

УДК 661.874:544.3

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ВЕРОЯТНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ С ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ И ОКИСЛИТЕЛЯМИ**Гринь Г.И., Степанчук А.С., Полянский Я.И., Семенов Е.А.**Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

Проведены теоретические исследования оценки термодинамической вероятности взаимодействия соединений никеля с различными окислителями и восстановителями. Установлено, что при взаимодействии соединений никеля с HCOOH , HCOH , H_2 , CH_4 , выделение металла термодинамически невозможно. Показано, что при использовании окислителя KMnO_4 имеется возможность окисления соединений двухвалентного никеля до Ni_3O_4 и Ni_2O_3 . Доведено, что при использовании в качестве окислителя H_2O_2 возможно образование оксидов никеля.

Ключевые слова: термодинамика, соединения никеля, восстановители, окислители, растворы.

Постановка проблемы. С ростом научно-технического прогресса человек всё больше использует тяжелые металлы и их соедине-

ния. Это приводит к образованию и накоплению большого количества отходов с их содержанием. Обладая высокой токсичностью, отходы, содер-

жащие соединения тяжелых металлов являются ценным химическим сырьём [1]. Для извлечения ценных компонентов из отходов часто применяют минеральные кислоты или их смеси. В дальнейшем из кислотных растворов с использованием электрохимических или химических методов выделяют металлы в свободном виде или в виде соединений. Существует большое количество восстановителей и окислителей, которые можно использовать для осаждения соединений никеля из растворов [2]. Создание технологии извлечения соединений никеля позволит существенно снизить загрязнение окружающей среды токсичными отходами.

Анализ последних исследований и публикаций. Основными методами утилизации соединений никеля являются:

1) физические. В работе [3] предлагают в системе $\text{NiCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ выделять никель в виде его хлорида, насыщая раствор газообразным хлороводородом. Однако, использование данного метода ограничено из-за сложностей, связанных с применением газообразного и токсичного HCl .

2) сорбционные. Авторами [4] разработана сорбционная технология очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов (никель, хром, медь, цинк). Кроме того, при использовании ионообменных методов применяемая ионообменная смола имеет зачастую высокую стоимость.

3) электрохимические. Разработан комплекс технологий локальной очистки промывных вод и утилизации ценных компонентов (меди, цинка, хрома, железа и никеля) из концентрированных растворов [5].

4) использование цементации. Предложен способ выделения металлического никеля в виде порошка из водных растворов с концентрацией ионов металла путем цементации на дисперсном алюминии [6]. К недостаткам данного способа следует отнести загрязнение металлического никеля алюминием, что ограничивает применение полученного продукта.

5) осаждение фосфатами. В работе [7] для очистки сточных вод от никеля, предлагают использовать фосфаты металлов. При использовании для осаждения фосфатов достигается низкая степень осаждения при длительной продолжительности процесса.

6) осаждение серосодержащими реагентами. Авторы [8] в качестве источника, содержащего серу, использовали сульфиды: BaS , ZnS , CdS и FeS . Однако, проведение процесса проводят при повышенной температуре и получаемые продукты осаждения сложны в дальнейшей переработке.

7) осаждение карбонатами. В работе [8] для очистки сточных вод, содержащих NiSO_4 в присутствии и отсутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ использовали 13% раствор Na_2CO_3 .

8) осаждение гидроксидами. Наиболее эффективным и целесообразным является осаждение никеля в щелочной среде в присутствии окислителя.

Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы. Для извлечения никеля из растворов на сегодняшний день его осаждают с использованием Na_2CO_3 в виде нерастворимых соединений. Одним из недостатков этого способа является

ся неполное осаждение соединений никеля при $\text{pH} = 8,5-9,5$, что приводит к потере ценных компонентов и загрязнению окружающей среды. Неполное осаждение соединений никеля из растворов связано с образованием в основном карбонатов металла, растворимость в воде которого при 25°C составляет $0,001 \text{ г/л NiCO}_3$. Так в ряде соединений NiCO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ наиболее растворимое соединение – NiCO_3 , наименее растворимое – $\text{Ni}(\text{OH})_3$. Из указанного следует, что для увеличения степени осаждения никеля из растворов, его целесообразно осаждают в виде трех- или четырехвалентного соединения, чего нельзя сделать, используя для осаждения Na_2CO_3 . На практике это может быть достигнуто путем использования восстановителей и окислителей при осаждении [3].

Цель статьи. Главной целью этой работы является провести термодинамическую оценку вероятности взаимодействия соединений никеля с восстановителями и окислителями.

Изложение основного материала. В качестве восстановителей и окислителей следует выделить: HCOOH , HCON , H_2 , CH_4 , CO , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaClO , FeCl_3 , Cl_2 , O_3 , O_2 , H_2O_2 . Рассмотрим некоторые из них.

