

2. Изд-во НфаУ, 2000. – Т.1. – 672с.
3. Марченко З. Фотометрическое определение элементов [Текст] З. Марченко: пер.с пол.И.В.Матвеевой. – М.:Мир, 1971. – 502 с.
4. Прайс В. Аналитическая атомно – абсорбционная спектроскопия [Текст]/ В.Прайс: пер.с англ.Б.В.Львова. – М.: Мир, 1976. – 360с.

### Abstract

The paper proposed to use magnetite as biologically active substances in food. The human body only to a small extent can control the intake of iron from food and has no control over its expenditure. With a negative balance of iron metabolism initially consumes iron, then there is tissue iron deficiency, which is manifested in the form of disruption of enzymatic activity and respiratory function in tissues, and then iron deficiency anemia develops. The solubility of ultrafine powders of magnetite has been studied under conditions simulating the processes of the gastrointestinal tract. The model parameters of the experiment were chosen in accordance with the terms of the human gastro-intestinal digestion, temperature, pH, digestive juices, as well as the time when digestive juices are in the digestive tract. It is shown that the solubility of magnetite depends on the duration of the experiment and pH medium. The results of spectrophotometric and atomic absorption spectrometry analysis are shown

**Keywords:** ultrafine magnetite, solubility, digestion

УДК 666.29.022:546.74

## АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПОСОБОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Розраховані термодинамічні характеристики комплексу хімічних реакцій, які складають конкретні способи видобування нікелю з вторинної сировини. Наводяться висновки, що важливі для вибору кращого способу з метою його подальшого впровадження у виробництво. Запропоновані технологічні умови проведення хімічних реакцій, які складають вибраний спосіб

**Ключові слова:** відновлення, нікель, уротропін

Рассчитаны термодинамические характеристики комплекса химических реакций, которые составляют конкретные способы получения никеля из вторичного сырья. Приводятся выводы, которые важны для выбора лучшего способа с целью его дальнейшего внедрения в производство. Предложены технологические условия проведения химических реакций, составляющих выбранный способ

**Ключевые слова:** восстановление, никель, уротропин

**А. А. Юрченко**

Аспирант

Кафедра химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии\*

Контактный тел.: (057) 755-75-85

E-mail: Annet\_new@bk.ru

**А. Н. Бутенко**

Доктор технических наук, профессор

Кафедра общей и неорганической химии\*

Контактный тел.: (057) 707-68-20

**В. А. Лобойко**

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра автоматизации химико-технологических систем и экологического мониторинга\*

Контактный тел.: (057) 707-66-76

**А. В. Кобзев**

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии\*

Контактный тел.: (057) 707-66-97

\*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»  
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

## 1. Введение

Уникальность большого числа химических, физико-химических, физических свойств никеля, различных его сплавов и ряда химических соединений делает его стратегически важным для промышленно развитых стран. Промышленная экономика Украины в части выработки цветных металлов исторически сложилась так, что при наличии на ее территории месторождений цветных металлов в стране нет полных производственных циклов по их получению – от добычи до выпуска металлопродукции. Приятным исключением здесь можно назвать лишь производство ртути и некоторых драгоценных металлов. Производство алюминия не может быть в полной мере отнесено к вышеуказанной категории технологий, так как значительная часть сырья Украиной импортируется. В частности, ОАО «Николаевский глиноземный завод» производит глинозем (более 1 млн. тонн в год) для дальнейшего получения из него алюминия, используя импортные бокситы [1]. Что же касается никеля, то спрос на него в Украине, к сожалению, почти полностью удовлетворяется за счет импорта, хотя залежи никельсодержащей руды на территории нашей страны есть. В подобных ситуациях логичен вопрос: каким образом можно хотя бы уменьшить экономическую составляющую указанного импорта, понимая, что в настоящее время без него не обойтись. В Украине производятся, например, различные никельсодержащие сплавы, щелочные аккумуляторные батареи для всех отраслей промышленности, некоторые никельсодержащие катализаторы и пр. Учитывая стабилизацию и оживление промышленной экономики нашей страны в 2011, 2012 годах, можно заключить, что потребность в никеле и его соединениях будет только увеличиваться. В таких условиях с учетом уровня современных технологий, связанных с переработкой никельсодержащего сырья, логично заключить, что будет увеличиваться и количество промышленных отходов, содержащих никель и его соединения. Никель относится к дорогостоящим металлам, а его соединения представляют очень серьезную опасность для окружающей природной среды и, в частности, для человека.

