

Состояние окружающей среды, наряду с развитием социальной инфраструктуры, жилищными условиями, условиями труда являются основными составляющими понятия «условия жизни», и переоценить их влияние на интегральную характеристику качества жизни практически невозможно. Сохранение природы и улучшение состояния окружающей среды определяются в качестве приоритетных направлений деятельности государства и общества. Так в металлургической промышленности широко используются процессы обработки поверхностей изделий из металлов и их сплавов. К ним относятся обезжиривание, полирование, травление. В результате образуется большое количество отработанных растворов и промывных вод. Их состав разнообразен. После травления металлов кислотными растворами образуются растворы, содержащие кислоты, металлы и их соединения [1]. Зачастую эти сточные воды попадают в природные водоемы без предварительной обработки, оказывая губительное влияние на биоту и нанося большой ущерб окружающей среде, включая человека. Более того, в сбрасываемых сточных водах, как правило, смешанных, содержится большое количество ценных металлов в виде оксидов, гидроксидов, солей и других соединений. Их утилизация на очистных реагентных сооружениях предприятий с учетом современных требований не всегда представляется возможной и требует больших экономических затрат [2]. Наиболее эффективным подходом к решению данной проблемы является внедрение локальных малоотходных химических технологий, предусматривающих поэтапное извлечение ценных металлокомпонентов, их возврат в технологический цикл, вторичное использование очищенной промывной воды, а также получение товарных форм утилизируемых материалов [3-5]. Эффективное внедрение и дальнейшее использование таких технологий требуют знания о сложных химических равновесных процессах, механизмах их протекания и участвующих в них координационных соединениях, получения новых сведений о значениях констант равновесий. В работе была исследована растворимость гидроксокомплексов никеля (II). В качестве реактивов использовались растворимая соль никеля $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», гидроксид натрия «х.ч.», аммиак «ос.ч.», вода – бидистиллят. Равновесные системы готовили путём медленного (по каплям) введения растворов NaOH или аммиака, или их совместных комбинаций в исходный, предварительно разбавленный раствор соли никеля. Полученные смеси перемешивали и термостатировали в течение 4 часов в циркуляционном термостате U-15C для установления равновесия. Температура растворов поддерживалась с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Образовавшиеся в процессе установления равновесия осадки отделялись на центрифуге K23 (Janetszki) в течение 5 минут при частоте вращения 5000 об./сек., тщательно промывались бидистиллатом и высушивались до постоянства значения массы при комнатной температуре. Для полной коагуляции золя сильнощелочные и вязкие растворы дополнительно выдерживались не менее 1 суток при

комнатной температуре. Наличие золя в растворах определяли по проявлению эффекта Тиндаля. Концентрация никеля (II) в растворах и в осадках анализировалась методами рентгеновской флуоресценции, фотоколориметрии и комплексонометрии. Концентрация натрия в осадках определялась методом пламенной фотометрии. Содержание хлора в осадках регистрировали методом рентгеновской флуоресценции и масс-спектро스코пии. Термохимический анализ осадков осуществлялся посредством термоанализатора STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия), сопряженным с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos (Netzsch, Германия) Приволжского федерального университета кафедры физической химии. Измерения значений pH растворов при pH=0,14 проводили на приборе pH-410 с комбинированным электродом (ЭСК-10601/7). Для описания и моделирования равновесных систем Ni(II)-NaOH-H₂O, Ni(II)-NH₃-H₂O и Ni(II)-NaOH-NH₃-H₂O предполагалось использовать сведения о составе координационных соединений взятые из литературных источников, а также константы равновесий координационных соединений никеля. Несмотря на то, что гидроксо- и аммиакатные комплексы Ni(II) детально изучены еще во второй половине 20 столетия в таких работах как [7,8], информация по ряду констант равновесий, которые учитываются при составлении уравнений материального баланса, отсутствует. В этой связи, в настоящей работе были исследованы вышеуказанные равновесия методом остаточных концентраций [85] для последующего расчета констант равновесий гидроксо- и аммиакатных комплексов никеля. На рис.1 представлены кривые остаточных концентраций и растворимости гидроксо- и аммиакатных комплексов Ni(II) в системах Ni(II)-NaOH-H₂O, Ni(II)-NH₃-H₂O и Ni(II)-NaOH-NH₃-H₂O в широкой области pH. Рис. 1 - Кривые остаточных концентраций и растворимости гидроксо- и аммиакатных комплексов Ni(II) в системах Ni(II)-NaOH-H₂O, Ni(II)-NH₃-H₂O и Ni(II)-NaOH-NH₃-H₂O в широкой области pH В интервале pH=5.00÷8.00 доминирующей полимерной формой в растворе является [Ni₂(OH)₂•nH₂O]⁺. Полученные результаты термогравиметрического анализа осадков (рис.2) позволяют судить о том, что выделяющийся в области pH=7.76 осадок гидроксида никеля(II) по составу соответствует формуле Ni(OH)₂•1.5H₂O, а предшествующие ему в растворе формы соединений [Ni₂(OH)₂•2H₂O]⁺ и Ni(OH)₂•H₂O. В температурном интервале от 31.3 до 211.0°C потеря массы H₂O составляет 10.38%, а при температурах от 211.0 до 1000.0°C – 16.45% и 3.65%. Форма пиков ДСК в температурном диапазоне от 31.3 до 153.6°C свидетельствует о наличии в осадке гигроскопичной воды – 0.5H₂O; в диапазоне до 300.1°C – одной кристаллогидратной молекуле воды. Потеря массы до 1000°C соответствует удалению гидроксида иона в виде H₂O. Рис. 2 – Дериватограмма осадка Ni(II), выделенного при pH=7.76 Для Ni(OH)₂ величина pH начала осаждения (~7.5) возрастает с уменьшением концентрации раствора соли металла [8], при этом выпадает Ni(OH)₂ без примеси основных солей. Это