Как видно на изображенном рисунке в данной системе никель может существовать в виде следующих соединений или ионов: Ni , Ni^{2+} , HNiO_2^- , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Ni_2O_3 , Ni_3O_4 и NiO_2 .

Поскольку степень окисления +2 для никеля наиболее характерна, чем +3, то в отсутствие окислителя осаждения никеля из растворов обычно протекает до $\text{Ni}(\text{OH})_2$. При достижении в растворе $\text{pH} = 12,0$ становится возможным образование иона HNiO_2^- , т.е. начинает проявляться слабая амфотерность никеля.

Область преобладания никеля в виде металла при $\text{pH} = -2 - 4,5$ лежит ниже области существования H_2O , из чего следует, что при взаимодействии с восстановителями никель будет присутствовать в растворе в виде Ni^{2+} , поскольку он будет постоянно окисляться водой. Только при $\text{pH} = 4,5 - 12$ возможно восстановление ионов никеля до металла, поскольку в этом интервале pH область его преобладания лежит в области существования воды.

Восстановительные свойства HCOOH и HCON зависят от pH и могут быть выражены уравнениями [9]:



$$E = -0,030 - 0,0591 \cdot \text{pH} + 0,0148 \cdot \lg \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCON}]}$$



$$E = 0,044 - 0,0739 \cdot \text{pH} + 0,0148 \cdot \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCON}]}$$



$$E = 0,197 - 0,0886 \cdot \text{pH} + 0,0148 \cdot \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCON}]}$$



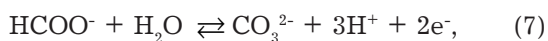
$$E = -0,156 - 0,0591 \cdot \text{pH} + 0,0295 \cdot \lg \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCOOH}]}$$



$$E = -0,267 - 0,0295 \cdot \text{pH} + 0,0295 \cdot \lg \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCOO}^-]}.$$

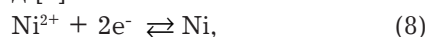


$$E = -0,078 - 0,0591 \cdot \text{pH} + 0,0295 \cdot \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCOO}^-]}.$$

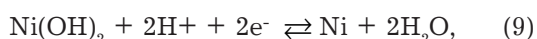


$$E = 0,227 - 0,0886 \cdot \text{pH} + 0,0295 \cdot \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCOO}^-]}.$$

равнение электродного потенциала выделения никеля имеет вид [9]:



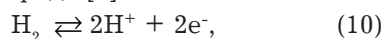
$$E = -0,250 + 0,0295 \cdot \lg[\text{Ni}^{2+}],$$



$$E = 0,116 - 0,0591 \cdot \text{pH}.$$

Поскольку область существования иона Ni^{2+} и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (уравнения 8 и 9) граничит с областью существования HCOOH и HCOH , то восстановление никеля при $\text{pH} = -2 - 16$ термодинамически невозможно.

Водород является восстановителем, свойства которого выражаются реакцией, протекающей на водородном электроде [9]:

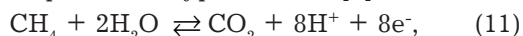


$$E = 0,000 - 0,0591 \cdot \text{pH} - 0,0295 \cdot \lg[\text{P}_{\text{H}_2}].$$

Поскольку стандартный потенциал пары Ni^{2+}/Ni равен $-0,25$ В (уравнение 8), т.е. он меньше потенциала водородного электрода, то из кислых и нейтральных растворов невозможно восстановить водородом никель до металла.

При повышении pH до 6-12 никель существует в виде $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а не Ni^{2+} . Ввиду малой разности потенциалов реакций (9) и (10) ($\Delta E^0 = 0,116$ В) восстановление никеля водородом до металла при обычных условиях (температура 293 К и давление 0,1 МПа) практически термодинамически невозможно.

Метан является восстановителем, свойства которого выражаются уравнением [9]:

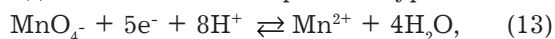


$$E = 0,169 - 0,0591 \cdot \text{pH} + 0,0074 \cdot \lg \frac{[\text{P}_{\text{CO}_2}]}{[\text{P}_{\text{CH}_4}]}.$$

Если сравнить значение стандартного потенциала реакции (11) с диаграммой для никеля (рис. 1) и потенциалами реакций (8) и (9), то можно сделать вывод о термодинамической невозможности восстановления ионов никеля до металла с помощью метана.

Калия перманганат является сильным окислителем способным окислять многие вещества. Взаимодействие KMnO_4 с восстановителями в водных растворах протекает различно в зависимости от pH .