В последние три десятилетия переработке никельсодержащих промышленных отходов повышенное внимание уделяют развитые страны, особенно те, которые на своих территориях не имеют залежей никелевых руд [2]. Всё множество предложенных технологий можно условно разделить на три большие группы: первая – это технологии, использующие для начальной обработки никельсодержащего вторичного сырья растворы щелочного характера; вторая – технологии, использующие кислотную обработку сырья; третья – остальные технологии, в частности, использующие гальванические процессы, мембранные технологии, ионообменные процессы, термические процессы или их комбинации. Главный недостаток перечисленных технологий – «привязанность» к конкретному химическому составу никельсодержащего вторичного сырья.

## 2. Постановка задачи исследования

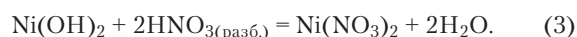
Авторы данной работы предлагают такой способ переработки твердого никельсодержащего сырья (промышленных отходов), который последовательно сочетает кислотную и щелочную обработку сырья с отделением никеля от других металлов через стадию селективного образования комплексной соли гексамин никеля (II) хлорида. Некоторые из основных стадий данного способа были опубликованы на различных конференциях [3-5], а эта работа имеет целью доказать термодинамическую корректность химических стадий предложенного нового способа. Следует также иметь в виду, что наш способ более универсален в сравнении с известными, например [6-7], так как практически не зависит от первоначального химического состава твердого никельсодержащего промышленного отхода.

## 3. Методика термодинамических исследований и расчетов

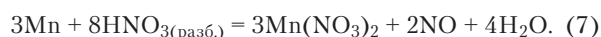
Извлечение никеля из вторичного сырья с использованием щелочных реагентов чаще всего предусматривает выщелачивание аммиачным раствором. Применение таких способов достаточно ограничено, ибо пригодно лишь для тех промышленных отходов, в которых никель находится в виде  $Ni^{2+}$ , либо в виде оксидов и (или) гидроксидов:



Кислотное извлечение никеля из промышленных отходов позволяет выделить никель, находящийся в любом (в подавляющем большинстве) химическом состоянии, переводя его в соответствующую водорастворимую соль. Важно только правильно подобрать для конкретного промышленного никельсодержащего отхода качество и концентрацию кислотного реагента, например:

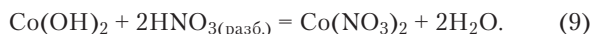


Совершенно очевидно, что в зависимости от исходного состава никельсодержащего промышленного отхода параллельно будут протекать и другие химические реакции. Прежде всего это реакции кислотного реагента с возможно присутствующими во вторичном сырье соединениями или же простыми веществами железа, хрома, кобальта, марганца и др.:

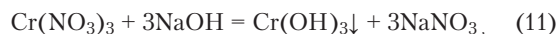
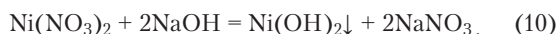


В ломе щелочных аккумуляторных батарей могут находиться и соответствующие гидроксиды, в

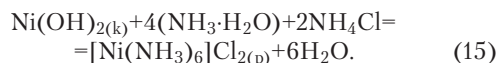
частности, преобладать будет химическая реакция (3), а также будут иметь место и следующие:



