

Jerzy WÓDKA *,
Witold A. CHAREWICZ *

WPLYW JONÓW As(V) i Bi(III) NA PROCES WYDZIELANIA NIKLU Z ROZTWORÓW OCTANOWYCH POD CIŚNIENIEM WODORU

Przedstawiono wyniki wstępnych badań nad wpływem jonów As(V) i Bi(III) na kinetykę i mechanizm wydzielania niklu z roztworów octanowych za pomocą wodoru w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury. Zbadano wpływ stężenia As(V) w zakresie od 0,5 g/dm³ do 4 g/dm³ oraz stężenia Bi(III) w zakresie od 0,2 g/dm³ do 2 g/dm³. Wydzielanie niklu prowadzono w obecności grafitu jako katalizatora pod ciśnieniem parcyjnym wodoru 3 MPa w temperaturze początkowej 443 K. Zależność szybkości redukcji niklu od stężenia As(V), przy ustalonych pozostałych parametrach procesu, wykazuje istnienie dwóch obszarów. Dla stężeń As(V) niższych od 1 g/dm³ obserwuje się hamowanie procesu wydzielania niklu, natomiast przy stężeniach As(V) wyższych od 1 g/dm³ w miarę wzrostu stężenia arsenu wzrasta szybkość redukcji niklu. Stwierdzono ponadto, że obecność arsenu i bizmutu w octanowych roztworach niklu intensyfikuje procesy hydrolizy jonów niklawych, powodując wytrącanie się trudno rozpuszczalnych w warunkach redukcji związków niklu.

Wstęp

Metoda redukcji metali z roztworów wodnych jest znanym i stosowanym sposobem wydzielania metalicznego niklu oraz otrzymywania tzw. proszków kompozytowych. Są to substancje sproszkowane pokryte ciągłą warstwą metalu (najczęściej niklem)[1].

Wiadomo, że dostępne surowce nikłonośne są zwykle zanieczyszczone metalami V grupy układu okresowego tj. arsenem, bizmutem i antymonem[2]. Metale te w warunkach wydzielania niklu za pomocą wodoru w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem również ulegają redukcji[2].

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

Wpływ jonów As(V) i Bi(III) na przebieg procesu wydzielania niklu wodorem dotychczas nie został zbadany.

Ze względu na rosnące krajowe zapotrzebowanie na proszek nikłowy, a w szczególności na proszki kompozytowe na osnowie nikłowej, w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej podjęto badania nad wydzielaniem niklu z roztworów wodnych pod ciśnieniem wodoru[4]. W wyniku tych badań opracowano technologię otrzymywania proszków grafitowego oraz węgliką wolframu pokrytych metalicznym niklem[5]. Surowcem niklu był odpadowy elektrolit porafinacyjny zawierający również arsen i bizmut. Z tego też powodu podjęto badania nad wpływem jonów tych metali na proces redukcji jonów niklawych wodorem.

II. Podstawy teoretyczne procesu redukcji jonów metali wodorem

Z odpowiednich diagramów Eh-pH wynika, że arsen i bizmut należą do tych metali, które mogą być wydzielane za pomocą wodoru z roztworów wodnych praktycznie w całym zakresie pH, przy czym możliwe jest w warunkach redukcji powstawanie arsenowodoru i trójwodoru bizmutu[3]. Wydzielanie metalicznego niklu możliwe jest w ograniczonym zakresie pH (powyżej 3,5) i tylko w obecności stałych substancji aktywujących wodor[1]. W celu utrzymania wartości pH na poziomie umożliwiającym wydzielanie metali, a także w celu ograniczenia hydrolizy jonów metali, do roztworów poddawanych redukcji wprowadza się substancje buforujące. Najczęściej stosowanymi są bufony amoniakalne i octanowe. Podstawy teoretyczne wydzielania metali z roztworów wodnych za pomocą wodoru zostały wyczerpująco opisane w pracach[1,6].

III. Część doświadczalna

Metodyka pracy

Badania prowadzono w autoklawie o objętości roboczej 1 dm^3 , w którym wszystkie elementy w przestrzeni reakcyjnej wykonane były z teflonu. 1 dm^3 roztworu w zlewce teflonowej wprowadzono do autoklawu, zakręcono pokrywę, płukano trzykrotnie azotem, po czym włączano ogrzewanie. Po osiągnięciu żądanej temperatury wprowadzano do autoklawu wodor gazowy z butli. Zawartość niklu, arsenu i bizmutu w roztworze oznaczano pobierając okresowo za pomocą odpowiedniego zaworu próbki

roztworu o objętości 15-20 cm³. Nikiel oznaczano metodą spektrofotometryczną, mierząc ekstynkcję związków kompleksowych niklu z dwumetyloglioksymem[7] przy długości fali $\lambda = 445$ nm, natomiast stężenie bizmutu(III) oznaczano przez pomiar ekstynkcji związków kompleksowych jonów bizmutowych z jodkami przy długości fali $\lambda = 465$ nm. Stężenie arsenu(V) w roztworze oznaczano metodą nośników izotopowych.

