

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 628.1

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕЖЕОСАЖДЕННОГО ГИДРОКСИДА  
ЖЕЛЕЗА(III) В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ.  
ЧАСТЬ 1. МЕХАНИЗМ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
СОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА**

© 2022 г. О. Д. Линников<sup>1</sup>, \*, И. В. Родина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН),  
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: linnikov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 02.12.2021 г.

Принята к публикации 16.12.2021 г.

В работе показано, что использование в качестве сорбента гидроксида железа(III), полученного осаждением из раствора хлорида железа(III), позволяет очищать загрязненные растворы от присутствующих в них токсичных ионов никеля. Исследование было выполнено при комнатной температуре на модельном растворе сульфата натрия (400 мг/л), имитирующем загрязненные природные и сточные воды. Показано, что удаление ионов никеля из модельного раствора осадком гидроксида железа(III) при pH 7 и 8 с удовлетворительной точностью описывается классическими изотермами адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича. Низкие значения свободной энергии адсорбции, не превышающие 8 кДж/моль, свидетельствуют о физической природе адсорбции и исключают ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III). Наиболее полное удаление ионов никеля из раствора происходит при сорбции гидроксидом железа(III) при pH 8. Сорбционная емкость гидроксида железа(III) по ионам никеля как при pH 7, так и при pH 8 почти на порядок превосходит аналогичную величину для многих минеральных, углеродных и угольных сорбентов. При проведении процесса сорбции при pH 7 адсорбционная емкость осадков гидроксида железа(III) падает с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в растворе, а при сорбции при pH 8 напротив остается постоянной и не зависит от начальной концентрации ионов железа(III) в растворе. Полученные данные позволяют подобрать концентрацию осадка гидроксида железа(III), необходимую для достижения заданной глубины очистки загрязненных растворов от ионов никеля.

*Ключевые слова:* гидроксид железа(III), хлорид железа(III), никель, адсорбция, уравнение Ленгмюра

**DOI:** 10.31857/S0044185622060109

## ВВЕДЕНИЕ

В условиях роста техногенного загрязнения окружающей среды задача очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов и других нежелательных примесей приобретает все большую значимость. Особенно это касается сточных вод промышленных предприятий, которые после предварительной очистки от имеющихся загрязнений чаще всего сбрасываются в ближайшие природные водоемы. Обычно для очистки таких растворов используется традиционная обработка их известковым молоком, в результате которой pH сточных вод повышается до значений выше 8, и большинство катионов тяжелых металлов выпадает в осадок в виде гидроксидов. Однако этот метод не всегда позволяет достичь требуемой глубины очистки стоков по некото-

рым тяжелым металлам [1]. Одним из таких металлов является никель.

Очистка загрязненных вод от катионов двухвалентного никеля имеет большое значение для окружающей среды и здоровья человека, так как ионы никеля могут быть причиной возникновения онкологических заболеваний и вызывать, в частности, рак легких и бронхов. Отравление солями никеля приводит к специфическим нарушениям в легких, кашлю и одышке [2, 3]. Кроме того, ионы никеля способны накапливаться в организме человека. Поэтому согласно российским нормативам для ионов двухвалентного никеля установлены очень низкие ПДК в питьевой воде (0.1 мг/л), а также в водах, сбрасываемых в водоемы рыбохозяйственного значения (0.01 мг/л). Достичь этих значений при обработке сточных вод известковым молоком невозможно. Реальная

остаточная концентрация ионов никеля в растворах при использовании данного метода очистки сточных вод обычно составляет 0,25–0,75 мг/л [1], что превышает действующие нормативы в несколько раз. Одним из способов решения этой задачи является дополнительная очистка загрязненных вод сорбционным методом.

В настоящее время в качестве сорбентов используют различные минеральные, углеродные, угольные, оксидные и другие материалы и соединения. Многие из них выпускаются в промышленных масштабах. Тем не менее, поиск новых перспективных сорбентов продолжается.

Эффективность применения сорбентов во многом определяется их удельной поверхностью и сорбционной емкостью по удаляемому иону или соединению. Ясно, что чем выше эти величины, тем лучше сорбент будет удалять нежелательную примесь из очищаемого раствора. В данной работе в качестве сорбента для удаления ионов никеля из раствора исследован свежесаженный гидроксид железа(III), получаемый осаждением при pH 7 и 8 из раствора хлорида железа(III).

Согласно опубликованным данным, гидроксид железа(III) при своем осаждении образует крупный хлопьевидный осадок, состоящий из агрегированных более мелких аморфных частиц нанометрового размера [4, 5]. Поэтому этот осадок обладает высокой удельной поверхностью. Можно ожидать, что его сорбционная емкость по ионам никеля будет также достаточно велика.

Следует отметить, что имеющиеся в литературе экспериментальные данные по сорбции ионов тяжелых металлов гидроксидами очень противоречивы [4, 6–9]. В большинстве случаев в них отсутствуют какие-либо количественные характеристики этого процесса, пригодные для практического использования в промышленных технологиях очистки загрязненных вод. Кроме того, нет единого мнения по составу и структуре гидроксида железа(III) [4, 5, 10–15]. Поэтому используемый в литературе термин “гидроксид железа(III)” является очень условным. Вместо него также употребляют другие термины: “гидратированный оксид железа(III)”, “оксигидрат железа(III)”, “ферригидрит”, “феррогель” и т.д. Целью данной работы является попытка частично заполнить эти имеющиеся пробелы. В частности, в данной работе мы попытались:

1) определить, способен ли гидроксид железа(III) сорбировать на своей поверхности ионы двухвалентного никеля, по какому механизму протекает сорбция, что это, физическая, ионообменная адсорбция или хемосорбция;

2) получить количественные зависимости удаления ионов никеля из очищаемого раствора, пригодные для практического использования в процессах очистки загрязненных вод;

3) выяснить структуру и состав образующегося осадка гидроксида железа(III).