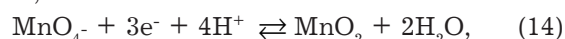
Восстановление в кислой среде может протекать с присоединением пяти электронов по уравнению:



$$E = 1,507 - 0,0945 \cdot \text{pH} + 0,0118 \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

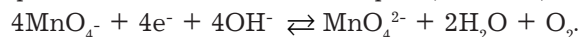
В этих условиях ион MnO_4^- является сильным окислителем, нормальный потенциал которого $E^0 = +1,507$ В [10].

Восстановление в слабощелочной и нейтральной среде с присоединением трёх электронов, $E^0 = +1,692$ В:

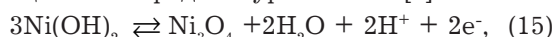


$$E = 1,692 - 0,0788 \cdot \text{pH} + 0,0197 \cdot \lg[\text{MnO}_4^-].$$

Восстановление в сильнощелочной среде с присоединением одного электрона, $E^0 = +0,66$ В:



Если сравнить диаграмму состояния для никеля, то можно сделать вывод о термодинамической возможности окисления ионом MnO_4^- соединений двухвалентного никеля до Ni_3O_4 и Ni_2O_3 в нейтральной и слабощелочной среде по уравнениям [9]:



$$E = 0,897 - 0,0591 \cdot \text{pH},$$



$$E = 1,305 - 0,0591 \cdot \text{pH}.$$

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ является более сильным окислителем, чем KMnO_4 , при этом он имеет окислительный потенциал $E^0 = +2,01$ В. Как в кислой, так и в щелочной среде при взаимодействии с восстановителями он будет восстанавливаться до иона SO_4^{2-} по уравнению [9]:



$$E = 2,01 + 0,0295 \cdot \lg \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2}.$$

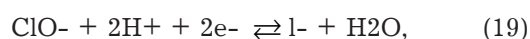
Высокий стандартный окислительный потенциал свидетельствует о том, что при взаимодействии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ с ионами Ni^{2+} возможно их окисление до Ni_3O_4 , Ni_2O_3 , по реакциям (15, 16), а также в кислой среде по уравнению:



$$E = 1,753 - 0,1753 \cdot \text{pH} - 0,0591 \cdot \lg[\text{Ni}^{2+}].$$

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ является распространенным окислителем, способным как в кислой, так и в щелочной среде окислять многие вещества. Однако использование его в качестве окислителя в процессе осаждения соединений марганца и никеля будут способствовать появлению в конечных продуктах ионов хрома, что повлечет за собой дальнейшее усложнение технологической схемы, кроме того, не исключено появление в очищенном растворе ионов CrO_4^{2-} . Поэтому использование в качестве окислителя бихромат- или хромат-ионов не целесообразно.

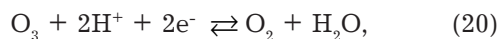
NaClO применяется в водоподготовке как окислитель в нейтральных и щелочных средах. Окислительные свойства иона ClO^- в щелочной среде можно выразить уравнением [9, 10]:



$$E = 1,715 - 0,0591 \cdot \text{pH} + 0,0295 \cdot \lg \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{Cl}^-]}.$$

Если сравнить стандартный потенциал для иона ClO^- с потенциалами для никеля, то можно сделать вывод, согласно которому наиболее вероятно будет происходить окисление никеля до Ni_3O_4 и Ni_2O_3 в нейтральной и щелочной среде.

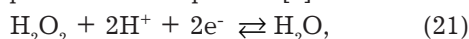
Озон является одним из наиболее эффективных окислителей, используемых в химической технологии. Его окислительные свойства выражаются уравнением [9]:



$$E = 2,076 - 0,0591 \cdot \text{pH} + 0,0295 \cdot \lg \frac{[\text{P}_{\text{O}_3}]}{[\text{P}_{\text{O}_2}]}$$

Для никеля следует сказать, о термодинамической возможности окисления его до Ni_3O_4 и Ni_2O_3 не только в нейтральных и щелочных средах по уравнениям (15) и (16), но и в кислых средах при $\text{pH} = 3 - 6$ по уравнению (18).

Одним из перспективных жидкофазных окислителей является пероксид водорода, окислительные свойства которого можно выразить [9]:



$$E = 1,776 - 0,0591 \cdot \text{pH} + 0,0295 \cdot \lg[\text{H}_2\text{O}_2]$$

Если сравнить потенциал данного уравнения с диаграммой для никеля, то можно сделать вывод о том, что ион Ni^{2+} должен окисляться до трехвалентного состояния по уравнениям (15) и (16), однако известно на практике, что этого не происходит. Это явление может быть связано с термодинамической неустойчивостью перокси-

да водорода в области заключенной между потенциалом водородного и кислородного электродов и/или образованием на поверхности частиц гидроксидов никеля пленки оксида Ni_2O_3 имеющего высокий ОВП ($E^0 = 1,753 \text{ В}$).

