлювати устаткування таким чином, щоб була здійснена віброізоляція, що забезпечує на робочому місці граничні величини вібрації.

Для захисту органів слуху від шуму необхідно використовувати індивідуальні засоби захисту протишумові навушники. Для захисту від вібрації рекомендується застосовувати рукавиці.

Шум і вібрація на робочих місцях хімічної лабораторії не вище припустимих норм.

7.4.4 Заходи електробезпеки

До таких заходів відносяться:

- запобігання накопичення зарядів на металевому устаткуванні (досягається заземленням усіх металевих частин, на яких може з'явиться заряд);
- послаблення генерації зарядів на твердих тілах і в рідинах;
- запобігання можливості утворення вибухонебезпечних сумішей паливних речовин з повітрям у місцях, де можуть утворюватися і

накопичуватися заряди (шляхом вентиляції або використання інертних газів);

- нейтралізація накопичення зарядів на твердих і в рідких діелектриках у процесах їхнього виникнення або накопичення (шляхом іонізації оточуючого повітря або шляхом виконання поверхні зіткнення з матеріалами з різними діелектричними проникненнями);

- попередження накопичення зарядів на твердих і в рідких діелектриках (шляхом збільшення їхньої електричної провідності за допомогою антистатичних присадок і т.п.)

Частини електричного устаткування такі як двигуни, трансформатори, розподіляючі пристрої, пристрої керування будуть приєднуватися до системи електродів, що заземлюють, за допомогою захисного провідника, який може бути або жилою окремо від живильного кабелю або жилою, розміщеною у тій же самому кабелі проводі разом з живильними жилами. Як правило, для двигунів і пунктів керування, захисну жилу варто включати в кабелі разом з живильними жилами.

Устаткування, що може стати джерелом статичної електрики повинне бути заземлене або приєднано до заземлених металевих конструкцій через металевий провідник, діаметром не менше 6 мм, або за допомогою металевої скоби.

Для відведення статичної електрики, що накопичується на людині, передбачається:

- пристрій заземлених зон, помостів і робочих площадок;
- забезпечення працюючим струмопровідним взуттям [50].

До засобів електробезпеки відносяться: забезпечення неприступності струмоведучих частин, які знаходяться під напругою; електричний розподіл границь; усунення небезпеки поразки з появою напруги на корпусах, кожухах і частинах електроустаткування, що досягається використанням невеликих напруг, використанням подвійної ізоляції, вирівнюванням потенціалів, захисним заземленням, зануленням, захисним відключенням;

використання спеціальних електрозахисних засобів - переносних приладів і пристроїв; організація безпечної експлуатації електроустановок.

Для усунення переходу напруги на корпус і неструмоведучі частини електричного й технологічного обладнання застосовують захисне заземлення або занулення.

Розрахунок заземлюючого контуру здійснюють, виходячи з умови, що загальний опір заземлюючого контуру $R_{ззн}$ повинен бути меншим за 4 Ом.

Загальний опір захисного заземлюючого пристрою визначається за формулою [50]:

$$R_{ззн} = \frac{R_3 \cdot R_{см}}{R_{см} \cdot n \cdot \eta_3 + R_3 \cdot \eta_{см}}, \text{ Ом} \quad (7.10)$$

де R_3 – опір заземлювача, Ом;

R_n – опір металевій смуги, що з'єднує заземлювачі, Ом;

n - кількість заземлювачів;

η_3 – коефіцієнт екранування заземлювача; приймаємо 0,6;

$\eta_{см}$ – коефіцієнт екранування з'єднуючої смуги, приймаємо 0,4.

Опір заземлювача визначаємо за формулою:

$$R_3 = \frac{\rho}{2\pi l} \cdot \left(\ln \frac{2l}{d} + \frac{1}{2} \ln \frac{4t+l}{4t-l} \right), \text{ Ом} \quad (7.11)$$

де ρ - питомий опір ґрунту, приймаємо для супіску 300 Ом*м;

l - довжина заземлювача, приймаємо для стрижнів 10 м;

d - діаметр заземлювача, для стрижнів приймаємо 0,02 м;

t - відстань від середини забитого в ґрунт заземлювача до рівня землі
 $t=10/2+0,5=5,5$ м.