Ввиду большого объема полученных экспериментальных данных, работа разбита на две части. В первой части приведены результаты исследований сорбции ионов никеля гидроксидом железа(III), а во второй – данные по структуре, составу и физико-химическим свойствам осадка гидроксида железа(III).

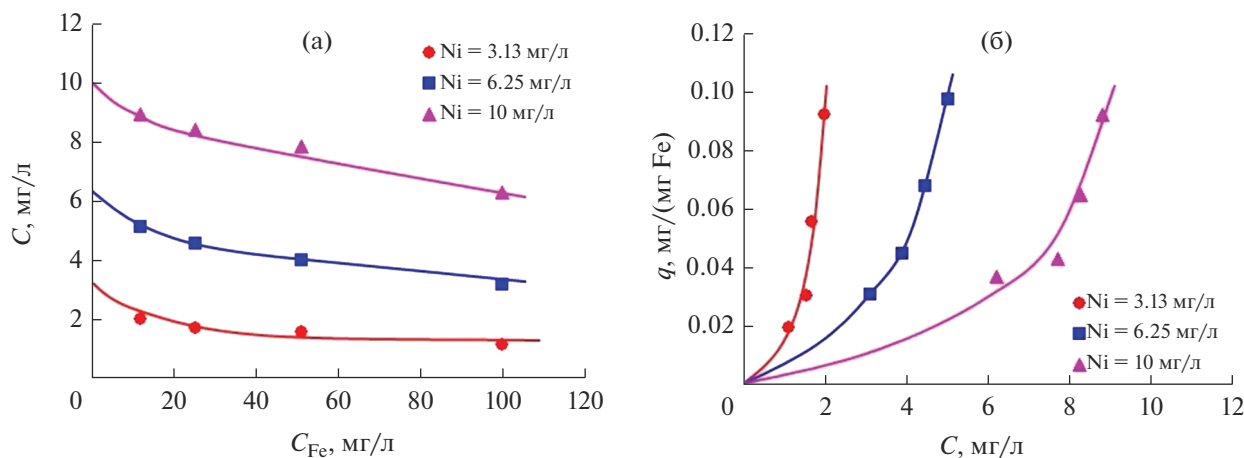
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в лабораторных условиях при комнатной температуре ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) на модельном растворе, содержащем 400 мг/л сульфата натрия. Этот раствор имитировал природные сульфатные шахтные воды и некоторые типы промышленных промывных сточных вод травления. Осадок гидроксида железа(III) получали осаждением при pH 7 или 8 прямо в модельном растворе. Модельный раствор готовили путем добавления в дистиллированную воду концентрированного раствора сульфата натрия (10 г/л).

Эксперимент проводили следующим образом. В заданный объем модельного раствора, при непрерывном его перемешивании магнитной мешалкой, добавляли расчетное количество концентрированного раствора  $\text{FeCl}_3$  (21,3 г/л). Затем для осаждения гидроксида железа(III) его подщелачивали раствором  $\text{NaOH}$  (5 г/л) до pH 7 или 8. После введения щелочи модельный раствор продолжали перемешивать еще в течение 60 мин. При этом его pH поддерживали на постоянном значении (7 или 8) раствором гидроксида натрия. Затем в модельный раствор с образовавшимся в нем осадком гидроксида железа(III) вводили заданный объем раствора сульфата никеля, снова корректировали pH раствора до требуемого значения (7 или 8), и продолжали перемешивать еще течение 60 мин. Предварительные опыты показали, что указанных промежутков времени (60 мин) было достаточно для осаждения и формирования в модельном растворе осадка гидроксида железа(III) и последующего достижения сорбционно-го равновесия между ним и ионами никеля.

После этого с помощью бумажного фильтра отделяли раствор от осадка гидроксида железа(III). В фильтрате определяли остаточное содержание ионов никеля. Было проведено несколько серий таких экспериментов с начальной концентрацией ионов железа(III) в модельном растворе 12,18, 25,58, 51,16 и 100 мг/л и концентрацией ионов никеля в нем 3,13, 6,25, 10 и 30 мг/л. Такой выбор диапазона концентраций ионов никеля был обусловлен необходимостью полного исключения возможности выпадения их в осадок в виде гидроксида при повышении pH модельного раствора до значений 7 и 8 [16, 17].

Величину pH во всех опытах контролировали с помощью pH-метра АНИОН 4100. При этом электроды pH-метра были постоянно погружены



**Рис. 1.** (а) Изменение концентрации ионов никеля в модельном растворе при его сорбции при pH 7 на образовавшемся в растворе при pH 7 осадке гидроксида железа(III); (б) изотермы сорбции ионов никеля на осадке гидроксида железа(III) при pH 7.  $C$  – концентрация ионов никеля в растворе;  $C_{Fe}$  – начальная концентрация ионов железа(III) в модельном растворе при осаждении гидроксида железа(III);  $q$  – величина сорбции ионов никеля на осадке гидроксида железа(III).

в модельный раствор в течение всего эксперимента.

Фильтрацию растворов производили через бумажный фильтр “синяя лента”. Длительность фильтрования составляла около 30 мин.