Отфильтровав нерастворимую часть вторичного сырья, получают раствор нитратов металлов, преимущественно переходных. Из этого раствора при постоянном контроле за его pH и изменяя данный показатель добавлением раствора NaOH от 4 до 9,8 получают смесь водонерастворимых гидроксидов, которые легко отделить от жидкой фазы:

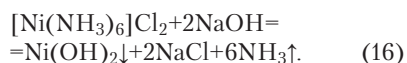


Важнейшим этапом в данном способе извлечения никеля из никельсодержащих промышленных отходов является селективное извлечение никеля из сложной смеси водонерастворимых гидроксидов. Данная проблема решена авторами путем тщательного подбора технологических условий для проведения следующей химической реакции:

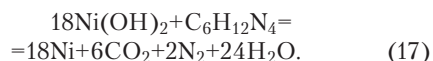


Селективность извлечения никеля обеспечивается теми факторами, что аналогичные аммиачные комплексные соединения кобальта, марганца, хрома и железа являются неустойчивыми комплексами в водной среде и водой постепенно разлагаются [9].

Дальнейшее химическое разрушение комплекса  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  в отделенном от осадка растворе  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  не представляет сложной задачи:



Если поставлена задача производить металлический никель из полученного  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , то при выборе восстановителя важно учитывать как технологические, так и экономические составляющие использования конкретного реагента-восстановителя. Авторы предлагают для этой цели использовать гексамителентетрамин (уротропин):



Для восстановления единицы массы  $\text{Ni}^0$  достаточно лишь 0,2-0,3 единицы массы уротропина.

Температурный интервал протекания всех вышеперечисленных химических реакций лежит в пределах 298-773 К. Изменения энергий Гиббса для этих реакций от температуры оценивались методом, предложенным М.И. Тёмкиным и Л.А. Шварцманом. Сущность метода состоит в том, что нет необходимости пользоваться температурными зависимостями теплоемкостей индивидуальных веществ (для очень многих индивидуальных веществ такие зависимости в специальной литературе просто отсутствуют), а практическое использование метода сводится к расчету значений энергий Гиббса  $\Delta G_T$  для любой температуры T по формуле, предложенной М.И. Темкиным и Л.А. Шварцманом [10]:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_2\Delta c'), \quad (18)$$

где  $\Delta H_{298}^0$  – стандартное изменение энтальпии в ходе химической реакции, кДж/моль;  $\Delta S_{298}^0$  – стандартное изменение энтропии в ходе химической реакции, кДж/(моль·К);  $M_0, M_1, M_2$  – числовые коэффициенты, зависящие только от температуры; T – абсолютная температура, К;  $\Delta a, \Delta b$  и  $\Delta c'$  – алгебраические суммы соответствующих коэффициентов в уравнении изменения теплоемкости  $\Delta C_p$  системы в результате химической реакции. Эта зависимость имеет вид:  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^2$ , а, например,  $\Delta a = \Sigma a_{\text{кон.}} - \Sigma a_{\text{нач.}}$ .

Числовые значения коэффициентов  $M_0, M_1, M_2$  М.И. Тёмкиным и Л.А. Шварцманом рассчитаны для значительного температурного интервала с шагом в 20 градусов. Выберем эти коэффициенты для интересующего нас температурного интервала (300-800 К) и представим их в табл. 1.

Таблица 1

Величины  $M_n$  для вычисления термодинамических функции по методу Темкина и Шварцмана

T, К	$M_0$	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^5$
300	0,0000	0,0000	0,0000
320	0,0024	0,0007	0,0025
340	0,0082	0,0026	0,0086
360	0,0167	0,0053	0,0165
380	0,0272	0,0088	0,0268
400	0,0392	0,0130	0,0365
500	0,1133	0,0407	0,0917
600	0,1962	0,0759	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,1854
800	0,3597	0,1574	0,2213

Значение стандартных энтальпий образования, стандартных энтропий индивидуальных веществ, а также коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c'$  взяты из [10-14] и сведены в табл. 2.