$$R_3 = \frac{300}{2 \cdot 3,14 \cdot 10} \cdot \left(\ln \frac{2 \cdot 10}{0,02} + \frac{1}{2} \ln \frac{4 \cdot 5,5 + 10}{4 \cdot 5,5 - 10} \right) = 17,42 \text{ Ом}$$

Опір смуги, що з'єднує заземлювачі, визначається за формулою:

$$R_{см} = \frac{\rho}{2\pi \cdot L} \cdot \ln \frac{2 \cdot L^2}{b \cdot t'}, \text{ Ом}, \quad (7.12)$$

де L – довжина смуги, що з'єднує заземлювачі, м; за контурного заземлення приблизно дорівнює периметру виробничої будівлі, в якій розташовано хімічну лабораторію, $L=(36+20)*2=112$ м;

b – ширина смуги, м; звичайно дорівнює 0,03 м за прокладання заземлюючого контуру всередині будівлі;

t' – відстань від верхнього кінця заземлювача до поверхні землі, м; приймається 0,5 м.

$$R_{cm} = \frac{300}{2 \cdot 3,14 \cdot 112} \ln \frac{2 \cdot 112^2}{0,03 \cdot 0,5} = 6,11, \text{ Ом}$$

Кількість заземлювачів захисного заземлюючого пристрою визначається за формулою:

$$n = \frac{\Psi \cdot R_3}{4 \cdot \eta_3}, \quad (7.13)$$

де Ψ - коефіцієнт сезонності; який залежить від кліматичної зони території. Місцевість Сіверсько-Донецького басейну відповідає III кліматичній зоні (визначається за температурою повітря в січні – мінус 10 – $^{\circ}\text{C}$; в липні 22 – 24 $^{\circ}\text{C}$; терміном замерзання води ≈ 100 днів), для якої $\Psi = 2$;

R_3 - опір заземлювача, Ом;

4 - припустимий загальний опір, Ом;

η_3 - коефіцієнт екранування заземлювача.

$$n = \frac{2 \cdot 17,42}{4 \cdot 0,6} = 15$$

Загальний опір захисного заземлюючого пристрою дорівнює:

$$R_{ззн} = \frac{17,42 \cdot 6,11}{6,11 \cdot 15 \cdot 0,6 + 17,42 \cdot 0,4} = 1,72 \text{ Ом} < 4 \text{ Ом}$$

Тому що $R_{ззн} < 4$ Ом, то захисний заземлюючий пристрій забезпечує електробезпечність будівлі.

7.5 Основи пожежної безпеки

Відповідальність за протипожежний стан і виконання правил пожежної безпеки покладається на начальника цеху.

Відповідальність за дотримання протипожежних правил і заходів, а також за справність первинних засобів пожежегасіння в зміні несе майстер зміни.

Відповідальність за дотримання встановлених протипожежних заходів на кожному робочому місці покладається на особу, що обслуговує дану ділянку роботи [50].

Кожен працівник зобов'язаний:

- чітко знати і виконувати встановлені правила пожежної безпеки, не допускати дій, що можуть спричинити пожежу або загоряння;
- містити в справності закріплені за даним робітником місцем первинні засоби пожежегасіння.

Використання первинних засобів пожежегасіння не за призначенням забороняється.

Розташування і використання протипожежних засобів повинно проводитися відповідно до "Правил пожежної безпеки в Україні". Весь пожежний інвентар і устаткування повинні знаходитися на видних і доступних місцях і утримуватися в справному стані. Пожежне устаткування варто встановлювати в безпечних місцях з обліком напрямку дії ударної хвилі при вибуху, поширення отруйних пар, газів або розтікання палих рідин.

Для своєчасного оповіщення про пожежну небезпеку і виклик пожежної охорони в місцях, передбачених проектом і зазначених у "План ліквідації аварій" повинні знаходитися засоби повідомлення, сигналізації і зв'язкові. Пожежну охорону викликати по телефоні 101.

Стаціонарні пожежній аварійні сходи необхідно містити у справному стані.

Пожежні крани у всіх приміщеннях повинні бути обладнані рукавами і стовбурами. Один кінець пожежного рукава повинний бути приєднаний до пожежного крана.