При определении концентрации ионов никеля в растворе, чтобы исключить возможное искажение результатов анализа при фильтровании из-за сорбции части ионов никеля на бумажном фильтре, первые порции отфильтрованных растворов объемом около 50 мл отбрасывали и для анализа брали оставшиеся объемы фильтратов. Определение концентрации ионов никеля производили на фотоколориметре КФК-2 колориметрическим методом с диметилглиоксимом [18]. Всего делали по три параллельных определения концентрации ионов никеля в растворе. Полученные результаты усредняли.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Сорбция при pH 7*

Изменение остаточной концентрации ионов никеля в модельном растворе при pH 7 с увеличением в нем начальной концентрации ионов железа(III), предварительно введенных в раствор для осаждения гидроксида железа(III), показано на рис. 1а. Из него следует, что остаточная концентрация ионов никеля в модельном растворе последовательно уменьшается с увеличением в нем концентрации осадка гидроксида железа(III). Так, при сорбции ионов никеля на осадке гидроксида железа(III), образовавшемся при начальной концентрации ионов железа(III) в растворе 100 мг/л, концентрация ионов никеля снижается с 10 до 6.24 мг/л, с 6.25 до 3.13 мг/л и с 3.13 до 1.13 мг/л (рис. 1а).

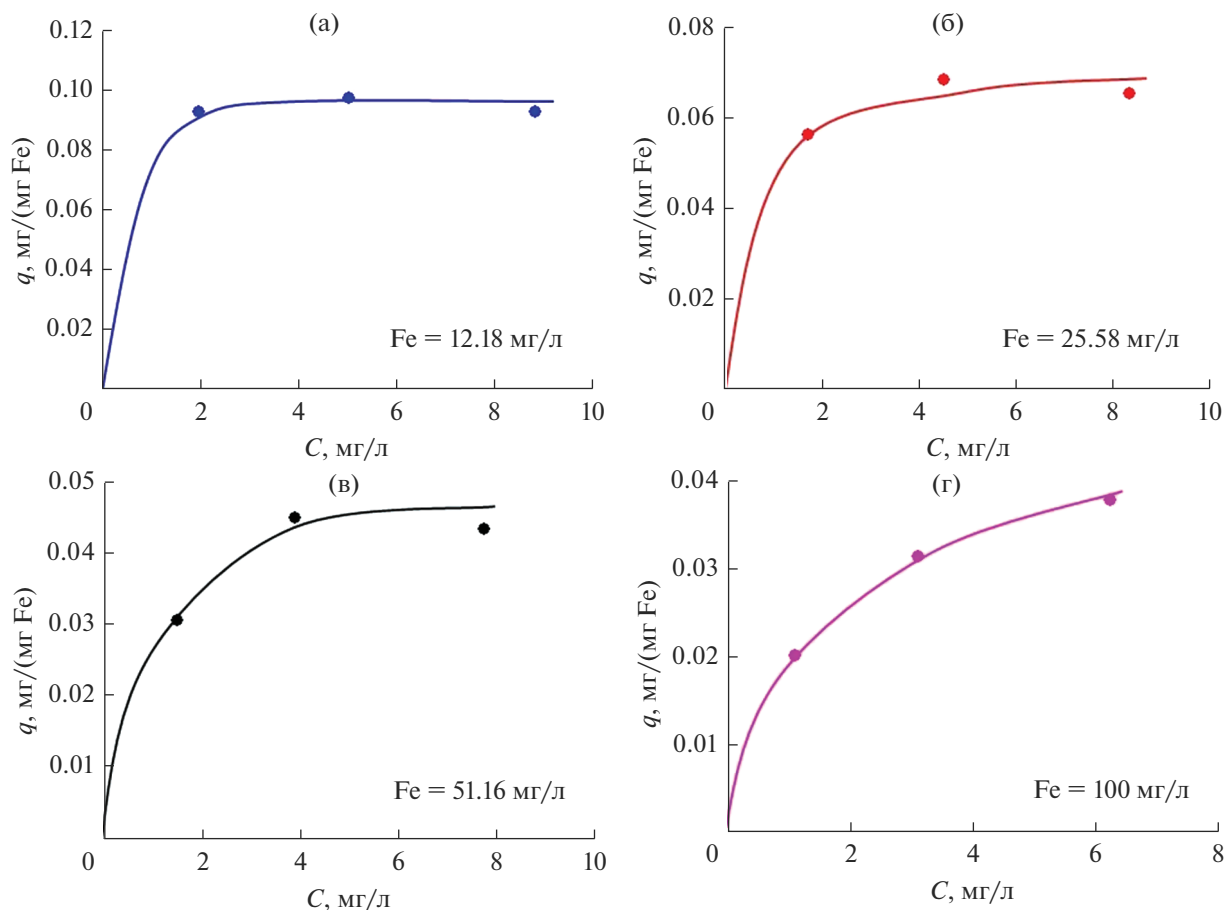
Изотермы сорбции ионов никеля при pH 7 на образовавшемся при pH 7 осадке гидроксида железа(III), рассчитанные по данным, представленным на рис. 1а показаны на рис. 1б. Отметим, что величина сорбции  $q$  на рис. 1б имеет размерность мг/(мг Fe). Это означает, что расчет сделан на начальную концентрацию ионов железа(III) в растворе, а не на концентрацию образовавшегося в нем осадка гидроксида железа(III), который в данном случае является сорбентом:

$$q = \frac{C_{in} - C}{C_{Fe}}, \quad (1)$$

где  $C_{in}$  – начальная концентрация ионов никеля в растворе, мг/л.

Такой выбор расчета величины  $q$  обусловлен удобством последующего возможного использования полученных результатов на практике в технологических расчетах.

