

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 542.973:547.12:539.217.1

**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ(II)
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

© 2019 г. Г. Н. Дударева^{1, *}, Н. В. Иринчинова¹, В. И. Дударев¹, Г. А. Петухова^{2, **}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение ВПО Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gndudareva@mail.ru

**e-mail: petukhova@phycha.ac.ru

Поступила в редакцию 15.11.2018 г.

После доработки 12.04.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Представлены результаты изучения сорбции ионов никеля(II) из водных растворов мелкопористым углеродным адсорбентом и его модифицированными аналогами. В качестве модифицирующих агентов использованы селективные органические реагенты на никель(II). Получены изотермы адсорбции при различных температурных режимах. Рассчитаны термодинамические параметры адсорбции. Установлено возрастание величин предельной сорбционной емкости и констант сорбционного равновесия модифицированных образцов по сравнению с исходным.

Ключевые слова: углеродные адсорбенты, модифицирование, адсорбция, ионы никеля(II), водные растворы

DOI: 10.1134/S0044185619050073

ВВЕДЕНИЕ

В результате деятельности крупных промышленных предприятий возникает серьезная проблема разрушающего воздействия на природу, связанная с технически разрешенными, но реально завышенными нормативами выбросов, опасных для окружающей среды [1]. В связи с этим чрезвычайно остро встает вопрос очистки производственных и сточных вод, в частности, от ионов тяжелых металлов. Одним из таких металлов является никель, использование которого как защитного и декоративного покрытия металлов во многих странах уже законодательно запрещено [2]. Никель является причиной возникновения у человека респираторных заболеваний, сердечно-сосудистой системы, аллергии. Повышенные концентрации никеля, являющегося катализатором биохимических процессов, ведут к нарушению жизненно важных процессов [3]. Однако запрещать производство никеля нецелесообразно, так как он является стратегическим сырьем для получения целого ряда сплавов типа мельхиора, нейзильбера и др., является ценнейшей добавкой для производства стали. Он продолжает использоваться в нашей стране для получения индивидуальных и комбинированных гальванических

покрытий химическим и электрохимическим способами [4–7].

Одним из путей минимизации никелевой проблемы является применение сорбционного способа очистки, являющегося удобным и эффективным процессом при использовании углеродных адсорбентов [8]. Углеродные адсорбенты (УС) способны выдерживать действие агрессивных сред, высоких температур, механическое воздействие. При достаточно высокой селективности и емкости адсорбенты можно регенерировать химическими и термохимическими процессами и многократно использовать. Кроме того, эти процессы не вносят вторичных загрязнений, экономичны, легко поддаются контролю и автоматизации [9]. Сорбционным способом возможно концентрирование никеля из большого объема производственных стоков в концентрат, пригодный для прямого повторного использования [10]. Несмотря на многочисленные исследования по извлечению никеля из различных производственных растворов и сред необходимость и актуальность применения углеродных адсорбентов, разработки эффективных способов извлечения и концентрирования никеля сохраняется [1]. Вопросы, связанные с извлечением металла из про-

Таблица 1. Физико-химические свойства углеродных адсорбентов

Параметр	Углеродный адсорбент		
	исходный	модиф. ДМГ	модиф. АГ
Удельная поверхность, ГОСТ 23401-78, м ² /г	550	500	520
Механическая прочность, ГОСТ 16188-70, %	82	85	83
Суммарный объем пор, ГОСТ 17219-71, см ³ /г	0.61	0.55	0.53
Сорбционная активность по иоду, ГОСТ 17823.2-72, %	84	77	78
Статическая ионообменная емкость, ГОСТ 20255.1-84, мг-экв/г:			
$q_{н+}$	0.92	1.84	1.62
$q_{он-}$	7.52	9.46	8.89
Насыпная плотность, ГОСТ 16190-70, г/дм ³	550	560	560

мышленных растворов путем сорбции на углеродных адсорбентах, остаются актуальными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение сорбции никеля из растворов проводили в статических и динамических условиях. Сорбционную способность оценивали по изотермам сорбции при температурах 298, 318 и 338 К для пяти различных навесок сорбентов. Статическую сорбционную емкость вычисляли по формуле: $A = (C_0 - C) \cdot V/m$, где C_0 , C – исходная и конечная равновесная концентрации металла в растворе, мг/дм³; V – объем раствора, дм³; m – навеска сорбента, г; A – емкость сорбента, мг/г. Объем раствора составлял 0.1 дм³.