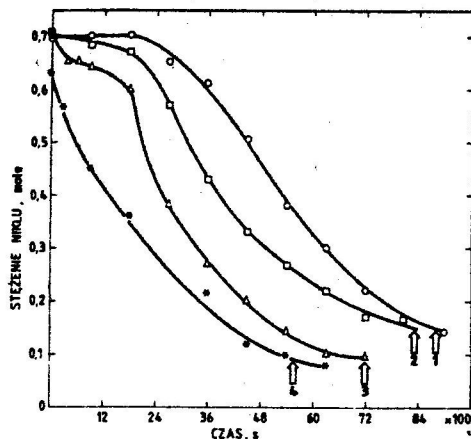
Roztwory do redukcji przygotowano przez rozpuszczenie odpowiednich ilości siarczku niklawego i octanu sodowego w wodzie tak, aby stosunek molowy octanów do niklu w roztworze wynosił 2 : 1. Arsen i bizmut wprowadzano do roztworu rozpuszczając odważoną ilość arsenu sodowego i azotanu bizmutawego w małej objętości wody zakwaszonej kwasem octowym. W tak przygotowanych roztworach ustalano pH za pomocą stężonego kwasu octowego. Stosowane w badaniach odczynniki były klasy cz.d.a. We wszystkich eksperymentach szybkość mieszania była stała i wynosiła 10 obr./s, ciśnienie parcjalne wodoru wynosiło 3 MPa, stosunek molowy octanów do niklu wynosił 2 : 1. Każdorazowo wprowadzano do roztworu podawanego redukcji 8 g grafitu o uziarnieniu 60-88 μm jako aktywatora wodoru.

Wyniki doświadczeń

Zbadano wpływ obecności jonów As(V) i Bi(III) na przebieg redukcji jonów niklawych z roztworów octanowych za pomocą wodoru w obecności proszku grafitowego. Na rys. 1 pokazano przebieg zależności stężenia niklu w roztworze w czasie redukcji dla różnych wartości początkowego pH roztworów nie zawierających arsenu ani bizmutu. Rys. 2 ilustruje z kolei wpływ stężenia As(V) na szybkość redukcji jonów niklawych. Zmiany stopnia wyredukowania niklu i arsenu z roztworu przedstawiono na rys. 3. Rys. 4 przedstawia dyfraktogram proszku niklowo-grafitowego otrzymanego w czasie redukcji prowadzonej z roztworu zawierającego 40 g Ni/dm³ i 4 g As/dm³. Przebieg zmian stężenia niklu i bizmutu w roztworze podczas redukcji pokazano na rys. 5.

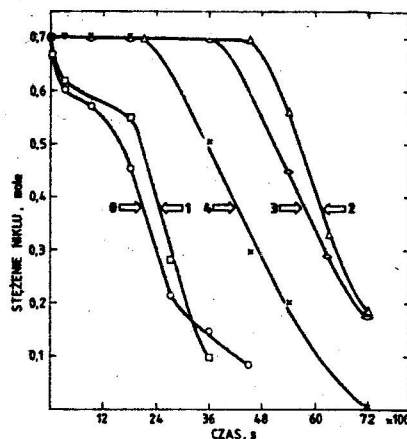
IV. Dyskusja wyników

Przebieg redukcji niklu z roztworów octanowych za pomocą wodoru ilustrują zależności na rys. 1. Pozwalają one wyróżnić trzy etapy procesu. Etap pierwszy - zwany okresem indukcji - charakteryzuje się niewielką szybkością redukcji niklu. Ulega on skróceniu w miarę wzrostu początkowego pH roztworu. Drugi etap charakteryzuje się znacznie większymi zmianami stężenia jonów niklawych, zaś etap trzeci - to ponowne ob-



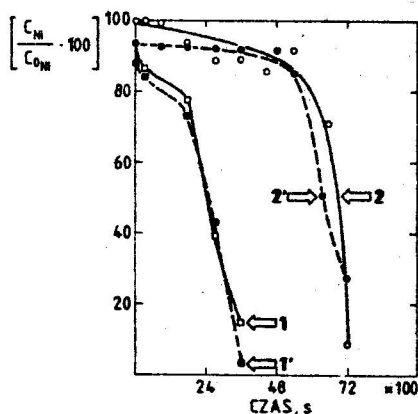
Rys. 1. Wpływ początkowego pH roztworu na szybkość wydzielania niklu z roztworów octanowych za pomocą wodoru. Stężenie początkowe niklu - 0,68 M, szybkość mieszania - 10 obr./s, temperatura 443 K, ciśnienie parcjale wodoru - 3 MPa, stosunek molowy octanów do niklu w roztworze - 2:1. 1 - pH = 4,2, 2 - pH = 4,4, 3 - pH = 4,6, 4 - pH = 5,2.

