



## ХИМИЯ

УДК: 542.973:547.12:539.217.1

### УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ<sup>1</sup>

**Г.Н. Дударева<sup>1</sup>,  
А.И. Везенцев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Национальный исследовательский  
Иркутский государственный  
технический университет, Россия,  
664074, г. Иркутск,  
ул. Лермонтова, 83

E-mail: gndudareva@mail.ru

<sup>2</sup> Белгородский государственный  
национальный исследовательский  
университет, Россия, 308015,  
Белгород, ул. Победы, 85

E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

Проведено изучение сорбции ионов никеля (II) из водных растворов на двух типах углеродных сорбентов. Максимальная величина адсорбции наблюдается в щелочной среде. Получены изотермы адсорбции ионов никеля (II) на исходных и модифицированных сорбентах в статических условиях при разных температурных режимах. Проведено определение ионов никеля (II) после его сорбционного выделения из производственных сточных вод.

Ключевые слова: углеродные сорбенты, модифицирование, органические реагенты, никель, адсорбция.

#### Введение

Никель принадлежит к числу канцерогенных элементов. Считается, что свободные ионы никеля Ni (II) примерно в два раза более токсичны, чем его комплексные соединения. С одной стороны, в микроколичествах соединения никеля наряду с другими микроэлементами играют важную роль в кроветворных и других жизненно важных процессах, являясь катализатором биохимических реакций. С другой стороны, он способен вызывать различные заболевания. Повышенное его содержание оказывает негативное воздействие на сердечно-сосудистую систему, кожу, вызывает респираторные заболевания, аллергию. При попадании в организм никеля и его соединений происходят структурные изменения в почках, печени, кроветворных органах [1, 2].

В окружающих нас объектах содержание никеля колеблется в широких пределах. В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах концентрация никеля колеблется обычно от 0,8 до 10 мкг/дм<sup>3</sup>; в загрязненных – она составляет от нескольких десятков микрограммов до нескольких мг/дм<sup>3</sup>. Средняя концентрация никеля в морской воде – около 2 мкг/дм<sup>3</sup>. В подземных водах, омывающих никельсодержащие горные породы, концентрация никеля возрастает до 20–30 мг/дм<sup>3</sup>. В сточных водах предприятий электрохимического никелирования может содержаться от 3–6 до 100 г/дм<sup>3</sup>. Предельно-допустимая концентрация никеля (II) в воде водоёмов рыбохозяйственного назначения составляет 0,01 мг/дм<sup>3</sup>.

Огромное количество солей металлов поступает в поверхностные и подземные воды в результате производственной деятельности. Основными источниками загрязнения являются предприятия топливно-энергетического комплекса, цветной металлургии, авиа- и автомобильного транспорта.

Большие объёмы образующихся вод и трудность их очистки до нормативных показателей делают актуальной разработку способов избирательного извлечения металлов. Повышение требований к качеству технической воды, использование её в системах замкнутого оборотного водоснабжения требует в ряде случаев более полного удаления загрязняющих веществ и проведения более качественного анализа компонентов. Все это требует применения современных методов очистки, обеспечивающих достижение необходимого качества воды.

<sup>1</sup> НИР проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Госконтракт № 16.740.11.0168).

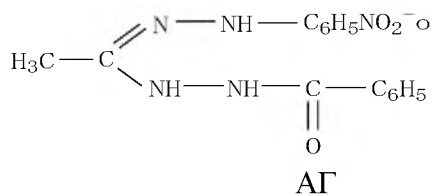
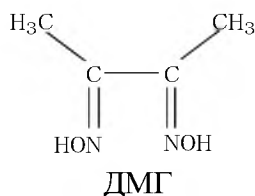


Одним из самых эффективных методов защиты окружающей среды является адсорбция. При адсорбции не должно происходить вторичного загрязнения очищаемой среды, т. е. дополнительного внесения вредных компонентов. Процесс сорбционного извлечения достаточно управляем, легко автоматизируется. Эффективность процесса может быть заранее рассчитана, описана математически и оптимизирована.

Важным фактором адсорбционного процесса является возможность избирательного извлечения компонентов. Поэтому получение эффективных сорбентов с избирательным действием является в настоящее время актуальной задачей водоочистки.