Определение количества сорбированного никеля проводили параллельно методом мокрого кислотного разложения навески сорбента. Среднее содержание никеля в 1 г сорбента при количестве опытов $n = 4$ было равно 32.21 мг.

В работе использовали углеродный адсорбент (УС), разработанный в ИРНТУ [11]. Он представляет собой черные гранулы неправильной

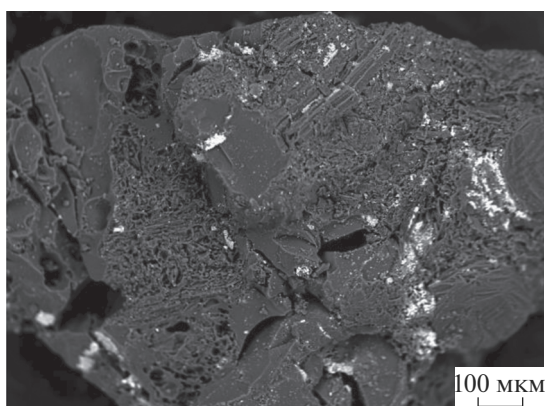


Рис. 1. Электронное изображение гранулы адсорбента.

формы со средним размером частиц от 0.5 до 2 мм. Характеристические параметры адсорбента отражены в табл. 1. Одним из значимых качеств углеродного адсорбента является его способность извлекать ионы никеля(II) в нейтральной и слабощелочной средах.

Для изучения поверхности углеродного адсорбента проведено его исследование методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) на микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd., Япония). На рис. 1 приведено изображение гранулы адсорбента в обратно рассеянных электронах при увеличении в 100 раз, которое отражает неоднородно пористый характер его поверхности.

Известно, что никель способен связывается в координационные соединения, имеющие в своем составе атомы кислорода и азота [12]. Для улучшения сорбционных характеристик УС подвергали модифицированию органическими реагентами.

Модифицирование адсорбента диметилглиоксимом (ДМГ) [13] и ацетгидразином (АГ) [14] проводили из 10%-ного раствора NaOH и 96%-ного этилового спирта. При модифицировании использовали стандартный прием пропитки и последующей сушки образцов до постоянного веса. При модифицировании ДМГ и АГ его удельная поверхность уменьшается до 520–500 м²/г, но при этом возрастает механическая прочность. Наилучшей статической ионообменной емкостью ($q_{н+} = 1.84$ мг-экв/г, $q_{он-} = 9.46$ мг-экв/г) характеризуется модифицированный ДМГ образец адсорбента.

С целью обнаружения различий между исходными образцами сорбента и его модифицированными аналогами были исследованы их образцы на рентгеновском дифрактометре “Shimadzu XRD-7000”. Для проведения исследований образцы истирались в порошок в агатовой ступке до пылеобразного состояния. Съемка проводилась с

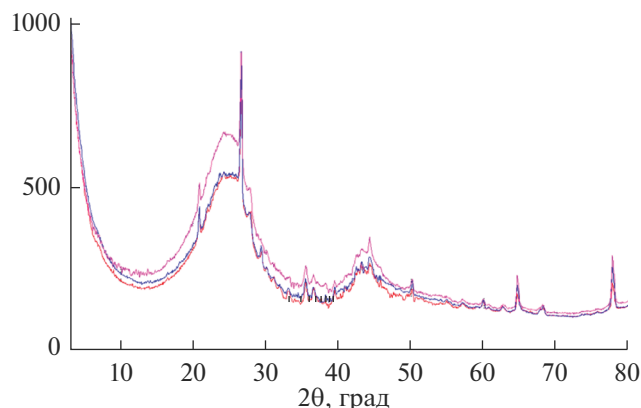


Рис. 2. Дифрактограмма исходного и модифицированного образцов углеродного адсорбента.