Из рис. 1б видно, что вместо одной ожидаемой обобщающей кривой имеют место три отдельные изотермы сорбции. Необычный вид зависимости на рис. 1б можно объяснить, если предположить, что осадки гидроксида железа(III), осажденные при разных начальных концентрациях ионов железа(III) в модельном растворе, имеют различную удельную поверхность. Другими словами, отсутствует прямая пропорциональность между начальной концентрацией ионов железа(III), введенных в раствор, и общей площадью поверхности образующихся при этом осадков гидроксида железа(III). Это предположение подтверждает рис. 2. На нем приведены изотермы сорбции, рассчитанные по данным рис. 1а для одинаковых начальных концентраций ионов железа(III), введенных в модельный раствор в нача-



**Рис. 2.** Изотермы сорбции ионов никеля при pH 7 осадками гидроксида железа(III), полученными осаждением в модельном растворе при pH 7 при разных начальных концентрациях ионов железа(III): (а)  $C_{Fe} = 12.18$  мг/л, (б)  $C_{Fe} = 25.58$  мг/л, (в)  $C_{Fe} = 51.16$  мг/л, (г)  $C_{Fe} = 100$  мг/л.

ле опыта для получения в нем осадка гидроксида железа(III).

Из рис. 2 видно, что при таком расчете изотерм сорбции для каждой начальной концентрации ионов железа(III), введенной в раствор для получения осадка гидроксида железа(III), наблюдается сорбционная зависимость, которую можно отнести к типичным изотермам L-типа [19]. Такой тип изотерм сорбции обычно хорошо описывается классическим уравнением Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции

$$q = q_{\infty} \frac{K_L C}{1 + K_L C} \tag{2}$$

и эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$q = K_F C^n, \tag{3}$$

где  $q_{\infty}$  – емкость адсорбционного монослоя сорбента, мг/(мг Fe);  $K_L$  – константа адсорбционного равновесия, л/мг;  $K_F$  – коэффициент пропорциональности;  $n$  – показатель степени ( $n > 1$ ).

Линейные формы уравнений (2) и (3) имеют, соответственно, следующий вид:

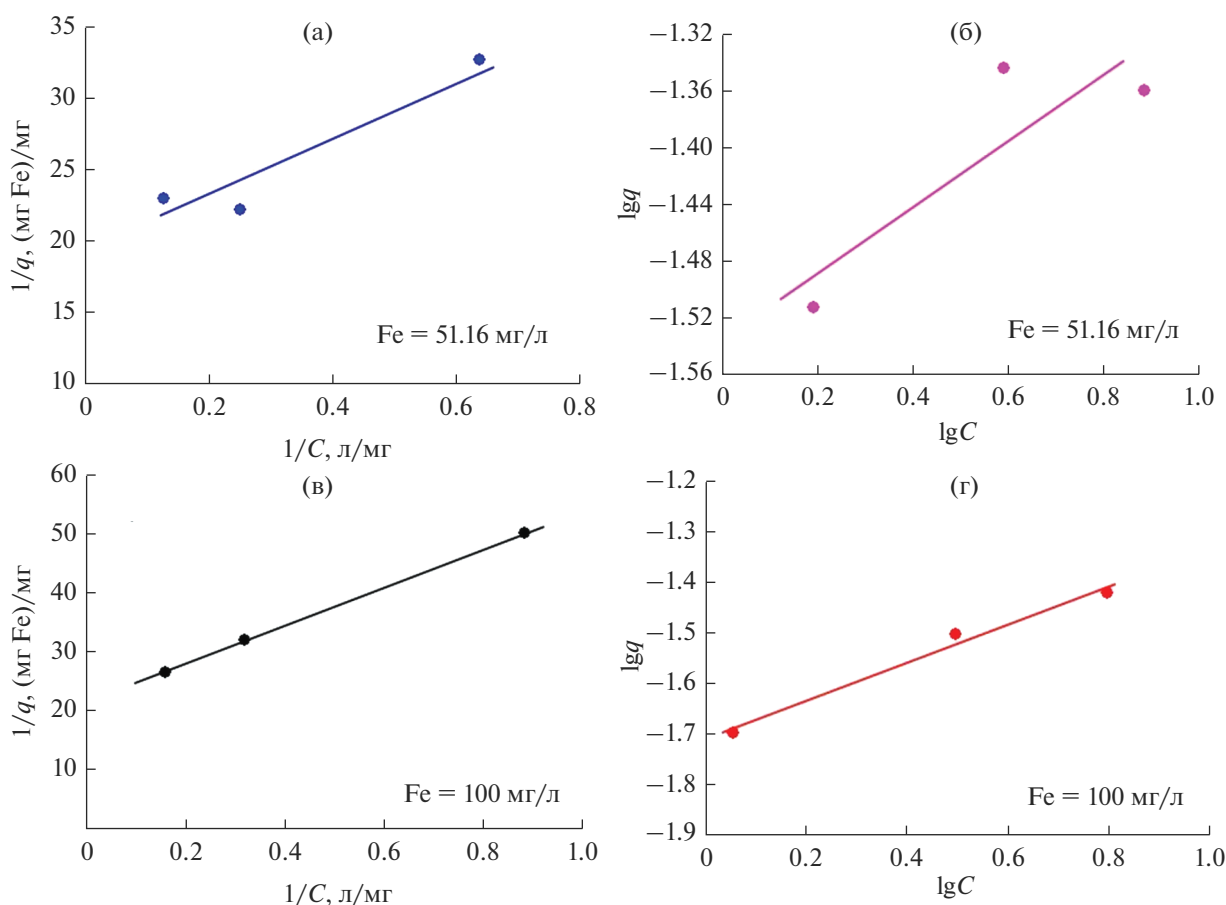
$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\infty}} + \frac{1}{q_{\infty} K_L} \frac{1}{C}, \tag{4}$$

$$\lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C. \tag{5}$$

Типичные результаты обработки экспериментальных данных в координатах уравнений (4) и (5) показаны на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что все полученные экспериментальные точки могут быть аппроксимированы прямыми. Это свидетельствует о том, что сорбция ионов никеля образовавшимся в модельном растворе осадком гидроксида железа(III) может быть с удовлетворительной точностью описано классическими изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха. Рассчитанные по экспериментальным данным параметры уравнений (2) и (3) приведены в табл. 1.