### Результаты и их обсуждение

В данной работе для извлечения никеля (II) из производственных растворов и сточных вод исследованы два типа углеродных сорбентов. Исходные сорбенты марки АД-05-2 и сибунит не отличаются избирательностью к ионам никеля. Поэтому целью работы было получение модифицированных углеродных сорбентов и исследование их сорбционной способности по отношению к ионам никеля (II). Сорбенты модифицировали органическими реагентами, избирательно взаимодействующими с ионами никеля (II), изучали их сорбционную активность к этому металлу с целью его эффективного извлечения из растворов. При модифицировании использовали стандартный метод пропитки с последующей сушкой образцов до постоянной массы. В качестве органических реагентов – модификаторов применяли диметилглиоксим (ДМГ) – представитель класса диоксимов и 2-(4-бензоил)-4(2-нитрофенил)ацетгидразидин (АГ) – реагент, производный класса гидразинов.



Реагенты имеют в своей структуре функционально-аналитические группы (ФАГ), избирательно взаимодействующие с ионами никеля (II). Так как реагенты не растворимы в воде, модифицирование диметилглиоксимом проводили из 10%-ного раствора едкого натра, 96%-ного этилового спирта, и ацетгидразином – из 40%-ного ацетонового раствора.

Сорбент АД-05-2 получен из ископаемых длиннопламенных углей, содержит в своей структуре разнообразные функциональные группировки (карбоксильные карбонильные, фенольные и др.), чем обусловлена его сорбционная способность (рис. 1, а). Сибунит – синтетический углеродный сорбент, получаемый по нанотехнологии из пироуглерода, поэтому содержание в его составе гетероатомов незначительно. Это, по-видимому, является причиной того, что сорбция никеля (II) исходным образцом сорбента очень мала (рис. 1, б).

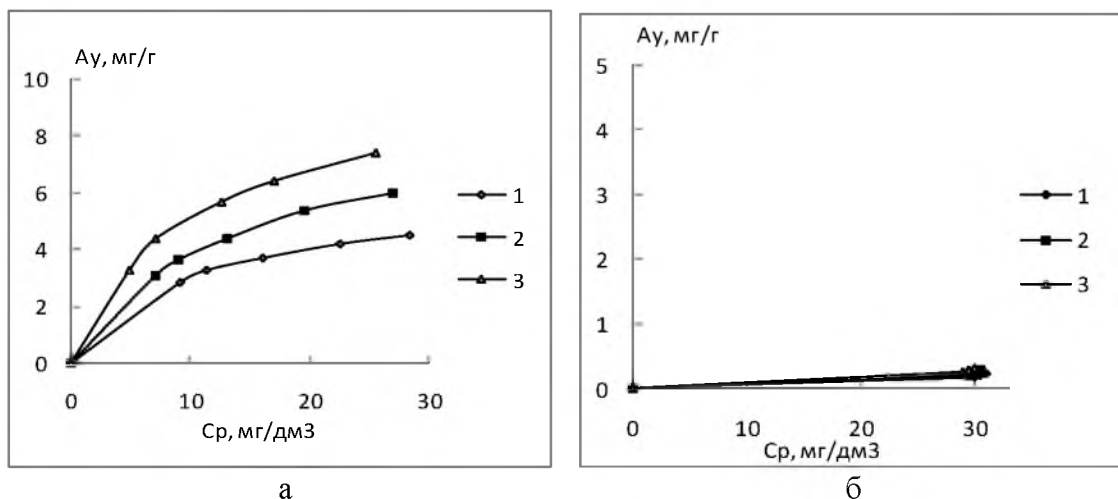


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов никеля (II) исходными образцами сорбентов АД-05-2 (а) и сибунит (б): 1 – 298К, 2 – 318К, 3 – 338К

После проведения стадии модифицирования ДМГ (рис. 2) и АГ (рис. 3), сорбционная способность сорбентов возрастает.

Ранее авторами [3] была изучена сорбция АД-05-2 и сибунита, модифицированных ДМГ. В настоящей работе приведены результаты сорбции указанными сорбентами, модифицированными ацетгидразином (рис. 3), и проведено сравнение их сорбционной активности по отношению к никелю.