медным излучением (трубка с медным анодом) в диапазоне углов 2θ от 3° до 80° с шагом сканирования 0.05 и экспозицией 60 с на шаг (1 образец – 26 ч) (рис. 2). Исходный адсорбент, полученный из природного угля, является аморфным. Его спектр имеет широкий пик, свидетельствующий об отсутствии кристаллической структуры дальнего порядка. Он содержит примесь кварца (рис. 2).

Результаты эксперимента можно представить следующими выводами: между исходными и модифицированными образцами внутри линий “УС–УС модифицированный–УС модифицированный после сорбции никеля” значимых структурных различий не обнаружено, т.е. внутри линий они идентичны. Модифицирование образцов не приводит к структурным изменениям.

Поглотительная способность адсорбентов обусловлена наличием пор различного размера.

Поровые характеристики УС изучали двумя методами. Объем пор, средний радиус пор, распределение пор по размерам определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (рис. 3а). Для сравнения приведен график (рис. 3б), отражающий распределение пор в мезопористом адсорбенте.

Параметры микропор и наличие мезопор изучали также методом равновесного насыщения образцов парами бензола. Результаты определения объема адсорбционного пространства по равновесному насыщению материала сорбента парами бензола приведены в табл. 2 и 3.

Результаты изучения пористости двумя методами подтверждают, что у исходного адсорбента из $0.26 \text{ см}^3/\text{г}$ – доля мезопор составляет лишь $0.07 \text{ см}^3/\text{г}$, поэтому его следует отнести к преимущественно микропористым адсорбентам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость сорбции никеля от кислотности растворов изучали в диапазоне pH 3–12. Полученная зависимость $A = f(\text{pH})$ носит ступенчатый характер. В кислой среде никель практически не сорбируется. В нейтральной среде сорбируется незначительно. При $\text{pH} > 9.5$ происходит резкое увеличение сорбции металла, что может быть связано с изменением свойств поверхности сорбентов, а также с изменением состояния адсорбата в растворе.

Кинетику сорбции никеля(II) УС изучали методом переменных навесок и ограниченного объема раствора. Из рис. 4 следует, что время установления равновесия составляет от 1 до 2 ч в зависимости от массы навесок сорбентов. Видно, что

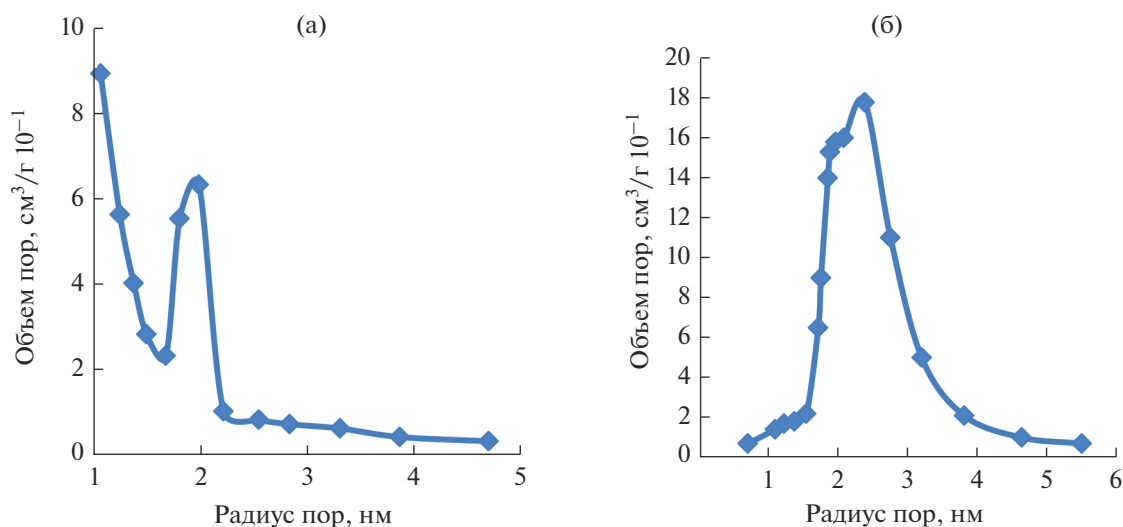


Рис. 3. Определение объема пор, среднего радиуса пор методом низкотемпературной сорбции азота: (а) исходный адсорбент, (б) мезопористый адсорбент.