У всіх засобів зв'язку необхідна наявність табличок про порядок подачі сигналів і термінових викликів. На несправних або виключених сповіщувачах, телефонних апаратах повинні бути таблички з написом "Не працює".

Піногенератори зберігають у сухих приміщеннях і один раз у три місяці оглядають і прочищають від пилу і бруду.

Піногенератори перед введенням в експлуатацію випробують на герметичність і підсмоктуючу здатність. При експлуатації один раз у квартал необхідно перевіряти рівень розчину піноутворювача один раз у пів року його якість.

Кожному вогнегасникові, що надходить в експлуатацію, необхідно привласнити порядковий номер, що позначається фарбою на корпусі вогнегасника і завести на нього паспорт.

Кожен працюючий повинен розуміти, що загоряння і вибух газу може відбутися при недотриманні запобіжних заходів і правил експлуатації устаткування.

Виникнення пожежі на робочому місці може відбутися при проливах і викидах пальних пар і рідин, при порушенні герметичності апаратів і трубопроводів, переповненні ємнісного устаткування, порушенні вимог пожежної безпеки при виконанні вогневих і ремонтних робіт і порушенні вимог інструкції з захисту від статичної електрики.

Для швидкої локалізації і ліквідації виниклих вогнищ пожежі передбачені наступні заходи:

- дистанційне відключення притомної і витяжної вентиляції при виникненні пожежі;
- система протипожежної автоматики (ППА).

Ремонт електроустаткування, електрокабелів, заміну електричних ламп дозволяється робити тільки при відключеному електроживленні.

Проведення вогневих робіт у виробничому приміщенні і на території відбувається тільки після оформлення дозволу з виконанням усіх заходів, зазначених у ньому.

Паління у лабораторії не дозволяється але є спеціально відведені місця, обладнаних урнами для недокурків і ємністю з водою, які розташовані поза приміщенням.

Кожний робітник повинний знати розташування протипожежного інвентарю, пожежного устаткування і вміти ними користуватися. Використання пожежного устаткування й інвентарю для господарських, виробничих і інших нестатків, незв'язаних з ліквідацією пожежі забороняється.

Для гасіння вогню на засувках, фланцях і ручній арматурі при витіканні з них палаючого продукту або газу застосовується азбестова полотнина. Азбестову полотнину накидають на місце виходу продукту, притискають його до цього місця й одночасно прохолоджують місце горіння струменем води.

Вогнегасники, які використовуються в цеху:

ОПШ-10 - (порошковий шахтний) застосовується для гасіння загорання ЛЗР і ГЖ, твердих речовин і матеріалів, а також для гасіння загорання електроустаткування, що знаходиться під напругою до 1140 В. Використовується при температурі від мінус 40 до плюс 50 °С.

ОП-9 - (порошковий закачний переносний) застосовується для гасіння загорання газоподібних речовин, ЛЗР і ГЖ, твердих речовин і матеріалів, а також для гасіння загорання електроустаткування, що знаходиться під напругою до 1000 В. Використовується при температурі від мінус 20 до плюс 50 °С.

ОУ-5 - вогнегасник вуглекислотний (обсяг балона 5 літрів) - застосовується для гасіння палих рідин і електроустаткування що знаходиться під напругою.

Для швидкої ліквідації пожежі передбачені наступні заходи:

- відділення обладнане електричною пожежною сигналізацією;
- забезпечений вільний проїзд пожежних автомобілів до відділення;
- передбачене дистанційне відключення приточної і витяжної вентиляції при виникненні пожежі;
- змонтована схема автоматичного пожежогасіння;
- виробниче приміщення забезпечене первинними засобами пожежегасіння відповідно до діючих норм;
- усередині приміщення насосного відділення застосовуються багаторазові пінні установки, що мають ручне, дистанційне й автоматичне керування;
- усі виробничі приміщення забезпечені первинними засобами пожежегасіння відповідно до діючих норм.

8 ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

З метою утилізації відпрацьованих висококонцентрованих нікельвмісних розчинів від солей нікелю запропонована періодично діюча установка з виносними реактором-осаджувачем і фільтром. Її робота заснована на методі реагентного осадження гідроксикарбонату нікелю з подальшим поділом суспензії фільтрацією. Установка розміщується в приміщенні виробничої ділянки. Апарати, прилади та трубопровідна арматура установки уніфікована.