Сравнение коэффициентов корреляции уравнений (2) и (3) (см. табл. 1) показывает, что они



**Рис. 3.** Экспериментальные данные по сорбции ионов никеля при pH 7 осадком гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при pH 7, в координатах уравнений: (а, в) – (4), и (б, г) – (5); (а, б)  $C_{Fe} = 51.16$  мг/л, (в, д)  $C_{Fe} = 100$  мг/л.

близки между собой. Однако видно, что уравнение Ленгмюра несколько лучше описывает сорбцию ионов никеля на гидроксида железа(III). Кроме того, в отличие от выражения (3), параметры уравнения Ленгмюра имеют ясный физический смысл. Это позволяет в дальнейшем сравнить их с опубликованными в литературе данными по сорбции ионов никеля другими сорбентами.

Если проанализировать изменение сорбционной емкости осадков гидроксида железа(III), образовавшихся при разной начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе, то видно, что с ростом  $C_{Fe}$  величина  $q_{\infty}$  падает. Это свидетельствует о снижении удельной поверхности образовавшихся осадков гидроксида железа(III), что, по-видимому, связано с коагуляцией (агрегацией) частиц осадков.

Как известно, при осаждении гидроксида железа(III) происходит агрегация частиц образующегося осадка. Очевидно, что чем больше первоначальных частиц осадка в растворе (что в нашем случае эквивалентно повышению начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе), тем сильнее они коагулируют и тем больше

размер образующихся агрегатов из этих первичных частиц. При этом, естественно, происходит перекрывание поверхностей первичных частиц в агрегатах, т.е. часть их поверхности внутри агрегатов становится недоступной для раствора, что приводит к снижению удельной поверхности такого агрегированного осадка. Этим, видимо, и объясняется наблюдаемое снижение сорбционной емкости осадков гидроксида железа(III) с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе.

Кроме снижения  $q_{\infty}$  с ростом  $C_{Fe}$  наблюдается также уменьшение значения величины константы адсорбционного равновесия  $K_L$ , что указывает на изменение состояния поверхности осадка гидроксида железа(III) при коагуляции (агрегации) его частиц.

Представляет интерес также оценка энергии взаимодействия адсорбированного вещества с сорбентом. Для этого часто используется уравнение Дубинина–Радушкевича [20, 21]:

$$q = q_{\infty} \exp(-k\epsilon^2) \quad (6)$$

**Таблица 1.** Параметры уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича при сорбции ионов никеля при pH 7 осадком гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при pH 7 и разных начальных концентрациях ионов железа(III) в нем.  $R$  – коэффициент корреляции

Начальная концентрация ионов железа(III) в модельном растворе, мг/л	12.18	25.58	51.16	100
Параметры уравнения Фрейндлиха				
$K_F$	0.0893	0.0548	0.0292	0.0195
$n$	17.953	9.747	4.344	2.670
$R$	0.999	0.811	0.869	0.993
Параметры уравнения Ленгмюра				
$q_\infty$ , мг/(мг Fe)	0.1012	0.0714	0.0532	0.0463
$K_L$ , л/мг	5.497	2.305	0.906	0.672
$R$	0.999	0.913	0.954	0.999
Параметры уравнения Дубинина–Радушкевича				
$q_\infty$ , мг/(мг Fe)	0.099	0.0682	0.0467	0.0372
$E$ , кДж/моль	2.797	1.884	1.353	1.403
$R$	0.999	0.937	0.974	0.988

или (после логарифмирования) в линейной форме:

$$\ln q = \ln q_\infty - k\varepsilon^2, \quad (7)$$

где  $k$  – константа, относящаяся к средней энергии адсорбции;  $\varepsilon$  – потенциал Поляни, рассчитываемый по формуле

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C). \quad (8)$$

Свободная энергия адсорбции ( $E$ ) находится по уравнению:

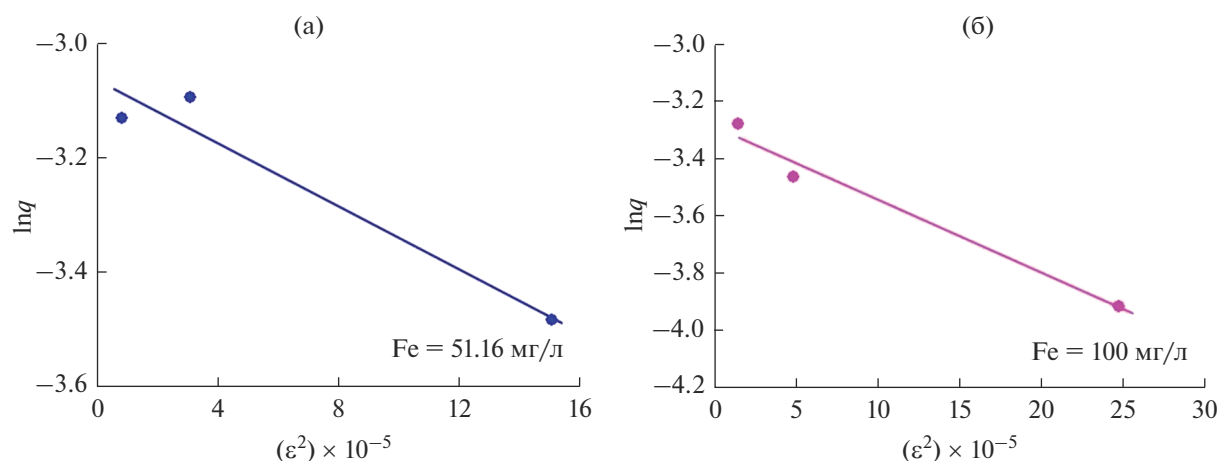
$$E = 1/\sqrt{2k}. \quad (9)$$

Известно, что если  $E$  лежит в диапазоне 8–16 кДж/моль, то процесс адсорбции протекает

путем ионного обмена. При  $E < 8$  кДж/моль имеет место физическая адсорбция [20, 21].