Таблица 2. Параметры пористой структуры образцов адсорбента

Образец	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	V_{me} , см ³ /г	V_S , см ³ /г	S_{me} , м ² /г
УС	0.19	15.25	0.66	0.07	0.26	70
УС модиф.	0.17	18.03	0.55	0.06	0.23	50
УС модиф. + Ni	0.17	17.40	0.57	0.10	0.27	60

Таблица 3. Параметры микропор по уравнению Дубинина–Стекли

Образец	Параметры микропор, определенные по уравнению Дубинина–Стекли			
	W_0^0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	δ , нм
УС исх.	0.17	16.36	0.61	0.0697
УС модиф.	0.17	17.06	0.59	0.1309
УС модиф. + Ni	0.18	16.15	0.62	0.1345

W_0 , см³/г – предельный объем адсорбционного пространства; E_0 , кДж/моль – характеристическая энергия адсорбции пара (обычно бензола); x_0 , нм – полуширина микропор; V_{me} , см³/г – объем мезопор; V_S , см³/г – суммарный объем пор (микро-, мезо-, макро-); S_{me} , м²/г – площадь поверхности микропор; W_0^0 , см³/г – общий объем микропор (микропор и супермикропор); X_0 , нм – полуширина микропор для максимума кривой распределения; δ , нм – дисперсия, характеризующая интервал распределения пор.

Таблица 4. Кинетические характеристики сорбции никеля исходным и модифицированными сорбентами

Параметр/температура		Исходный адсорбент	Адсорбент модифицированный ДМГ	Адсорбент модифицированный АГ
K_1	298 К	0.204	0.243	0.307
K_2	318 К	0.229	0.273	0.411
K_3	338 К	0.287	0.352	0.471
E_a , кДж/моль		7.10	6.78	6.25

сорбционная емкость модифицированных сорбентов больше, чем у исходных сорбентов.

Константы скорости рассчитывали из графических зависимостей $\lg(C_0/C_p) = f(t)$ по углу наклона $\text{tg}\alpha$ при различных температурах.

Энергию активации рассчитывали по классической формуле:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1},$$

где k_1 и k_2 – константы скорости при температурах T_1 и T_2 соответственно; R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж моль⁻¹ К⁻¹. Значения констант скорости сорбции возрастают при повышении температуры процесса сорбции (табл. 4).

Изотермы сорбции ионов никеля(II) исходным адсорбентом и модифицированными образцами при температурах 298, 318, 338 К приведены на рис. 5. Полученные изотермы по характеру зависимости можно отнести к изотермам мономо-

лекулярной сорбции. Высокая сорбционная емкость углеродных адсорбентов объясняется существованием на поверхности пор активных центров, усиливающих катионообменные свойства сорбента. Изотермы имеют форму изотермы Лэнгмюра [15], относятся к I типу по классификации Брунауэра, характеризуются монотонным приближением адсорбции к некоторому предельному значению, соответствующему заполненному монослою. Такая форма кривых часто является следствием неоднородности поверхности и различные адсорбаты (возможно, комплексы между адсорбатом и адсорбентом) могут претерпевать фазовые переходы, которые, однако, четко проявляются лишь на очень однородных поверхностях. Высокая сорбционная емкость углеродных сорбентов объясняется существованием на поверхности пор активных центров, усиливающих катионообменные свойства сорбента. Сорбционная емкость модифицированных адсорбентов возрастает, вероятно, вследствие увеличения числа функциональных активных групп (ФАГ) на