8.1 Витрати на захід, що впроваджується

Розрахунок матеріальних та енергетичних витрат на утилізацію 100 м³ відпрацьованого висококонцентрованого нікельвмісного розчину наведено в таблиці 8.1.

Таблиця 8.1 – Розрахунок матеріальних та енергетичних витрат

Найменування статей	Од. вим.	Витрата на 100 м ³	Ціна, грн.	Сума, грн.
1 Сировина і основні матеріали				
1.1 Карбонат натрію	т	8,39	3900	32721
2 Допоміжні матеріали				
2.1 Повість голкопробивна	м ²	8	55	440
3 Енергетичних витрат				
3.1 Електроенергія	ткВтгод	9,8	840,101	8233
3.2 Вода оборотна	тис. м ³	1	650,0	650
3.3 Вода глибокознесолена	м ³	29,998	15,80	473,97
3.4 Повітря технологічне	тис. м ³	2,501	210,0	525,21
Разом за ст. 3				9882,18
Собівартість				43043,18

Розрахунок кошторисної вартості впроваджуваного устаткування наведено в таблиці 8.2.

Таблиця 8.2 - Прейскурантна вартість впроваджуваного устаткування

Найменування устаткування	К-ть	Прейскурантна вартість, грн.	Додаткові витрати, грн.		Всього кошторисна вартість, грн.
			Транспортні витрати (4%)	Монтаж і установка (20%)	
1. Комплект обладнання для налагодження установки	1	30000	1200	6000	37200

Одержуваний в процесі роботи установки гідроксикарбонат нікелю може бути реалізований за ціною 343,5 грн./кг.

Дохід від його реалізації складе:

$$6081 \text{ кг} \cdot 153 = 930393 \text{ грн.}$$

Прибуток від утилізації 100 м³ відпрацьованого висококонцентрованого нікельвмісного розчину складе:

$$П = 930393 - 37200 - 43043,18 = 850150 \text{ грн.}$$

8.2 Економічна оцінка відверненого річного збитку

Економічна оцінка відверненого річного збитку в результаті очищення та скиду очищених стічних вод у водойми деяким джерелом (або кількома) здійснюється за формулою:

$$Y_g = \gamma \cdot \sigma \cdot \Delta M \quad (8.1)$$

де γ - константа, що завдає розмір шкоди при надходженні в природне середовище 1т умовних забруднюючої речовини, грн./ум. т;

σ - басейновий коефіцієнт, що залежить від народногосподарського значення водного джерела, що зазнає забруднення;

$$\Delta M = M_1 - M_2 \quad (8.2)$$

де M_1 - приведена маса річного скидання забруднень підприємством (виробництвом) до запровадження в дію водоохоронного спорудження (заходу), ум. т /рік

M_2 - приведені маси річного скидання забруднень підприємством (виробництвом) після запровадження в дію водоохоронного спорудження (заходу), ум. т /рік

Значення величин M_1 і M_2 визначається за формулою:

$$M_1 = \sum_{i=1}^n A_i \cdot m_i^1; \quad M_2 = \sum_{i=1}^n A_i \cdot m_i^2 \quad (8.3)$$

де i - вид забруднення (інгредієнта),

n - число забруднюючих компонентів у скиданні направляється у водяний об'єкт;

m_i^1 - маса забруднення i -го виду, що скидається у водойму протягом року до i після запровадження в дію водоохоронного спорудження, т/рік.

Чисельне значення A_i можна визначити за формулою:

$$A_i = \frac{1}{ГДКр.х.и} \quad (8.4)$$

де $ГДКр.х.и$ - гранично допустима концентрація i -ої речовини у воді водяних об'єктів, що використовуються для рибогосподарських цілей, г/м³; при відсутності затвердженого $ГДКр.х$ допускається використовувати $ГДКр.х$ для водойм організаційно - товарного і культурно - побутового водовикористання. Для тих речовин, для яких у списку $ГДКр.х$ зазначена "відсутність" дозволено застосовувати значення $A_i = 5 \cdot 10^4$ ум т/т.

$$m_i = C_i \cdot V_i \quad (8.5)$$

де: C_i - концентрація i -ої домішки в стічній воді в г/м³

Результати розрахунків зведено в таблицю 8.3.