Типичные результаты обработки экспериментальных данных в координатах уравнения (7) приведены на рис. 4, а его параметры – в табл. 1.

Из рис. 4 и данных табл. 1 видно, что уравнение Дубинина–Радушкевича описывает полученные результаты примерно с такой же точностью, что и изотерма Ленгмюра. Рассчитанные по уравнению Дубинина–Радушкевича емкости адсорбционного монослоя осадков гидроксида железа(III), образовавшихся при разных значениях начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе, по отношению к ионам ни-



**Рис. 4.** Экспериментальные данные по сорбции ионов никеля при pH 7 осадком гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при pH 7, в координатах уравнения (7); (а)  $C_{Fe} = 51.16$  мг/л, (б)  $C_{Fe} = 100$  мг/л.



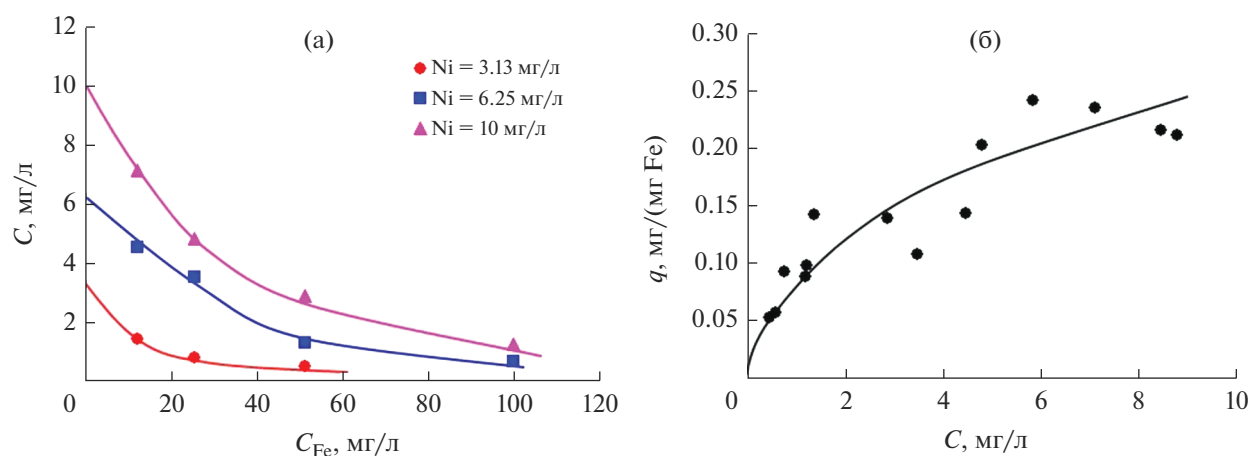


Рис. 5. (а) Изменение концентрации ионов никеля в модельном растворе при его сорбции при pH 8 на образовавшемся в растворе при pH 8 осадке гидроксида железа(III); (б) изотерма сорбции ионов никеля на осадке гидроксида железа(III) при pH 8.

келя очень близки к величинам, найденным из изотермы Ленгмюра. Найденное значение свободной энергии адсорбции ( $E$ ) не превышает 8 кДж/моль (см. табл. 1), что указывает на физическую природу адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III).

#### Сорбция при pH 8

Изменение остаточной концентрации ионов никеля в модельном растворе при pH 8 с увеличением в нем начальной концентрации ионов железа(III), введенных в раствор для осаждения гидроксида железа(III), показано на рис. 5а. Как видно, в данном случае наблюдается более сильное снижение концентрации ионов никеля в растворе при увеличении в нем концентрации осадка гидроксида железа(III), образовавшегося в этом растворе при pH 8, по сравнению с аналогичным процессом при pH 7 (см. рис. 1а). Так, при начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе 100 мг/л, концентрация ионов никеля в растворе снижается с 10 до 1.22 мг/л и с 6.25 до 0.62 мг/л (рис. 5а), а не до 6.24 и 3.13 мг/л соответственно, как это имело место при pH 7 (см. рис. 1а). Аналогично, при начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе 51.16 мг/л концентрация ионов никеля в нем падает с 3.13 до 0.48 мг/л, а не до 1.56 мг/л, как при pH 7.