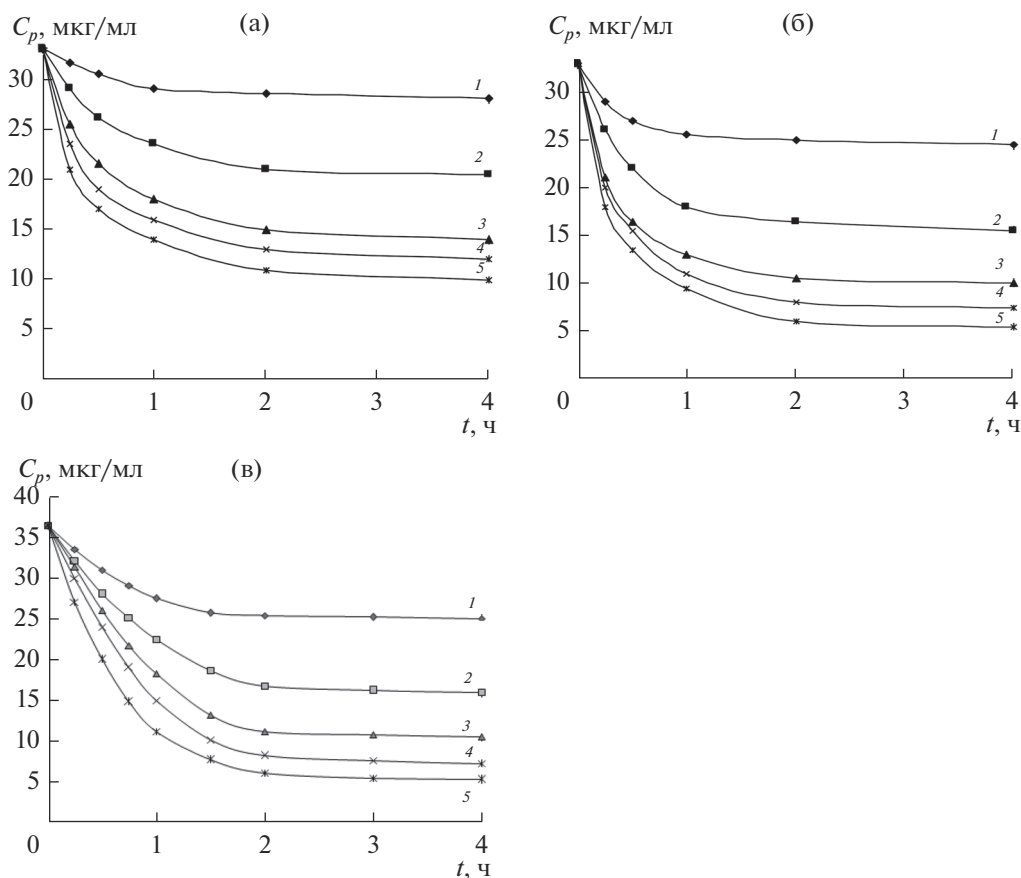


Рис. 4. Кинетические зависимости сорбции ионов никеля(II) при 298 К: (а) исходный адсорбент; (б) модифицированный ДМГ; (в) модифицированный АГ; C_p – равновесная концентрация никеля(II) в растворе, мг/дм³; t – время сорбции, ч.

поверхности углеродных адсорбентов и за счет молекул модификаторов, закрепившихся в порах адсорбентов.

Ранее проведенными исследованиями установлена преобладающая в используемых условиях ионная форма $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ [5]. С учетом состава растворов, значения pH и сольватации ионов растворителем форму нахождения никеля в растворе можно предположить как $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^+$. Вероятно, сорбционное поглощение ионов никеля из раствора идет по ионообменному типу с обменом ионов никеля из раствора на протоны в твердой фазе сорбента, о чем свидетельствует понижение равновесного значения pH в процессе сорбции.

Максимальную величину предельной адсорбционной емкости монослоя рассчитывали по уравнению Ленгмюра в преобразованном виде: $\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K_p C}$, которое позволяет графическим способом найти постоянные A_∞ и K_p (рис. 6). Результаты расчетов свидетельствуют о том, что с ростом температуры предельная величина ад-

сорбции и константа сорбционного равновесия увеличиваются. У модифицированных сорбентов предельная величина адсорбции больше, чем у исходных сорбентов. Максимальная предельная величина адсорбции достигает в случае модифицированного сорбента АД.

Энергию Гиббса процесса адсорбции рассчитывали по фундаментальному уравнению:

$$\Delta G = -RT \lg K_p,$$

где ΔG – энергия Гиббса, кДж/моль; R – молярная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/моль К; T – температура реакции, К; K_p – константа равновесия (табл. 6). Из табл. 6 видно, что с увеличением температуры энергия Гиббса уменьшается.