Таблиця 8.3 – Результати розрахунків

ДК, г/л	$A_i = \frac{1}{ГДК}$	До виконання заходу			Після виконання заходу		
		C_i^n , мг/л	$m_i^n = A_i \cdot C_i^n$, т	$M_i^n = A_i \cdot m_i^n$, т	C_i^k , мг/л	$m_i^k = C_i^k \cdot V$, т	$M_i^k = A_i \cdot m_i^k$, т
0,01	100	150	0,3	30	0,07	0,0014	0,14

$$Y^n_g = 344 \cdot 3,79 \cdot 30 = 39113 \text{ грн.};$$

$$Y^k_g = 344 \cdot 3,79 \cdot 0,14 = 183 \text{ грн.}$$

Таким чином, відвернений еколого-економічний збиток при впровадженні природоохоронного заходу складе:

$$Y_g = 39113 - 183 = 38930 \text{ грн.}$$

Вищенаведені розрахунки зведені в таблиці 8.4

Таблиця 8.4 – Основні еколого-економічні показники

Показник	Одиниці вимірювання	Проектоване виробництво
Потужність	м ³	100
Кількість отриманого гідроксикарбонату нікелю	кг	6081
Відвернений еколого-економічний збиток	грн.	38930
Очікуваний еколого-економічний ефект	грн.	889080

ВИСНОВОК

Метою даної магістерської роботи було дослідження процесу осадження іонів нікелю (II) з висококонцентрованих нікельвмісних розчинів.

В процесі виконання роботи було обґрунтовано можливість використання насиченого розчину кальцинованої соди як осаджувача для утилізації нікельвмісних висококонцентрованих розчинів. При цьому залишковий вміст іонів нікелю (II) в очищеному розчині не перевищує 160 мг/л.

Також було визначено індукційний період хімічного осадження іонів нікелю (II) з нікельвмісних висококонцентрованих розчинів, який складає від 8 до 1 секунди.

Експериментально визначено коефіцієнт перенасичення (S), що відповідає початку утворення твердої фази при хімічному осадженні Ni^{2+} з відпрацьованих розчинів $S = 1,25$.

Підібрана фільтрувальна перегородка для фільтрації суспензії гідроксикарбонату нікелю. Рекомендується для фільтрування даної суспензії використовувати голкопробивну синтетичну повсть.

На підставі проведених експериментальних досліджень були створені рекомендації для промислового використання результатів досліджень.

Очікуваний еколого-економічний ефект складає 889080 грн. при утилізації 100 м^3 нікельвмісного висококонцентрованого розчину.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Грищенко С.Г. Проблемы использования техногенных отходов промышленного комплекса Украины / С.Г. Грищенко, А.В. Ноговицын, В.Ф. Макагон // Новые, технологические и экономические аспекты использования отходов: тезисы докл. - Киев, 1998.- С. 3 - 5.
2. Галецкий Л.А. Перспективы получения цветных и редких металлов из технических отходов в Украине / Л.А. Галецкий, О.И. Бент. – Киев: Знание, 1994. – 30 с.
3. Белецкий В.М. Перспективы использования отходов гальванического производства / В.М. Белецкий // Новые, технологические и экономические аспекты использования отходов: тезисы докл. - Киев, 1998.- С. 44 - 45.
4. Васильев А.Н. Технология предупреждения распространения тяжелых металлов в окружающей среде / А.Н. Васильев, Н.Н. Тудель // Экотехнологии и ресурсосбережение. - Київ: Інститут газу НАН України, 2000. - № 2. – С. 36 – 44.
5. Запольский А. К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / Запольский А. К., Образцов В. В./ - К. : Техника, 1989. – 188 с.
6. Зубченко В.Л. Гибкие автоматизированные гальванические линии / В.Л. Зубченко, В.И. Захаров, В.М. Михайлович (справочное изд.) - Л.: Машиностроение, 1989.- 672 с.
7. Инженерно-экологический справочник / Тимонин А.С. / Т-2.- Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003.- 884 с.
8. Пляцук Л.Д. Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні / Мельник О.С / Вісник СумДУ Серія Технічні науки, 2008. - № 2. – С. 51-56.
9. Смирнов Д.Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов/ Д.Н. Смирнов, В.Е. Генкин. – М.: Металлургия, 1980. – 196 с.