Fig. 1. Effect of initial pH on the rate of reduction of nickel from acetate solution with hydrogen. Initial nickel concentration - 0,68 M, stirring speed - 10 rpm, $T = 443$ K, partial pressure of hydrogen - 3,0 MPa, molar ratio of acetate to nickel in the solution - 2:1. 1 - pH = 4,2, 2 - pH = 4,4, 3 - pH = 4,6, 4 - pH = 5,2.



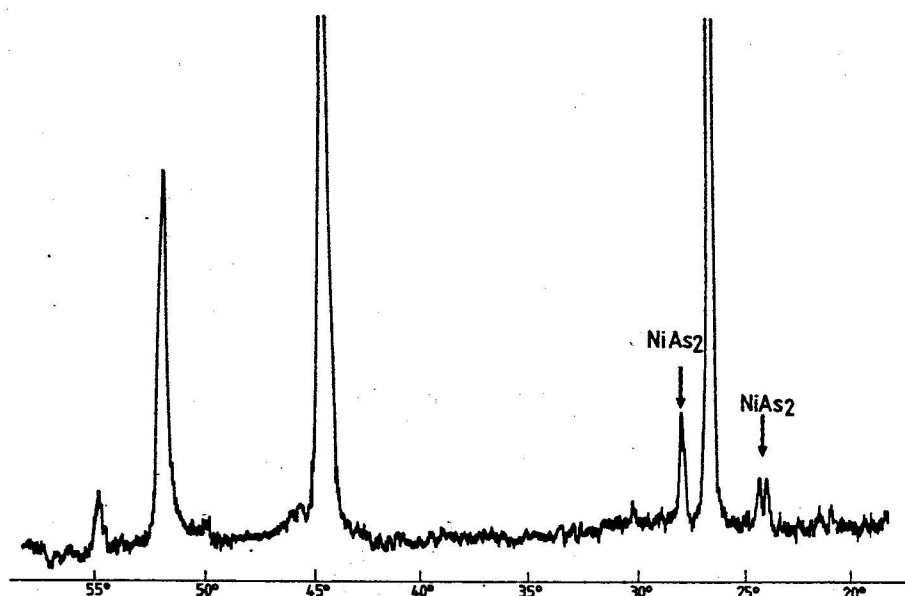
Rys. 2. Wpływ stężenia jonów As(V) na szybkość redukcji niklu z roztworów octanowych za pomocą wodoru. Stężenie niklu 0,68 M, pH = 4,6, temperatura 443 K, ciśnienie parcjale wodoru - 3 MPa, szybkość mieszania 10 obr./s, stosunek molowy octanów do niklu w roztworze - 2:1. 0 - 0 g As(V)/dm³, 1 - 0,5 g As(V)/dm³, 2 - 1 g As(V)/dm³, 3 - 2 g As(V)/dm³, 4 - 4 g As(V)/dm³.

Fig. 2. Effect of As(V) ions concentration on the rate of reduction of nickel from acetate solution with hydrogen. Nickel concentration - 0,68 M, pH = 4,6, $T = 443$ K, partial pressure of hydrogen - 3,0 MPa, stirring speed - 10 rpm, molar ratio of acetate to nickel in the solution - 2:1.



Rys. 3. Zmiany stopnia wyredukowania niklu i arsenu z roztworu w czasie redukcji wodorem. Stężenie niklu - 0,68 M, p = 4,6, tem. 443 K, ciśnienie parcjale wodoru - 3 MPa, szybkość mieszania - 10 obr./s, stosunek molowy do niklu w roztworze - 2:1. 1 - Ni, 1' - As (stężenie początkowe arsenu - 0,5/dm³), 2 - Ni, 2' - As (stężenie początkowe As - 1,0 g/dm³).