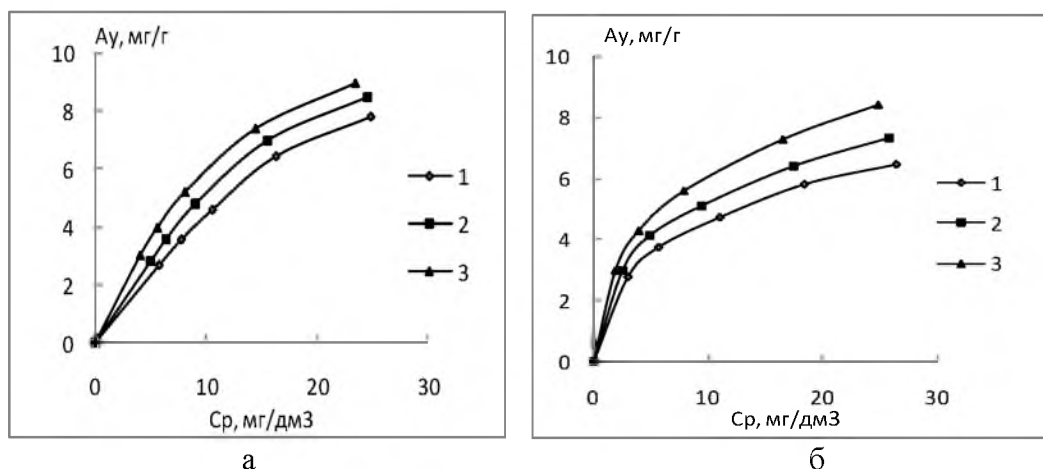


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов никеля (II) сорбентами АД-05-2 (а) и сибунит (б), модифицированными ДМГ: 1 – 298К, 2 – 318К, 3 – 338К

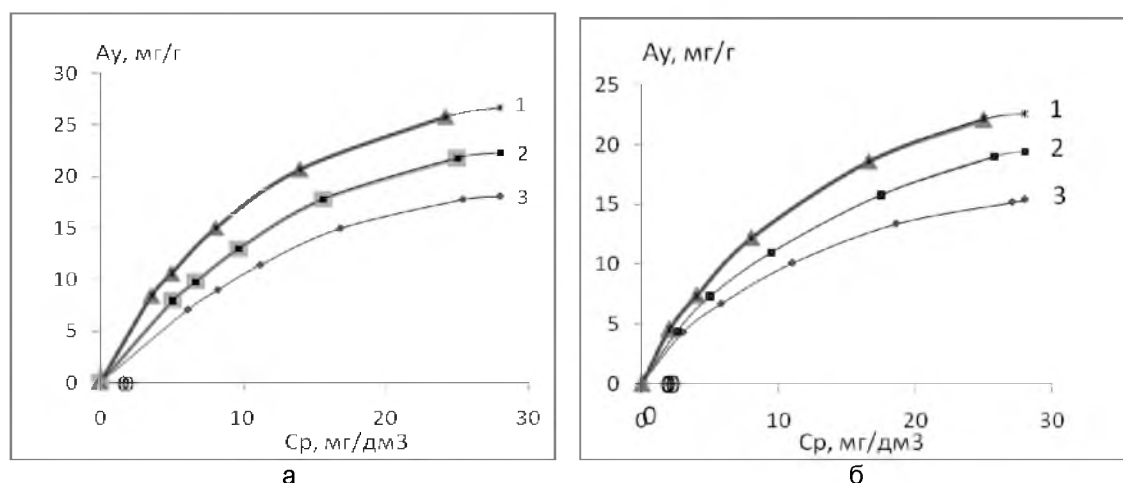


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов никеля (II) сорбентами АД-05-2 (а) и сибунит (б), модифицированными АГ: 1 – 338К, 2 – 318К, 3 – 298К

Модифицирование исходных образцов проводили в статических условиях в течение 4 и 6 час. За это время сорбировалось 0.29–0.24 ммоль/г ДМГ или 0.64–0.37 ммоль/г АГ. Предварительно устанавливали зависимость величины сорбции от рН растворов. Максимальная сорбция ионов никеля (II) наблюдается при рН 9–11.5. Время сорбции составляло 4 час, практически основной процесс заканчивается за 2 часа. С повышением температуры процесса сорбция ускоряется и происходит более полно. По полученным при температурах 298К, 318К и 338К кинетическим кривым строили изотермы сорбции (рис. 2,3), рассчитывали значения скоростей процесса сорбции и энергии активации.