10. Жуков А.И. Методы очистки производственных сточных вод / А. И. Жуков, И.Л. Монгайт, И.О. Родзиллер. - М: Стройиздат, 1977. – 125 с.
11. Дыханов Н.Н. Экспресс-метод сравнения скорости осаждения тяжелых металлов из промышленных сточных вод / Н.Н. Дыханов, Е.В. Курган //Химия и технология воды. - Киев: Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, 1985. - т. 7, №4. - С. 81 - 82.
12. Справочник химика-аналитика / [сост. Лазарев А.И. и др.]. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.
13. Chow A. Preconcentration of trace metals from aquatic environmental samples / A. Chow, H.D. Gesser // Hazard Fsses. Chem.: Curr. Dev. – New York e.a., 1981. – Vol. 1. – P. 17 - 57.
14. Shigeru I. Cotinuous treatment on magnetic separation of heavy metal ions in water / I. Shigeru, K. Arika, Y. Noboru // AICE Symp. Ser, 1985. - Vol. 81, № 243. – P. 133 - 138.
15. Светиков А.А. Получение катализатора конверсии метана с использованием основного карбоната никеля из отработанного электролита/ [А.А. Светиков, В.А. Суворин, А.Д. Терещенко, В.В. Веселов] // Химическая технология. - М: Наука и технологии, 1990. - № 6. - С. 11 - 14.
16. Григорьев Б.А. Утилизация осадков оборотных сточных вод гальванических цехов в производстве строительной керамики / [Б.А. Григорьев, И.В. Мещерякова, В.Н. Пономарева, С.А. Коротаев] // Строительные материалы из попутных продуктов промышленности, 1988. - С. 32 - 35.
17. Суворин В.А. А.с. 1761734 СССР, МКИ С 04 В 41/86. Состав для получения глазурованного покрытия на керамической плитке / [Светиков А.А., Руденко В.Д., Калинин В.Ф., Мельникова В.И. (СССР)] //. - № 4899533; заявл. 15.05.92; опубл. 15.09.92, Бюл. № 34.

18. Кривошеин Д.А. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: Учеб. Пособие / Д. А. Кривошеин, П. П. Кукин., В.Л. Лапин / М.: Высшая школа, 2003. – 135 с.
19. Краткий справочник физико-химических величин/ Под ред. Равделя А.А. 8-е изд.-Л.: Химия, 1983. – 232 с.
20. Суворин А.В. Программная реализация термодинамических расчетов в химической технологии / А.В. Суворин, А.М. Ларгина, О.П. Михайлина, М.А. Ожередова // Системы контроля и управления технологическими процессами: сб научных статей: – Луганск, 2006. – С. 434 - 436.
21. Литвинова Д.Ю. Оценка влияния состава отработанных никельсодержащих растворов на термодинамическую вероятность осаждения никеля / Д.Ю. Литвинова, М.А. Ожередова // Технологія-2017: матеріали ХХ міжнар. наук.-техн. конф.: тези доп., ч. I, Сєверодонецьк – С. 79 - 81.
22. Ожередова М.А., Суворин А.В. Осаждение никеля из отработанных электролитов электрохимического никелирования // Вопросы химии и химической технологии.- 2005.- № 5.- С. 207 - 211.
23. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. Л.: Химия, 1979.- 160 с.
24. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
25. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский. – М.: Химия, 1974.- 224 с.
26. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности / Е.В. Хамский. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
27. Nyvlt J. Industrial crystallization from Solutions / J. Nyvlt. - London: Butterworths, 1971. – 189 p.
28. Walton A.G. The formation and properties of Precipitates / A.G. Walton. - New York – London– Sydney: Wiley, 1967. – 450 p.

29. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л.Н. Матусевич. – М.: Химия, 1968. – 304 с.
30. Позин М.Е. Физико–химические основы неорганической технологии / М.Е. Позин, Р.Ю. Зинюк. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.
31. Мелихов И.В. Сокристаллизация / И.В. Мелихов, М.С. Меркулова. – М.: Химия, 1975. – 280 с.
32. Ожередова М.А. Разработка технологии утилизации электролитов и промывных вод гальванических производств. / М.А. Ожередова, А.В. Суворин // Отчет по теме № 0101U000392 от 30.01.2004. –Северодонецк: СТИ ВНУ им. В. Даля, 2004 - 29 с.
33. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
34. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов: справочник / [авт. – сост. Ф.И. Котик]. – М.: Машиностроение, 1978. –191 с.
35. Справочник химика: 6 т. / [главный редактор Б.П. Никольский]. - М-Л.: «Химия», 1964. - Т.3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. – 1964. - 1008 с.
36. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах: справочник / [авт. – сост. Я.М. Грушко]. - Л.: Химия, 1979.- 160 с.
37. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: справочник / [сост. Я.М. Грушко]. – Л.: Химия, 1985.- 528 с.
38. Гольбрайх З.Е. Практикум по неорганической химии / З.Е. Гольбрайх.– М.: Высшая школа, 1986. – 350 с.
39. Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Белявская. – М.: Metallurgy, 1975. – 504 с.
40. Жужиков В.А. Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий / В.А. Жужиков. – М.: Химия, 1980. – 400 с.
41. Литвинова Д.Ю. Утилизация металлсодержащих шламов / Д.Ю. Литвинова, М.А. Ожередова // Техногенно-екологічна безпека України: стан

та перспективи розвитку: матеріали VI Всеукр. наук.-прак. конф. викладачів, аспірантів та студентів, 2016р., Ірпінь, - С. 134 - 135.

42. Шувалов В.В., Огаджанов Г.А., Голубятников В.А. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности / В.В. Шувалов, Г.А. Огаджанов, В.А. Голубятников. – М.: Химия, 1991. – 256 с.

43. Целіщев О.Б., Лорія М.Г. Методичні вказівки до виконання розділу «Контроль та керування хіміко-технологічними процесами» для студентів-дипломників денної та заочної форм навчання хімічного факультету. – Сєверодонецьк.: СТІ, 2004. – 22 с.

44. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии/ Ю.И. Дытнерский. Пособие по проектированию. - М.: Химия, 1991. – 496 с.

45. Лащинский А.А., Толчинский А.Р. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры: Справочник. — Л.: Машиностроение, 1970. — 752 с.

46. Юрченко Л.І. Екологія / Л.І. Юрченко. Навч. посібник. – К.: Професіонал, 2009. – 304 с.

47. Джигирей В.С. Основи екології та охорона навколишнього природного середовища / В.С. Джигирей, В.М. Сторожук, Р.А. Яцюк. - Львів, Афіша, 2001. – 272 с.

48. Вредные вещества. Справочник / Под ред. В.А. Филова. – Л.: Химия, 1989 – 392 с.

49. Медведев В.С. Охрана труда и противопожарная защита в химической промышленности / В.С. Медведев. – М.: Химия, 1989 – 288 с.

50. Методичні вказівки до виконання розділу дипломних проектів (робіт) «Охорона праці та безпека у надзвичайних ситуаціях» для студентів V курсу денної та заочної форми навчання спеціальностей: 7.04010601, 7(8).05130101, 7(8).05130102, 7(8).05130105, 7(8).05130107 7(8).05020201 / Укладачі: Т.Е. Римар, Г.В. Попенко, О.П. Шарун – Сєверодонецьк: ТІ СНУ ім. В. Даля. 2012 - 108 с.

51. Методичні вказівки до виконання економічної частини дипломних проектів (для студентів, які навчаються за спеціальностями які навчаються за спеціальностями 7.091601 "Хімічна технологія органічних речовин", 7.091604 "Хімічна технологія палива та вуглецевих матеріалів", 7.091612 "Технологія переробки полімерів", 7.091602 " Хімічна технологія неорганічних речовин ") / Укл. О.В.Маслош, Д.О. Попов – Сєвєродонецьк, 2007. – 40 с.

52. Методические указания к выполнению научно-исследовательской работы магистра студентами дневной формы обучения специальности 8.091602 "Химическая технология неорганических веществ"/ Сост.: Суворин А.В., Тюльпинов А.Д., Дышловой В.И. – Северодонецк: СТИ. 2002 – 47 с.