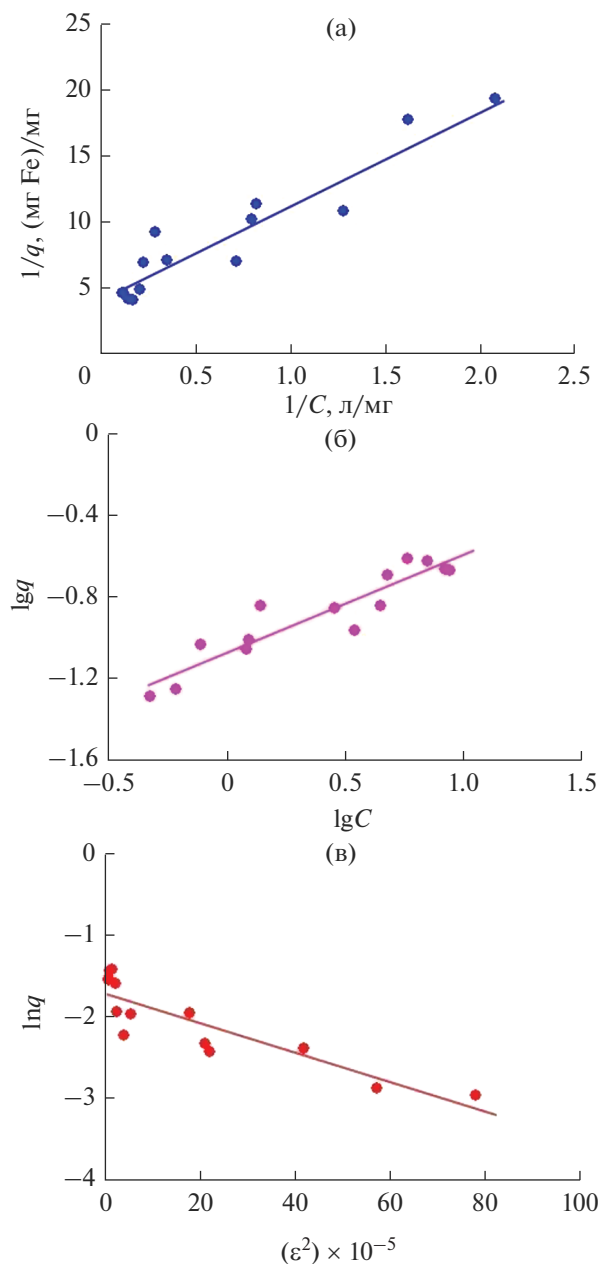
Изотерма сорбции ионов никеля при pH 8 на образовавшемся в модельном растворе при pH 8 осадке гидроксида железа(III), рассчитанная по данным, представленным на рис. 5а, а также по результатам дополнительных сорбционных экспериментов при  $C_{\text{Fe}} = 100$  мг/л и концентрации ионов никеля в растворе 30 мг/л, показана на рис. 5б. Видно, что в этом случае, несмотря на

значительный разброс экспериментальных точек, все они, тем не менее, ложатся на одну кривую, которая так же, как и при pH 7, относится к типичным изотермам L-типа [19].

Отсутствие расслоения изотермы сорбции на три независимые кривые, как это наблюдалось при pH 7 (рис. 1б), объясняется, видимо, тем, что при pH 8 коагуляция частиц образовавшегося осадка гидроксида железа(III) протекает не так сильно и примерно одинаково при всех значениях  $C_{\text{Fe}}$ , и образующиеся при этом осадки имеют одинаковую удельную поверхность.

Результаты обработки экспериментальных данных в координатах уравнений (4), (5) и (7) показаны на рис. 6, а соответствующие значения параметров этих уравнений приведены в табл. 2.

Из представленных данных видно, что в данном случае изотермы Фрейндлиха и Ленгмюра примерно с одинаковой точностью описывают сорбцию ионов никеля при pH 8 на осадке гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при pH 8. Модель Дубинина–Радушкевича описывает этот процесс несколько хуже. Рассчитанная по формуле (7) емкость адсорбционного монослоя гидроксида железа(III) оказалась немного ниже найденной по уравнению Ленгмюра. Значение свободной энергии адсорбции ( $E$ ), также как и при pH 7, не превышает 8 кДж/моль (см. табл. 2). Это снова указывает на физическую природу адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III). Если сравнить параметры уравнения Ленгмюра при pH 7 и 8, то видно, что емкость адсорбционного монослоя по ионам никеля при pH 8 в несколько раз превышает аналогичную величину для pH 7, а константа адсорбционного равновесия при pH 8 близка к  $K_L$  для  $C_{\text{Fe}} = 100$  мг/л при pH 7.



**Рис. 6.** Экспериментальные данные по сорбции ионов никеля при рН 8 осадком гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при рН 8, в координатах уравнений: (а) – (4), (б) – (5) и (в) – (7).

Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для сорбционной очистки загрязненных растворов от ионов никеля с помощью гидроксида железа(III), осажденного из раствора хлорида железа(III). Для этой цели уравнение (2), с учетом формулы (1), может быть приведено к виду:

$$C = C_{in} - \frac{q_{\infty} K_L C}{1 + K_L C} C_{Fe}. \quad (10)$$

**Таблица 2.** Параметры уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича при сорбции ионов никеля при рН 8 осадком гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при рН 8

Параметры уравнения Фрейндлиха	
$K_F$	0.0843
$n$	2.132
$R$	0.927
Параметры уравнения Ленгмюра	
$q_{\infty}$ , мг/(мг Fe)	0.2424
$K_L$ , л/мг	0.5653
$R$	0.947
Параметры уравнения Дубинина–Радушкевича	
$q_{\infty}$ , мг/(мг Fe)	0.181
$E$ , кДж/моль	1.644
$R$	0.883

После ряда преобразований выражения (10) получается обычное полное квадратное уравнение, решением которого относительно  $C$  являются два корня, но из них по физическому смыслу подходит только один:

$$C = \frac{1}{2K_L} (-b + \sqrt{b^2 + 4K_L C_{in}}), \quad (11)$$

где  $b = 1 - K_L C_{in} + q_{\infty} K_L C_{Fe}$ .

Формула (11) позволяет подобрать концентрацию гидроксида железа(III), необходимую для очистки загрязненных растворов от ионов токсичного двухвалентного никеля до требуемой их остаточной концентрации в растворе.