Изотермы адсорбции ионов никеля (II) в средней части области концентраций хорошо описываются уравнением Фрейндлиха [4]. По этим данным рассчитаны константы К и n, позволяющие проводить сравнительную оценку сорбционной активности различных сорбентов (табл. 1).

В частности, по показателю К, являющемуся молярным коэффициентом сорбции, можно сделать вывод, что сорбция ионов никеля (II) быстрее и с большей массопередачей протекает в начальный период времени на модифицированных сорбентах.



Таблица 1

## Константы уравнения Фрейндлиха

| Константы | 298 К            | 318 К | 338 К | 298 К               | 318 К | 338 К | 298 К              | 318 К | 338 К |
|-----------|------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|
|           | Исходный АД-05-2 |       |       | АД-05-2, модиф. ДМГ |       |       | АД-05-2, модиф. АГ |       |       |
| K         | 1.25             | 1.32  | 1.39  | 2.13                | 2.18  | 2.51  | 2.31               | 2.75  | 3.16  |
| n         | 2.77             | 1.68  | 1.61  | 1.68                | 1.64  | 1.53  | 1.58               | 1.52  | 1.35  |
| Константы | Исходный Сибунит |       |       | Сибунит, модиф. ДМГ |       |       | Сибунит, модиф. АГ |       |       |
|           | K                | 1.20  | 1.23  | 1.25                | 1.99  | 2.13  | 2.39               | 2.19  | 2.56  |
| n         | 6.66             | 5.00  | 4.16  | 1.85                | 1.77  | 1.70  | 1.65               | 1.57  | 1.49  |

Далее, используя уравнения Ленгмюра [4], рассчитывали термодинамические характеристики сорбционного процесса для температур 298К, 318К и 338К. Зависимости, построенные в координатах  $1/A=f(1/C)$ , позволяют рассчитать значения предельной величины сорбции и констант сорбционного равновесия для исследуемых температур. Следует отметить возрастание величин предельной сорбционной емкости  $A_{\infty}$  и констант сорбционного равновесия  $K_p$  модифицированных сорбентов по сравнению с немодифицированными образцами (табл. 2).

Таблица 2

## Некоторые термодинамические характеристики сорбции

| Константы                     | Исходный АД-05-2              |        |        | Исходный Сибунит |        |        |
|-------------------------------|-------------------------------|--------|--------|------------------|--------|--------|
|                               | 298 К                         | 318 К  | 338 К  | 298 К            | 318 К  | 338 К  |
| $A_{\infty} 10^{-4}$ , моль/г | 1.01                          | 1.53   | 1.66   | 0.19             | 0.28   | 0.37   |
| $K_p 10^{-2}$                 | 3.94                          | 4.16   | 5.24   | 1.20             | 1.58   | 1.91   |
| $\Delta G$ , кДж/моль         | -20.51                        | -22.04 | -24.07 | -11.87           | -13.39 | -14.75 |
| Константы                     | АД-05-2+ДМГ                   |        |        | Сибунит+ДМГ      |        |        |
|                               | $A_{\infty} 10^{-4}$ , моль/г | 2.87   | 3.10   | 4.38             | 1.15   | 1.24   |
| $K_p 10^{-2}$                 | 11.33                         | 23.11  | 30.40  | 14.84            | 16.13  | 17.85  |
| $\Delta G$ , кДж/моль         | -17.42                        | -20.48 | -22.54 | -18.09           | -19.53 | -21.04 |
| Константы                     | АД-05-2+АГ                    |        |        | Сибунит+АГ       |        |        |
|                               | $A_{\infty} 10^{-4}$ , моль/г | 6.14   | 7.21   | 8.12             | 3.72   | 4.36   |
| $K_p 10^{-2}$                 | 24.19                         | 27.96  | 33.80  | 23.35            | 24.92  | 26.22  |
| $\Delta G$ , кДж/моль         | -19.30                        | -20.98 | -22.81 | -19.22           | -20.68 | -22.12 |

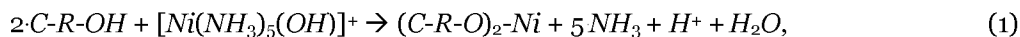
Модифицированные сорбенты характеризуются также меньшими значениями энергии Гиббса (см. табл. 2), что свидетельствует о более легком протекании процессов сорбции при повышении температуры процесса.