Выводы и предложения. В приведенных теоретических исследованиях была проведена оценка термодинамической вероятности взаимодействия соединений никеля с различными восстановителями и окислителями.

1. Показано, что при взаимодействии соединений никеля с HCOOH , HCON , H_2 , CH_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaClO выделение металла термодинамически невозможно, поэтому использование восстановителей нецелесообразно.

2. При использовании в качестве окислителей KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и O_3 термодинамически возможно окисление никеля до Ni_3O_4 , Ni_2O_3 .

3. Показано, что использование в качестве окислителя соединений никеля H_2O_2 целесообразно, термодинамически возможно образование Ni_3O_4 и Ni_2O_3 .

Список литературы:

1. Гринь Г.И. Изучение процесса осаждения соединений марганца и никеля из водных растворов / Г.И. Гринь, П.А. Козуб, Е.А. Семенов // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2004. – № 14. – С. 11-14.
2. Гринь Г.И. Термодинамическая оценка взаимодействия ионов никеля с восстановителями и окислителями в водных растворах / Г.И. Гринь, П.А. Козуб, Е.А. Семенов // Восточно-Европейский журнал передовых технологий Eastern-European journal of enterprise technologies. – 2008. – № 3/4(33). – С. 43-46.
3. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем: В 3 т. / Здановский А.Б., Соловьёва Е.Ф., Ляховская Е.И. и др. – Л., 1973. – Т. 1: Трёхкомпонентные системы. – 568 с.
4. Кочетов Г.М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов // Экологические и ресурсосбережение. – 2000. – № 4. – С. 41-43.
5. Колесников В.А., Вараксин С.О., Крючкова Л.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с организацией водооборота // Химическая промышленность. – 2000. – № 6. – С. 41-44.
6. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. Извлечение никеля из аммиачных растворов // Химическая технология. – 2003. – № 3. – С. 26-29.
7. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. Извлечение никеля из аммиачных растворов // Химическая технология. – 2003. – № 3. – С. 26-29.
8. Куцкий В.Г. Удаление Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{6+} из водных растворов сульфидными металлами // Экологические и ресурсосбережение. – 2001. – № 3. – С. 46-48.
9. Справочник химика: В 6 т. / Гл. ред. Б.П. Никольский. – Л., 1964. – Т. 3. – 1005 с.
10. Шевченко М.А., Марченко П.В., Таран П.Н., Лизунов В.В. Окислители в технологии водообработки. – К.: Наукова думка, 1979. – 175 с.

Гринь Г.И., Степанчук А.С., Полянський Я.І., Семенов Є.О.

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

ОЦІНКА ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ ЙМОВІРНОСТІ ВЗАЄМОДІЇ СПОЛУК НІКЕЛЮ З ВІДНОВНИКАМИ ТА ОКИСНИКАМИ

Анотація

Проведені теоретичні дослідження оцінки термодинамічної ймовірності взаємодії сполук нікелю з різними окисниками та відновниками. Встановлено, що при взаємодії сполук нікелю з HCOOH , HCON , H_2 , CH_4 , виділення металу термодинамічно неможливе. Показано, що при використанні окисника KMnO_4 має можливість окиснення сполук двовалентного нікелю до Ni_3O_4 і Ni_2O_3 . Доведено, що при використанні в якості окисника H_2O_2 можливо утворення оксидів нікелю.

Ключові слова: термодинаміка, сполуки нікелю, відновники, окисники, розчини.

Gryn G.I., Stepanchuk A.S., Polianskyi Y.I., Semenov E.O.

National Technical University
"Kharkiv Polytechnic Institute"

ASSESSMENT OF THERMODYNAMIC PROBABILITY INTERACTIONS OF NICKEL COMPOUNDS WITH REDUCING AGENT AND OXIDIZING AGENTS

Summary

Theoretical studies have been carried out to evaluate the thermodynamic probability of the interaction of nickel compounds with various oxidizing agents and reducing agents. It was established that in the interaction of nickel compounds with HCOOH, HCOH, H₂, CH₄, the release of metal is thermodynamically impossible. It is shown that when using the oxidizing agent KMnO₄, it is possible to oxidize divalent nickel compounds to Ni₃O₄ and Ni₂O₃. It has been reported that using H₂O₂ as an oxidizing agent, nickel oxides may be formed.

Keywords: thermodynamics, nickel compounds, reducing agents, oxidizing agents, solutions.