Отметим также, что из табл. 1 и 2 видно, что гидроксид железа(III) обладает значительной сорбционной емкостью по отношению к ионам никеля. Однако для корректного сравнения с другими сорбентами необходимо ее пересчитать в общепринятую размерность мг на грамм сорбента. Во второй части данной работы будет показано, что осаждающийся в наших экспериментах гидроксид железа(III) имеет брутто-формулу  $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ . Поэтому для рН 7, при начальной концентрации ионов железа в растворе 12.18, 25.58, 51.16 и 100 мг/л, емкость его монослоя  $q_{\infty}$  по ионам никеля составит, соответственно, 52.9, 37.4, 27.8 и 24.2 мг/г, а для рН 8 получим  $q_{\infty} = 126.8$  мг/г. Это достаточно высокие величины. Для сравнения, сорбционная емкость минерального фильтрующего материала МС в отношении ионов никеля при рН 7 равна 2.3 мг/г [22], сорбционная емкость бентонита – около 4.3 мг/г [21], а для ряда угольных и углеродных сорбентов лежит в пределах 0.004–225.6 мг/г [16, 20, 23–25]. Видно, что сорбционная емкость многих минеральных, углеродных и угольных сорбентов по ионам никеля примерно на порядок ниже, чем у



полученного в наших экспериментах гидроксида железа(III).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что гидроксид железа(III), полученный осаждением из раствора хлорида железа(III) при pH 7 и 8, способен сорбировать на своей поверхности токсичные ионы двухвалентного никеля. При этом наиболее полно их удаление из очищаемого раствора происходит при проведении процесса сорбции при pH 8.

Удаление ионов никеля из раствора осадком гидроксида железа(III) при pH 7 и 8 с удовлетворительной точностью описывается классическими изотермами адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича.

Низкие значения свободной энергии адсорбции, не превышающие 8 кДж/моль, указывают на физическую природу адсорбции и исключают ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III).

Сорбционная емкость гидроксида железа(III) по ионам никеля как при pH 7, так и при pH 8 почти на порядок превосходит аналогичную величину для многих минеральных, углеродных и угольных сорбентов.

При проведении процесса сорбции при pH 7 адсорбционная емкость осадков гидроксида железа(III) падает с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в растворе, а при сорбции при pH 8 напротив остается постоянной и не зависит от начальной концентрации ионов железа(III) в растворе.

Полученные данные позволяют подбирать концентрацию осадка гидроксида железа(III), необходимую для достижения заданной глубины очистки загрязненных растворов от ионов никеля.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ (темы № АААА-А19-119031890025-9 и АААА-А19-119031890029-7), а также при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-48-660038.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н.* // Водоснабжение и канализация. 2010. № 5–6. С. 113–118.
2. *Salnikow K., Zhitkovich A.* // Chem. Res. Toxicol. 2008. V. 21. P. 28–44. <https://doi.org/10.1021/tx700198a>
3. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans: Chromium, Nickel and Welding Vol. 49, IARC, Lyon, France, 1990.
4. *Бабенков Е.Д.* Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.
5. *Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Назирмадов Б.* // Журн. физической химии. 1986. Т. 60. № 7. С. 1653–1657.
6. *Егоров Ю.В.* Статистика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. 200 с.
7. *Печенюк С.И.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. В. 4. С. 711–733.
8. *Yang R., Tao J., Huang Q., Tie B., Lei M., Yang Y., Du H.* // J. Soil and Sediments. 2019. V. 19. P. 1319–1327. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2140-y>
9. *Esmadi F., Simm J.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1995. V. 104. P. 265–270.
10. *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов. Киев: Наукова думка, 1972. 158 с.
11. *Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н.* Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах. Свердловск. УрО АН СССР. 1990. 246 с.
12. *Jambor J.L., Dutrizac J.E.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 7. P. 2549–2585.
13. *Печенюк С.И., Розачев Д.Л., Касиков А.Г., Попова Р.А., Залкинд О.А., Кузьмич Л.Ф.* // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 2. С. 311–316.
14. *Cornell R.M., Giovanoli R., Schneider W.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1989. V. 46. № 2. P. 115–134.
15. *Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Горшков А.И., Пермилова Л.П., Балашова В.В.* // Известия Академии наук СССР. Серия геологическая. 1973. № 4. С. 23–33.
16. *Линников О.Д., Родина И.В., Бакланова И.В., Сунцов А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 3. С. 255–261. <https://doi.org/10.31857/S0044185621030165>
17. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. Москва: Химия, 1989. 448 с.
18. *Новиков Ю.В., Ласточкин К.О., Болдина З.Н.* Методы исследования качества воды водоемов. Изд. 2-е, дополненное и переработанное. М.: Медицина, 1990. 400 с.
19. *Limousin G., Gauder J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthès, Krimissa M.* // Applied Geochemistry. 2007. V. 22. P. 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
20. *Yang S., Li J., Shao D., Hu J., Wang X.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 166. P. 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.003>
21. *Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 286. P. 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.045>
22. *Линников О.Д., Родина И.В.* // Химическая технология. 2020. Т. 21. № 5. С. 199–204. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2020-21-5-199-204>
23. *Sivrikaya S., Albayrak S., Imamoglu M., Gundogdu A. et al.* // Desalination and water treatment. 2021. V. 50. № 1–3. P. 2–13. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.708234>
24. *Krasil'nikov V.N., Linnikov O.D., Gyrdasova O.I., Rodina I.V., Tyutyunnik A.P., Baklanova I.V., Polyakov E.V., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V.* // Solid state Sciences. 2020. V. 108. P. 106429. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106429>
25. *Amin Islam Md., Rabiul Awual Md., Angove M.J.* // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. V. 7. P. 103305. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103305>