Таким образом, использование органических реагентов для модифицирования углеродных сорбентов позволяет в 6–8 раз повысить их сорбционную ёмкость для сорбента АД-05-2 и в 12-17 раз – для сибунита (см. табл. 2).

Как было указано ранее, максимальная сорбция происходит в щелочной среде при pH 9–11.5, создаваемой 0.2 М аммиачно-ацетатными буферными растворами. В этих условиях никель присутствует в виде аммиачного комплексного катиона  $Ni(NH_3)_n^{2+}$ , где  $n=5.6$  [5]. Опираясь на эти сведения, мы провели сопоставимые неэмпирические квантово-химические расчеты вероятных структур ионов никеля в исследуемых средах и образующихся структур сорбированных комплексных соединений. Квантово-химические расчеты указанных структур по методу ab-initio выполняли с использованием программного комплекса Gaussian-98 в приближении гибридного функционала плотности D3LIP. Все структуры были полностью оптимизированы в базе LAN2DZ. Молекулярную структуру рассчитываемых соединений получали с использованием программы ChemCraft.

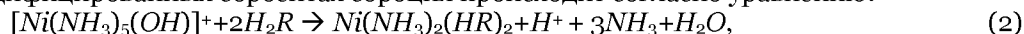
Квантово-химические расчеты показали, что наиболее энергетически устойчивой формой присутствия иона никеля (II) в растворе является  $[Ni(NH_3)_5(OH)]^+$  (рис. 4).

Тогда уравнение сорбции для исходных сорбентов будет выглядеть следующим образом:



где С – поверхность угля, R-OH-активные реакционно-способные группировки.

На модифицированных сорбентах сорбция происходит согласно уравнению:



где  $H_2R$ -молекулы ДМГ и АГ, которые можно представить двухосновными кислотами.



Рис. 4. Пространственная формула катиона  $[Ni(NH_3)_5(OH)]^+$

Спектрофотометрическим методом установлено [6], что при образовании комплекса с никелем из каждой молекулы реагента вытесняется один протон, чем можно объяснить снижение значений *pH* растворов после сорбции на 0.2–0.5 единиц *pH*.

В работе исследованы условия десорбции ионов никеля (II) разбавленными растворами соляной кислоты. В статических условиях при соотношении фаз сорбент: раствор = 1:5 при комнатной температуре никель десорбируется на 97.3% и 98.3% с модифицированных сорбентов АД-05-2 и сибунит соответственно. При повышении температуры до 50°C и выше десорбция происходит на 99.5%, т. е. практически полностью. В процессе сорбции и последующей десорбции в меньший объём кислоты возможно концентрирование никеля в среднем на порядок.

Последующее фотометрическое определение содержания никеля проводили с помощью избирательного к ионам никеля (II) реагента – 2(4-метоксибензоил)-4(2-нитрофенил)ацетгидразида (АГМ) в водно-ацетоновой среде (20% ацетона). Присутствие органического растворителя повышает устойчивость комплексного соединения, увеличивается его молярный коэффициент светопоглощения, уменьшается влияние мешающих ионов в растворе.

Максимумы полос поглощения комплекса находятся при 340 и 590 нм, реагент в этих же условиях поглощает при 440 нм, т. е. в условиях определения никеля влияние поглощения реагента минимально (рис. 5). Соотношение компонентов в комплексе, установленное методами изомолярных серий, насыщения и Асмуса, равно 1:1. Комплексное соединение хорошо извлекается в полярные органические растворители, такие как бутанол. При этом достигается за счет концентрирования существенное повышение чувствительности определения никеля (II).

Проведено исследование влияния сопутствующих ионов на комплексообразование никеля (II) с 2(4-метоксибензоил)-4(2-нитрофенил)ацетгидразином (АГМ).