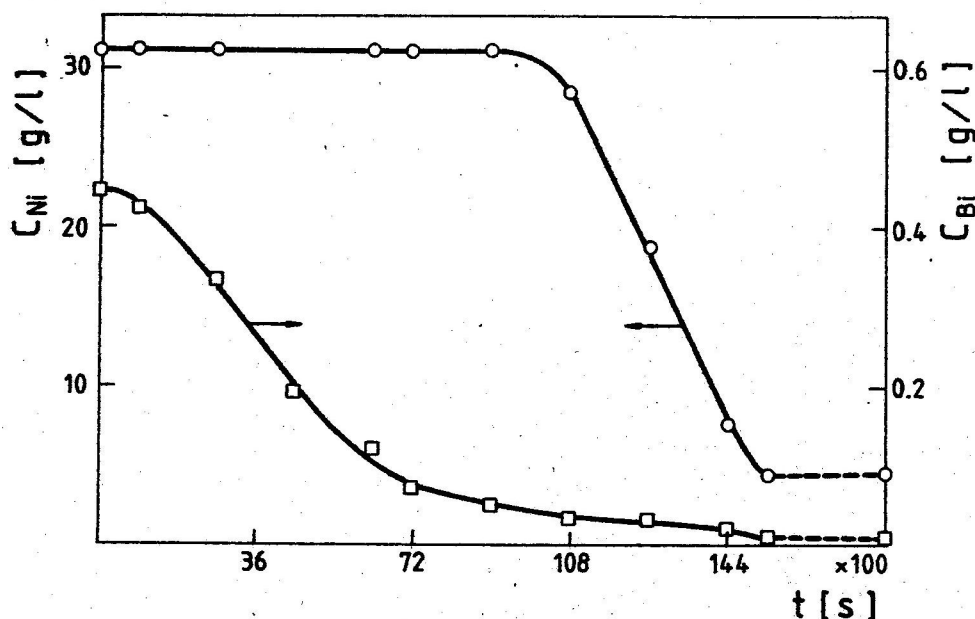
Fig. 3. Change in ratio reduction of nickel and arsenic from acetate solution during reduction with hydrogen. Nickel concentration - 0,68 M, pH = 4,6, $T = 443$ K, molar ratio of acetate to nickel in the solution - 2:1.



Rys. 4. Dyfraktogram proszku niklowo-grafitowego otrzymanego podczas redukcji z roztworu zawierającego 40 g Ni/dm^3 i 4 g As/dm^3 .
Fig. 4. Rtg. photograph of graphite-nickel₃ powder receiving during reduction from solution containing 40 g/dm^3 of nickel and 4 g As/dm^3 .

niżenie szybkości redukcji związane z niskim stężeniem niklu w roztworze i spadkiem pH roztworu.

Wprowadzenie do octanowego roztworu niklu jonów As(V) w zasadniczy sposób zmienia przebieg redukcji niklu. Przejawia się to głównie w znaczym wydłużeniu okresu indukcji (rys. 2). Zależność szybkości redukcji niklu od stężenia As(V) wykazuje ponadto, że przy ustalonych pozostałych parametrach, dla stężeń As(V) niższych od 1 g/dm^3 następuje hamowanie procesu wydzielania niklu, natomiast dla stężeń As(V) wyższych od 1 g/dm^3 w miarę wzrostu stężenia arsenu wzrasta szybkość redukcji niklu. Prawidłowość tę zaobserwowano przy początkowych wartościach pH roztworów równych 4,4 i 4,6. Stwierdzono również, że przebiegi stopni wyredukowania w zależności od czasu redukcji dla arsenu i niklu pokrywają się (rys. 3). Nie można zatem wykluczyć możliwości występowania arsenków niklu w produktach redukcji. Na podstawie analizy dyfraktogramu (rys. 4) stwierdzono, że w produktach redukcji oprócz metalicznego niklu występuje prawdopodobnie NiAs_2 . Obecność tego połączenia w



Rys. 5. Zmiany stężenia Ni(II) i Bi(III) w roztworze podczas redukcji niklu w obecności jonów bizmutowych. Stężenie początkowe niklu - 30 g/dm³, stężenie początkowe bizmutu - 0,5 g/dm³, pH = 4,5, szybkość mieszania - 10 obr./s, temperatura - 443 K, stosunek molowy octanów do niklu w roztworze - 2:1, ciśnienie wodoru - 3 MPa.
 Fig. 5. Changes in Ni(II) and Bi(III) concentration in the solution during reduction of nickel in the presence of Bi III ions. Initial nickel concentration - 30 g/dm³, initial bismuth concentration - 0,5 g/dm³, pH = 4,5, stirring speed - 10 rpm, T = 443 K, molar ratio of acetate to nickel in the solution 2:1, hydrogen partial pressure - 3,0 MPa.

produktach wymaga jednak potwierdzenia innymi metodami analitycznymi.