утверждение подтверждается и результатами анализа состава осадков. Осадок, выделенный при $pH=8.13$ по своему химическому составу идентичен осадку $Ni(OH)_2 \cdot 1.5H_2O$, полученному при $pH=7.76$. В крайне щелочной области наблюдается незначительное растворение $Ni(OH)_2$ с

образованием гидроксокомплексов базисного ряда $[Ni(OH)_3]^-$ и $[Ni(OH)_4]^{2-}$. Так осадки, выделенные при $pH=11.65$ и 13.70 , в своих сферах имеют по две с половиной молекулы воды – $2.5 H_2O$. Показано [8], что недостаток и избыток осадителя (по 14.4% против стехиометрического количества) влияют на растворимость в аммиаке гидроокиси никеля, полученной из 1н. $NiSO_4$ и $NaOH$.

Растворимость падает в ряду недостаток $\rightarrow$ норма $\rightarrow$ избыток NH_4OH и закономерно растет во всех случаях с повышением концентрации аммиака (применяли 0.6-3н. растворы). Нами было установлено, что при исходной концентрации $Ni(II)$ в растворе 0.01М и 0.005М аммиака в области pH от 7 до 8 доминирующими формами в растворе являются $Ni(NH_3)OH^+$ и $Ni(OH)^+$.

Последующее увеличение концентрации аммиака в равновесном растворе приводит к полному растворению $Ni(OH)_2$ и образованию аммиакатных комплексов $Ni(II)$. С учетом вышеизложенного, на основе уравнений материального баланса, представленных в настоящей работе равновесий, была создана симуляционная модель и оценены условные показатели качества растворов, к которым можно отнести химический состав координационных соединений и их константы равновесий. Фрагмент симуляционной модели с доминирующими в растворе координационными соединениями никеля представлен на рис.3. Результаты расчетов констант равновесий приведены табл. 1.

Рис. 3 – Фрагмент симуляционной модели с доминирующими в растворе координационными соединениями никеля
Таблица 1 – Координационные соединения и соответствующие им константы в системах $Ni(II)-NaOH-H_2O$, $Ni(II)-NaOH-NH_3-H_2O$ и $Ni(II)-NH_3-H_2O$

Соединения	Обозначение	Константы
Выражение константы lgK	Ni_2L	$KPB0XB1$
$[Ni_2L]/([NiL] \times [Ni])$	0.6	$KPB0XB1S$
$[Ni_2LAn_2] \times [An]$	-9.6	NiL
$K1$	$[NiL]/([Ni] \times [L])$	4.14
Ni_2L_2	$KP2B0XB1$	$[Ni_2L_2]/([Ni_2L] \times [L])$
0.5	$KP2B0XB1S$	$[Ni_2L_2An] \times [An]$
-7.5	Ni_2L_3	$KPB1X3B2$
$[Ni_2L_3]/([Ni_2L_2] \times [L])$	6.1	$KPB1XB1S$
$[Ni_2L_3] \times [An]$	-8	NiL_2
$K2$	$[NiL_2]/([NiL] \times [L])$	5.3
$K2S$	$[NiL_2]$	-6.0
KS	$[Ni] \times [L]^2$	-14.8
NiL_3	$K3$	$[NiL_3]/([NiL_2] \times [L])$
3.1	NiL_4	$K4$
$[NiL_4]/([NiL_3] \times [L])$	2.9	NiT_3
$KTb0X3T$	$[NiT_3]/([NiT_2] \times [T])$	6.5
NiT_4	$KTb0X4T$	$[NiT_4]/([NiT_3] \times [T])$
7.8	NiL_2T_2	$KTb2X2T$
$[NiL_2T_2]/([NiL_2T] \times [T])$	-6	NiL_2T_4
$KTb2X4T$	$[NiL_2T_4]/([NiL_2T_3] \times [T])$	-3
NiL_2T	$KTb3XT$	$[NiL_2T]/([NiL_2] \times [T])$
6.9	NiL_4T	$KTb4XT$
$[NiL_4T]/([NiL_4] \times [T])$	5.8	NiL_5T
$KTb5XT$	$[NiL_5T]/([NiL_5] \times [T])$	4.5