Энергия Гиббса является индикатором самопроизвольного протекания адсорбции. Полученные результаты показывают, что во всех изучаемых процессах происходит активизация адсорбции с повышением температуры. В случае исходного УС наблюдается некоторое уменьшение энергии Гиббса в результате модифицирования. Все это свидетельствует об активной роли

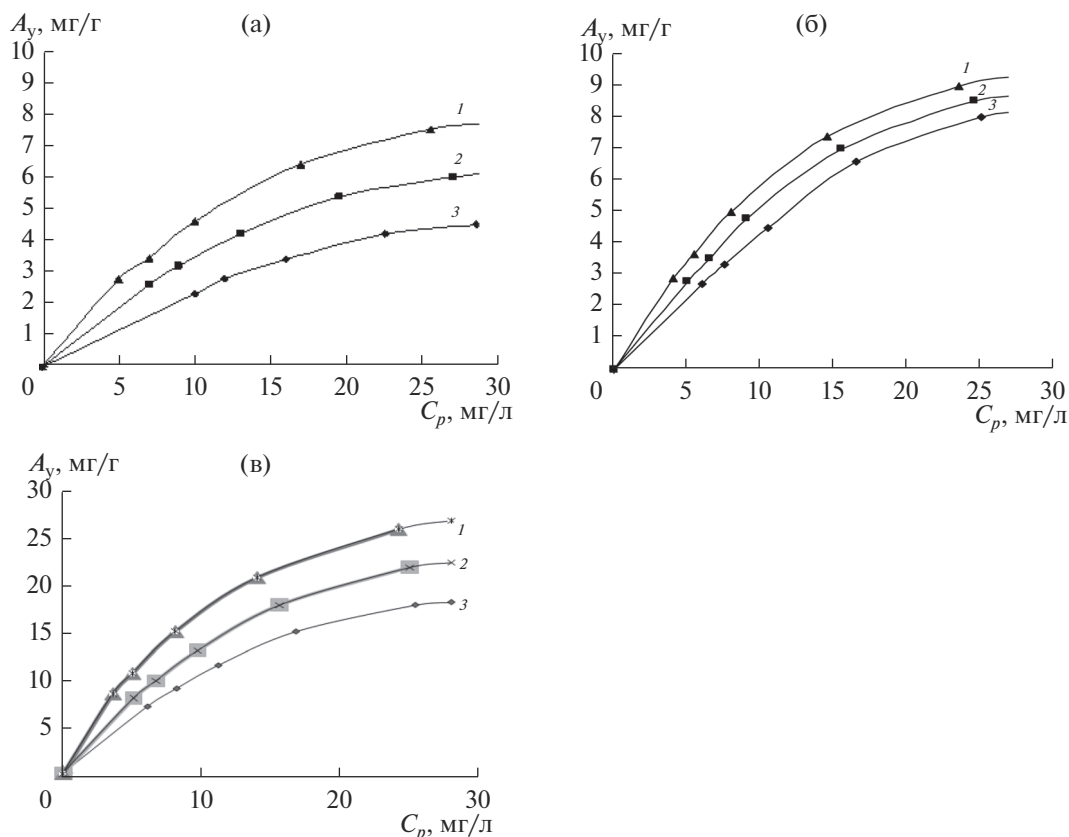


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов никеля(II): (а) исходный адсорбент; (б) адсорбент модифицированный ДМГ; (в) адсорбент модифицированный АГ; 1 – 338 К, 2 – 318 К, 3 – 298 К; C_p – равновесная концентрация никеля(II) в растворе, мг/дм³; A_y – концентрация ионов никеля(II) на сорбенте, мг/г.

модификаторов – диметилглиоксима и ацетгидразидина в процессах адсорбции ионов никеля.

Производные от изотермы сорбции $\ln C = f(1/T)$, отражающие взаимосвязь равновесных температур и концентрации при постоянной емкости сорбента, использовали для расчета изостерических теплот сорбции в соответствии с уравнением Клаузиуса–Клапейрона:

$$\left(\frac{\partial \ln C}{\partial (1/T)}\right)_{A=\text{const}} = -\frac{Q}{R},$$

где C – равновесная концентрация металлов в растворе, мг/л; A – емкость сорбента, мг/г; Q – изостерическая дифференциальная теплота ад-

сорбции, кДж/моль; R – газовая постоянная, Дж/моль К.