#### 4. Результаты расчетов и их обсуждение

Все стадии предложенной технологии селективного извлечения никеля из вторичного сырья (промышленных никельсодержащих отходов) кроме заключительной стадии восстановления  $Ni^{2+}$  до металла проводят в водных растворах. В этой связи их

максимальный температурный уровень не превышает 100-110 °С и для большинства стадий находится даже на более низком уровне в сравнении с указанным.

Компьютерный анализ термодинамических характеристик процесса позволил получить значения тепловых эффектов, изменения энтропии и энергии Гиббса для каждой из стадий.

При щелочной обработке промышленных никельсодержащих отходов нельзя обеспечить переработку всех видов таких отходов, т.к. в случаях, когда промтоход содержит никель в виде металлических частиц, которые необходимо извлечь, щелочной реагент не подойдет. Примерами таких промышленных отходов могут служить

Таблица 2

Некоторые термодинамические характеристики веществ, используемые в расчетах

№ п/п	Вещество	$H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ , кДж/(моль·К)	Коэффициенты для расчета теплоемкостей по уравнению $C_p = a + bT + c'T^2$ , Дж/(моль·К)		
				$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
1	2	3	4	5	6	7
1	Ni	0	0,0301	32,66	- 1,8	-5,589
2	Fe	0	0,02715	17,5	24,79	—
3	Cr	0	0,02377	19,804	12,85	- 0,26
4	Co	0	0,02845	19,85	16,75	—
5	Mn	0	0,03176	21,600	15,95	—
6	Ni(OH) <sub>2</sub>	- 543,849	0,08000	14,100	0,97	—
7	Fe(OH) <sub>2</sub>	- 562,000	0,08800	13,700	1,72	—
8	Fe(OH) <sub>3</sub>	- 827,000	0,10500	24,100	18,04	—
9	Co(OH) <sub>2</sub>	- 540,000	0,08400	26,500	15,30	—
10	Cr(OH) <sub>3</sub>	- 1014,00	0,08200	26,000	7,10	—
11	NaOH	- 425,880	0,56500	71,800	-110,90	235,93
12	NH <sub>4</sub> OH	- 361,513	0,16600	41,300	132,20	—
13	Mn(OH) <sub>2</sub>	- 700,500	0,09500	9,510	4,10	—
14	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 418,930	0,51100	28,130	190,20	—
15	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 456,000	0,5300	25,400	182,10	—
16	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	- 497,000	0,4900	24,000	177,20	—
17	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	- 450,000	0,4610	26,300	189,00	—
18	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 421,780	0,4740	27,500	179,80	—
19	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 575,000	0,5000	26,900	183,00	—
20	NaNO <sub>3</sub>	- 468,200	0,1164	25,707	226,04	—
21	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ](OH) <sub>2</sub>	- 969,000	0,6600	34,720	83,20	—
22	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	- 997,000	0,3700	41,150	90,10	—
23	HNO <sub>3</sub>	- 174,250	0,1560	46,230	26,60	—
24	N <sub>2</sub>	0	0,1915	27,880	4,27	—
25	CO <sub>2</sub>	- 393,777	0,2140	44,170	9,04	- 8,54
26	H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	- 285,830	0,0699	52,960	47,65	7,24
27	NO	90,3100	0,21100	29,430	3,85	- 0,58
28	NaCl	- 411,3900	0,0722	45,970	16,33	—
29	NH <sub>4</sub> Cl	- 314,4000	0,0959	38,890	160,35	—
30	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	- 133,5000	0,0240	13,510	49,30	—
31	O <sub>2</sub>	0	0,2050	29,980	4,2	- 1,70
32	NH <sub>3</sub> (г)	- 45,8040	0,192794	29,770	25,12	- 1,55

отработавшие свой срок никельсодержащие катализаторы, порошки абразивной обработки нержавеющей стали и пр. По этой причине считаем кислотное извлечение никеля из промышленных отходов более предпочтительным и универсальным, т.е. не зависящим от «происхождения» промышленного отхода и его физико-химического состава в целом. Кислотная обработка никельсодержащего вторичного сырья приводит к получению раствора сложного химического состава, а термодинамическая возможность соответствующих химических реакций, доказанная расчетным путем, для некоторых из реакции представлена на рис.1.