Redukcja jonów As(V) przebiega poprzez etap tworzenia jonów As(III) których stężenie osiąga maksymalną wartość w momencie, gdy rozpoczyna się redukcja jonów niklawych (punkty przegięcia krzywych na rys. 2).

Odmienne przebiega redukcja niklu z roztworów octanowych w obecności jonów bizmutowych. Reakcja redukcji jonów niklawych rozpoczyna się dopiero wówczas, gdy stężenie jonów bizmutowych obniży się do poziomu ok. 0,03 g/dm³ (rys. 5). Przy wyższych stężeniach bizmutu w roztworze obserwuje się znaczne obniżenie szybkości redukcji niklu; np. przy stężeniu 1 g Bi(III)/dm³ zauważalne zmiany stężenia niklu występują dopiero po około 5 godzinach. Zauważono ponadto, że redukcja jonów niklawych w obecności jonów bizmutowych zależy znacznie od szybkości ogrzewania roztworu przed wprowadzeniem wodoru. Szybkie ogrzewanie

sprzyja hydrolizie jonów bizmutawych, co prowadzi do obniżenia ich stężenia w roztorze. W konsekwencji obserwuje się wzrost szybkości redukcji jonów niklawych. Pełniejsze wyjaśnienie mechanizmu i kinetyki redukcji niklu w obecności jonów As(V) i Bi(III) wymaga dalszych badań.

Literatura

1. Evans D.J.I, *Advances in Extractive Metallurgy*, London 1967, pp. 831-907, Elsevier, London 1968.
2. Togashi R., Nagai T., *Hydrometallurgy* 11(1983), 149-163.
3. Pourbaix M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pergamon Press, London, 1966.
4. Wódka J., Charewicz W., *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, z. 15, 1985, s. 245-254.
5. Sposób powlekania węglików wolframu metalicznym niklem, Patent PRL nr 118559, 1981.
6. Łętowski F., *Podstawy hydrometalurgii*, WNT, Warszawa, 1975.
7. Marczenko Z., *Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków*, PWN, Warszawa, 1979.

ABSTRACT

Wódka J., Charewicz W., 1986. The influence of As(V) and Bi(III) on the reduction of nickel from aqueous acetic solution under hydrogen pressure. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 18; 211-218, (polish text).

Preliminary results are presented on the influence of As(V) and Bi(III) ions on the kinetics and mechanisms of nickel reduction from aqueous acetic solution using hydrogen under elevated pressure and temperature. The As(V) and Bi(III) ion concentrations were investigated in the range of 0,5 g/dm³ to 4 g/dm³, and 0,2 g/dm³ to 2 g/dm³, respectively. Graphite was used as a catalyst for nickel precipitation under partial pressure of hydrogen 3 MPa and at an initial temperature of 443 K. Two ranges were found for nickel precipitation for different As(V) concentrations when the other process parameters were unchanged. An As(V) concentration below 1 g/dm³ delays nickel reduction, while for higher concentrations, the rate of nickel reduction increases with arsenic concentration. Additionally, it was found that presence of As and Bi in the aqueous acetic solution of nickel intensifies the process.

of Ni(II) ion hydrolysis, which results in the precipitation of low soluble nickel compounds.

СОДЕРЖАНИЕ

Е. Вудка, В. Харевиц, 1986. Влияние ионов As/V/ и Bi/III/ на процесс выделения никеля из ацетатных растворов под давлением водорода. Физико-химические вопросы обогащения, 18; 211-218.

Представлены результаты вступительных исследований влияния As/V/ и Bi/III/ на кинетику и механизм выделения никеля из ацетатных растворов при помощи водорода в условиях повышенного давления и температуры. Исследовано влияние концентрации As/V/ в диапазоне от 0,5 г/дм³ до 4 г/дм³, а также концентрации Bi/III/ в диапазоне от 0,2 г/дм³ до 2 г/дм³. Осаждение никеля проведено в присутствии графита, в качестве катализатора под парциальным давлением водорода 3 МПа при начальной температуре 443 К.

Зависимость скорости редукции никеля от концентрации As/V /, при установленных остальных параметрах процесса, показывают существование двух областей. Для концентраций As/V / меньших от 1 г/дм³ наблюдается торможение процесса осаждения никеля, а при концентрациях As/V / выше от 1 г/дм³ по мере увеличения концентрации мышьяка повышается скорость редукции никеля.

Кроме того, определено, что присутствие мышьяка и висмута в ацетатных растворах никеля, интенсифицирует процессы гидролиза двухвалентных ионов никеля, приводя к осаждению трудно растворимые в условиях редукции соединения никеля.