Откуда:

$$Q = -R \left(\frac{\partial \ln C}{\partial (1/T)}\right)_{A=\text{const}}.$$

Для большинства адсорбентов теплота сорбции по всей поверхности изменяется. Молекулы адсорбируются в первую очередь на самых активных местах поверхности, теплота сорбции при этом имеет наибольшее значение. По мере заполнения самых активных точек в процесс вступают менее активные и теплота сорбции постепенно падает. По углам наклона изостер рассчитали

Таблица 5. Константы адсорбции

Константы	Исходный УС			УС, модиф. ДМГ			УС, модиф. АГ		
	298 К	318 К	338 К	298 К	318 К	338 К	298 К	318 К	338 К
$A_\infty \cdot 10^{-4}$, моль/г	1.01	1.53	1.66	2.87	3.10	4.38	4.61	5.62	6.40
K_p	394	416	524	1132	2310	3040	2418	2795	3380

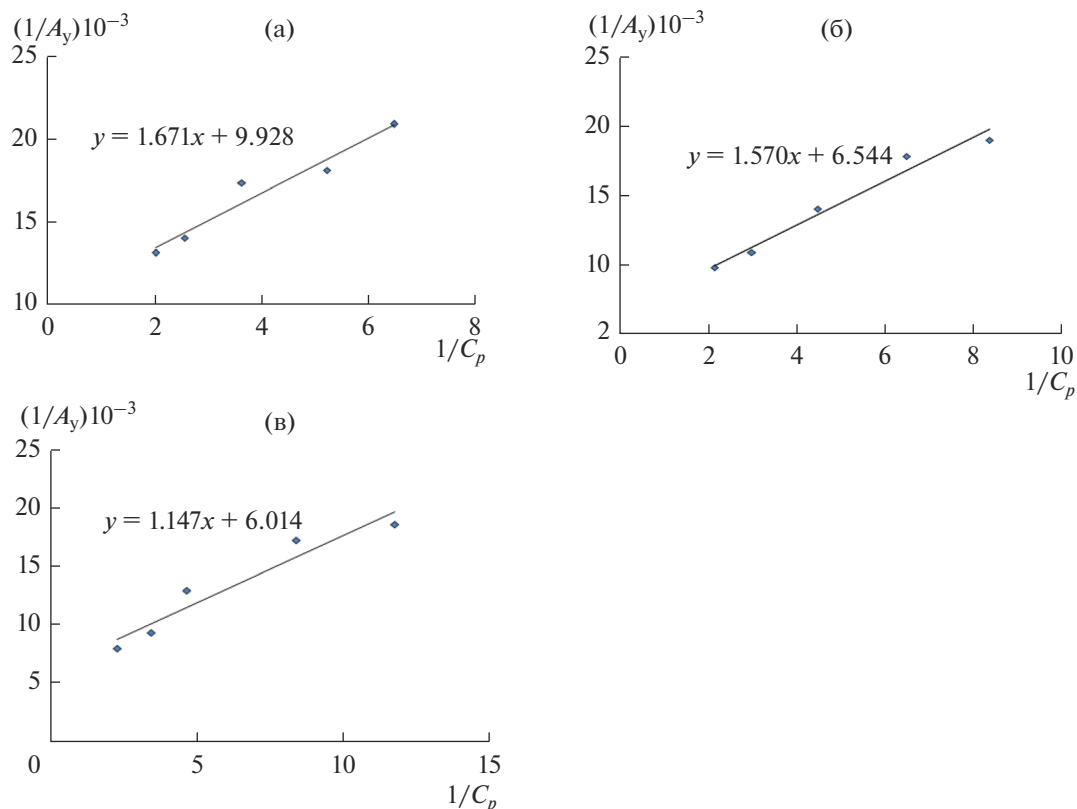


Рис. 6. Зависимости адсорбции никеля(II) исходными образцами АД (а, б, в) в координатах Ленгмюра при (а) 298 К, (б) 318 К, (в) 338 К.