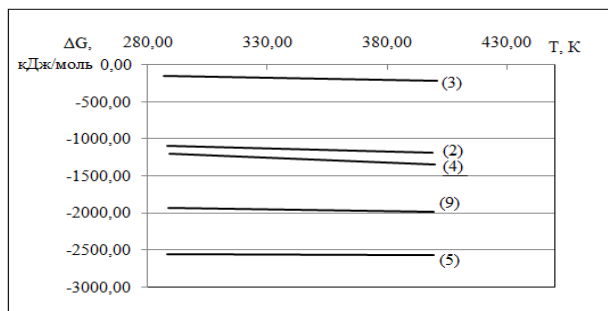


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G$  от температуры  $T$  для некоторых реакций азотнокислого воздействия на никельсодержащее вторичное сырье

Экспериментальные исследования процесса подтверждают протекание этих химических реакций.

Одной из важнейших целей исследований по извлечению никеля из вторичного промышленного сырья являлась разработка технологии селективного извлечения целевого продукта. Расчет термодинамических характеристик соответствующих стадий предложенного варианта дал результаты, представленные на рис.2

Предложенная авторами технология включает стадию восстановления гидроксида никеля до металла с помощью гексаметилентетрамина в низком вакууме (340 мм.рт.ст.) и температурном интервале 330-400 °С. Вакуум в реакторе обеспечивался лабораторным вакуумным насосом 2НВР-ОДД.

Расчет термодинамических характеристик данной стадии технологии показывает термодинамическую возможность такого варианта восстановления  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  до  $\text{Ni}^0$  (рис.3), а экспериментальные исследования подтвердили протекания химической реакции (17).

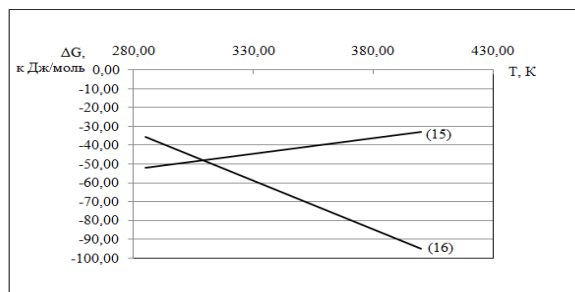


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G$  от температуры  $T$  для реакций селективного извлечения никеля из смеси гидроксидов (15) и разрушения полученной комплексной соли (16)

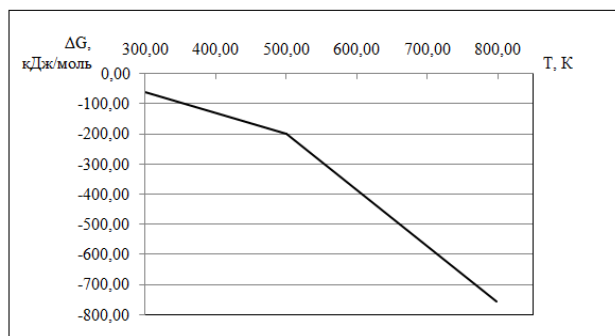


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G$  от температуры  $T$  для реакции восстановления гидроксида никеля гексаметилентетрамином (17)

## Выводы

1. Расчеты основных термодинамических характеристик химических реакций, возможных (это зависит от исходного химического состава вторичного промышленного сырья) при реализации предложенной технологии, проделанные по методу Темкина-Шварцмана, подтверждают их термодинамическую реальность.
2. Технологическая оригинальность стадии восстановления гидроксида никеля до металла дает возможность отказаться от таких дорогостоящих восстановителей как  $\text{H}_2$  или  $\text{CO}$ .
3. Наличие угловой точки (точка излома) на графике функции  $\Delta G=f(T)$  (рис.3) соответствует той температуре (при атмосферном давлении), при которой реакция восстановления  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  гексаметилентетрамином в результате возгонки последнего переходит из твердой фазы в газовую.