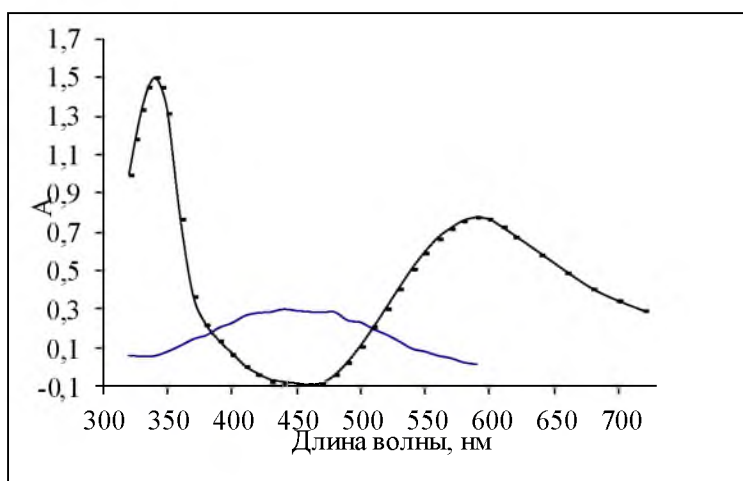


Рис. 5. Спектры светопоглощения комплекса никеля (II) с 2-(4-метоксибензоил)-4(2-нитрофенил)-ацетгидразином СФ-46,  $C_{АГМ}=8.0 \cdot 10^{-5}$  М;  $C_{Ni^{2+}}=4.0 \cdot 10^{-5}$  М; *pH* 8.7; *l* = 1 см; 20 об.% ацетона

Установлено, что в оптимальных условиях проведению реакции не мешают 2000-кратные количества алюминия, цинка, 300-кратное – железа (III), 150-кратное – марганца (II), 100-кратное – хрома (III), 10-кратное – меди, 1000-кратные количества щелочных и щелочно-земельных катионов и неорганических анионов.

Проведено определение никеля в образцах производственных сточных вод после отделения никеля сорбентом (табл. 3).



Таблица 3

**Результаты определения никеля в производственных сточных водах (n=4, t<sub>0,95;3</sub>=3.18)**

| Концентрация ионов никеля, мг/дм <sup>3</sup> |               | S <sub>r</sub> ' | S <sub>r</sub> '' |
|---|---------------|------------------|-------------------|
| до сорбции                                    | после сорбции |                  |                   |
| 0.75±0.05                                     | 0.095±0.007   | 0.035            | 0.069             |
| 0.84±0.04                                     | 0.064±0.008   | 0.029            | 0.084             |

Относительное стандартное отклонение при определении сотых долей мг/дм<sup>3</sup> никеля составляет 0.08.

**Выводы**

Проведено модифицирование углеродных сорбентов органическими реагентами, повышающими избирательное извлечение никеля (II) из водных растворов. Установлены основные характеристики сорбционных процессов. Наибольший молярный коэффициент сорбции наблюдается у модифицированного ацетгидразином сорбента АД-05-2. Найдены термодинамические параметры сорбции.

Проведены квантово-химические расчеты вероятных структур ионов никеля (II) и сорбированных комплексных соединений.

**Список литературы**

1. Сидоренко Г.И., Ицкова А.И. Никель: гигиенические аспекты охраны окружающей среды. – М.: Медицина, 1980. – 176 с.
2. Ягодин Б.А., Говорина В.В., Виноградова С.Б. Никель в системе почва–удобрения–растения–животные и человек // Агрехимия. – 1991. – С. 128–138.
3. Дударева Г.Н., Нгуен Н.А.Т., Сырых Ю.С. Изучение адсорбционной активности углеродных сорбентов к ионам никеля // Вестник ИрГТУ.- 2010.- № 7 (47)- С. 147-151.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2006. – 527 с.
5. Пепкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. – М.: Наука, 1966. – 203 с.
6. Применение производных гидразина в аналитической химии. Гидразидины как реагенты для избирательного определения никеля / Г.Н. Дударева, А.В. Долгорев, Ю.П. Китаев и др. // Журн. аналит. химии. – 1984. – № 7. – С. 1285–1291.

**CARBON SORBENTS FOR SELECTIVE EXTRACTION OF NICKEL (II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS****G.N. Dudareva<sup>1</sup>, A.I. Vezentsev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Irkutsk State Technical University,  
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,  
Russia

E-mail: gndudareva@mail.ru

<sup>2</sup> Belgorod State National Research  
University, 85, Pobedy St., Belgorod,  
308015, Russia

E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

Study of the sorption of nickel (II) ions from aqueous solutions with use of two types of carbon sorbents was made. Maximum adsorption value is observed in alkaline solutions. Adsorption isotherms of nickel (II) ions by use of initial and modified sorbents in static conditions for different temperatures were obtained. Definition of nickel (II) ion concentration after its sorptive extraction from industrial waste water was provided.

Keywords: carbon sorbents, modification, organic reagents, nickel (II) ions, adsorption.