дифференциальные теплоты сорбции никеля(II) (табл. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс сорбции является многофакторным и зависит от ряда исходных установочных параметров. Количественные характеристики, полученные в процессе изучения сорбции показывают, что модифицированные сорбенты обладают большей сорбционной активностью по сравне-

нию с исходными адсорбентами. Молекулы модификаторов облегчают процесс закрепления ионов никеля на поверхности сорбентов, подобно процессу катализа обеспечивая понижение энергетического барьера в процессе сорбции.

Анализ термодинамических характеристик сорбции показывает, что константа скорости у модифицированных углеродных адсорбентов больше константы скорости исходного адсорбента. Максимальная энергия Гиббса ΔG при 298 К составляет -19.3 кДж/моль. Теплота сорбции Q

Таблица 6. Энергия Гиббса сорбционного процесса

Константы	Исходный УС			УС, модиф. ДМГ			УС, модиф. АГ		
	298 К	318 К	338 К	298 К	318 К	338 К	298 К	318 К	338 К
K_p	394	416	524	1132	2310	3040	2418	2795	3380
ΔG , кДж/моль	-20.51	-22.04	-24.07	-17.42	-20.48	-22.54	-19.30	-20.98	-22.81

Таблица 7. Теплоты сорбции

Константы	Исходный АД	АД, модиф. ДМГ	АД, модиф. АГ
$\text{tg } \alpha$	1.14	1.22	1.56
Q , кДж/моль	-8.96	-9.23	-14.97

достигает максимального значения также в случае модифицированного АД. Предельная сорбция A_{∞} увеличивается с повышением константы равновесия K_p . Большие значения предельной статической адсорбционной емкости у модифицированных образцов АД указывает на активное участие модификаторов в сорбции ионов никеля(II). Этот факт отражается и на значениях свободной энергии Гиббса, имеющей меньшие значения у модифицированных образцов адсорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Healy J.P., Pletcher D.* // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 338. P. 155.
2. *Bolduan K.U.* // Galvanotechnik. 2008. V. 99. № 6. P. 1539–1541.
3. *Сидоренко Г.И., Ицкова А.И.* // Никель: гигиенические аспекты охраны окружающей среды. М.: Медицина, 1980. 176 с.
4. *Xiuulian R., Qiifeng W., Zhe L., Jun L.* // Trans. Non-ferrous. Met. Soc. China. 2012. V. 22. P. 467.
5. *Coman V., Robotin B., Ilea P.* // Res. Conserv. Recycling. 2013. V. 73. P. 229.
6. *Ma C., Wang S.C., Walsh F.C.* // Trans. Inst. Met. Finish. 2015. V. 93. P. 275.
7. *Pramod Kumar U., Joseph Kennady C., Zhou Q.* // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 283. P. 148.
8. *Дударева Г.Н.* // Сорбционное концентрирование и аналитическое определение никеля. Иркутск, 2015. 156 с.
9. *Леонов С.Б., Елишин В.В., Дударев В.И. и др.* // Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск. 2000. 268 с.
10. *Дударев В.И., Филатова Е.Г., Дударева Г.Н. и др.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. С. 16–23.
11. Патент № 2064335 РФ, МКИ С 01 В 31/08, В 01 J 20/20 Способ получения сорбента / С.Б. Леонов, В.В. Елишин, В.И. Дударев, В.А. Домрачева. № 5018171/26; Заявлено 23.12.91; Оpub. 27.07.96, Бюл. № 21.
12. *Donnet J.B., Guilpain G.* // Carbon 1989. V. 27. № 5. P. 749.
13. *Дударева Г.Н., Долгоров А.В., Кутаев Ю.П. и др.* // Журн. аналит. химии. 1984. № 7. С. 1285–1291.
14. *Dudareva G.N., Petukhova G.A., Nguen A.T.N., Syrykh Yu.S.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2013. V. 49. № 4. P. 413–420.
15. *Adamson A.W., Gast A.P.* // Physical chemistry of surfaces. 6th ed. p. cm. "A Wiley-Interscience Publication." 1997. 784 p.
16. *Morris D.E., Reed G.L., Short E.L., Slater D.N., Waters D.N.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. V. 27. P. 377.