## Литература

1. [http://www.marketing.spb.ru/mr/industri/consumption\\_metal\\_02\\_7.htm](http://www.marketing.spb.ru/mr/industri/consumption_metal_02_7.htm).
2. М. Ситтиг. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов/ М. Ситтиг; [пер. с англ. к.х.н. С.А. Маслова]. – М.: Металлургия, 1985. – 408с.
3. Юрченко, Г.О. Вплив умов отримання нікол (II) гідроксиду з гексамінінікол (II) хлориду на його фізико-хімічні властивості [Текст] / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко: тези доповідей шостої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 12-15 березня 2012 р., Донецьк, 2012. – С. 230.
4. Юрченко, Г.О. Дослідження кінетики вилучення сполук ніколу (II) з вторинної сировини сульфатною кислотою [Текст] / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко: тези доповідей IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з хімії та хімічної технології, 4 -6 квітня 2012 р., Київ, 2012. – С. 330.



5. Юрченко, Г.О. Визначення кінетичних параметрів процесу осадження катіонів ніколу (II) з його амоніачного комплексу [Текст] / Г.О. Юрченко, А.М. Бутенко: тези доповідей XX Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (У чотирьох частинах, Ч. II), 15-17 травня 2012 р., Харків, НТУ «ХПІ». – 324 с.
6. Патент США 4138249 от 06.02.1979г.
7. Патент США 4173467 от 06.11.1979г.
8. Свойства элементов: справочник / [М.М. Антонова, И.Т. Брахнова, А.Л. Борисова и др.]. – М.: Металлургия, 1976. – 384с. (В двух частях, Ч.II).
9. Реми Г. Курс неорганической химии/ Реми Генрих; [пер. с нем. А.И Григорьевой и др.]. – М.:Мир, 1966.-836с. – В двух томах; т.II.
10. Рябин, В.А. Термодинамические свойства веществ. Справочник [Текст] / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л.: Химия,1977.-392с.
11. Кей, Дж. Таблицы физических и химических постоянных [Текст] / Дж. Кей., Т Лэби. – М.:Изд-во физико-хим. лит., 1962. – 248с.
12. Справочник химика: в 5т. / [ред. Зонис С.А., Симонов Г.А. ]. – М.: Изд. хим. лит., 1962 - .-Т. I.-1072с.
13. Свойства неорганических соединений. Справочник / [Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.]. – М.: Химия, 1983.-392с.
14. Химическая энциклопедии: В 5т. [Текст] / Редкол.: Кнузянц И.Л. (гл. ред.) и др.- М.: Сов. энцикл., 1988-1988г.г. – 3355 с. (в 5т.).

### **Abstract**

*The article concerns the thermodynamic aspects of the method of chemical recovery of nickel compounds (II) to metallic powder by hexamethylenetetramine. The main objective of the study is to calculate the thermodynamic properties of chemical reactions, which make up a new way of nickel extraction from secondary raw materials. The calculated thermodynamic characteristics allow us to offer the optimum technological conditions for chemical reactions that make up the selected method. For calculation of the thermodynamic characteristics, the method of Temkin-Schwartzman was chosen, and the data obtained can reveal necessary dependencies of Gibbs energy on temperature. This provides the realization of the process in production quantities. The method for calculating the thermodynamic parameters provides technologically weighty information that is important to select the best method for chemical production of metallic nickel powder, in order to use it in various industries. The results of the research can be used by experts, working in the area of inorganic synthesis, concerning the problems of obtaining of nonferrous metals from industrial waste. The article is a theoretical base that allows you to optimize the mentioned process, taking into account environmental safety of this technology.*

**Keywords:** recovery, nickel, urotropin