

УДК 543.544

## СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ РАСТВОРАХ

© В. И. Дударев, Е. Г. Филатова, Г. Н. Дударева,  
О. В. Климова, Л. А. Минаева, О. И. Рандин<sup>1</sup>

*Статья поступила 19 декабря 2013 г.*

Изучена адсорбционная активность углеродных сорбентов по отношению к ионам никеля (II). Найдены оптимальные условия процесса адсорбции и вычислены его характеристические параметры. Разработана методика концентрирования и определения никеля в производственных растворах. Относительное стандартное отклонение при определении сотых долей мг/дм<sup>3</sup> составляет 0,08. Установлена возможность сорбционного концентрирования и разделения ряда ионов тяжелых металлов с применением углеродных сорбентов.

**Ключевые слова:** сорбционное концентрирование; ионы тяжелых металлов; углеродные сорбенты; никель.

Сорбционное концентрирование следов элементов является одним из важных приемов анализа, позволяющих существенно повышать точность и правильность определения [1 – 4]. Как отметил Ю. А. Золотов, в нашей стране создана общая методология аналитического концентрирования [5]. В мире выполняют большое количество исследований в этом направлении [6 – 13]. В качестве сорбентов применяют органические ионообменные и хелатообразующие материалы, разнообразные виды неорганических материалов (гидроксиды металлов, цеолиты, глины, всевозможные гели и золи и т.п.), а также комбинированные материалы, содержащие ту, и другую основу, или импрегнированные и модифицированные составы [1 – 13]. Синтезированные в лабораторных условиях или полученные в промышленных масштабах углеродные сорбенты, которые проявляют сорбционную активность по отношению к различным ионам тяжелых металлов, являются объектами нашего исследования [14]. Сорбенты имеют развитую пористую структуру и значительную удельную поверхность. Обладая высокой термической, механической и химической

устойчивостью, эти материалы являются весьма перспективными для решения целого ряда аналитических и технологических задач [15].

Наиболее важными характеристиками сорбентов являются их селективность и сорбционная емкость по отношению к конкретным ионам металлов. Зависят эти свойства от природы исходного сырья, применяемого для получения сорбентов, и от условий их производства. Безусловно, немаловажную роль играют и параметры непосредственного извлечения металлов из тех или иных растворов. Одним из удачных видов сырья для производства сорбентов являются ископаемые каменные угли. Они изначально содержат в своем составе более двухсот химических соединений, которые при переработке углей создают на поверхности сорбентов большое количество функционально-активных центров. Именно они и отвечают за высокую емкость и селективность извлечения ионов металлов. Избирательное поведение углеродных сорбентов по отношению, например, к цианистым комплексам золота позволило создать широко применяемые промышленные технологии извлечения золота из растворов [16].

В данной работе приведены результаты исследования углеродных сорбентов, полученных из длинно-

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск, Россия;  
e-mail: vdudarev@istu.edu

пламенных каменных углей. Сорбенты представляют собой черные гранулы неправильной формы с размером частиц от 0,5 до 2,0 мм. Суммарная открытая пористость составляет 0,61 см<sup>3</sup>/г, а удельная поверхность — 550 м<sup>2</sup>/г. Сорбенты проявляют амфотерные ионообменные свойства. Статическая катионообменная емкость 0,92 мг-экв/г и анионообменная емкость 7,52 мг-экв/г определены нами методом обратного титрования равновесных систем с использованием 0,1 М растворов HCl и NaOH.

Адсорбционную активность изучали по отношению к ионам хрома (III, VI), марганца (II), железа (III), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с применением методов переменных навесок и переменных концентраций. Адсорбцию из растворов проводили в статических и динамических условиях. Предварительно из кинетических кривых определяли время установления равновесия в системе «сорбент – раствор соли металла». В качестве сорбатов использовали растворы солей K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, CrCl<sub>3</sub>, MnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>, NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O квалификации хч. Концентрацию ионов металлов варьировали от 1 до 200 мг/л. Время контактирования сорбента с растворами соответствующих металлов составляло до 72 ч. Адсорбцию при повышенных температурах 313 и 333 К проводили в термостатированной установке, для перемешивания использовали магнитную мешалку ММ-5, кислотность растворов контролировали с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом. Необходимое значение pH в буферном растворе создавали смешением 0,2 М растворов NH<sub>3</sub> и уксусной кислоты.

Ниже приведены результаты исследований на примере ионов никеля (II). Никель является одним из ценных технологических материалов, широко используемых промышленностью [17]. В то же время этот элемент — серьезный антропогенный загрязнитель, попадающий в окружающую среду при производстве металла [18] и использовании, например, в гальваническом переделе [19] или в качестве катализатора.

Сорбенты модифицировали органическими реагентами, избирательно взаимодействующими с ионами никеля (II). Модифицирование сорбентов диметилглиоксимом (ДМГ) проводили из 10 %-ного раствора NaOH и 96 %-ного этилового спирта с использованием стандартного приема пропитки и последующей сушки образцов до постоянного веса.

Для определения области pH максимальной адсорбции в статических условиях для изучаемых сорбентов строили зависимости сорбции от pH в диапазоне от 1 до 11,5 (рис. 1). К навеске сорбента 0,1 г приливали 50 мл раствора сульфата никеля (II) и буферный раствор. Полученную систему перемешивали в течение 30 мин, после чего определяли остаточную концентрацию ионов Ni (II) в растворе. Выборочно определяли содержание никеля в сорбенте, для чего сорбент подвергали кислотному разложению в

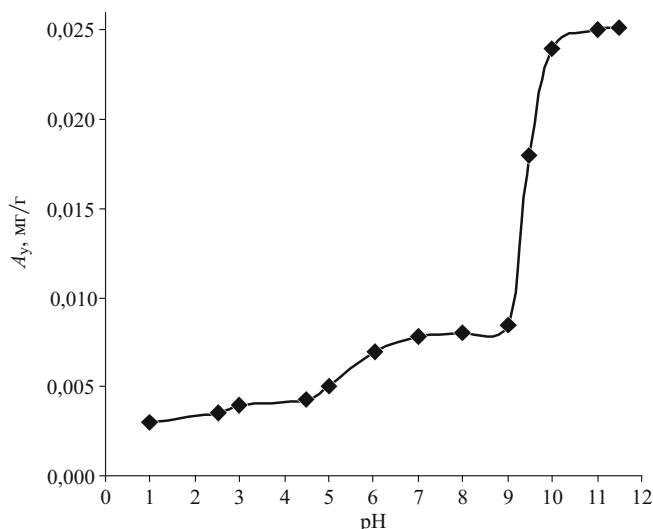


Рис. 1. Зависимость адсорбции ионов никеля (II) от кислотности среды

смеси концентрированных серной и азотной кислот. После полного разложения образца проводили определение никеля. Результаты контролировали посредством атомно-адсорбционного анализа по стандартной методике [20].

Из рис. 1 видно, что сорбент проявляет адсорбционную активность к ионам никеля в слабощелочной и щелочной средах. Адсорбция резко возрастает при pH 9,5, что может быть связано с изменением свойств поверхности сорбентов и состояния сорбата в растворе. При pH > 9,5 никель в растворе находится в виде аммиачного комплекса  $Ni(NH_3)_n^{2+}$ , где  $n_{max} = 6$ . С увеличением pH происходит постепенное замещение молекул аммиака в координационной сфере никеля на гидроксид-ионы с последующим выделением никеля из раствора в виде гидроксида при pH > 11,5. В условиях проведения адсорбции в интервале pH 9 – 11,5 формой присутствия никеля в растворе с учетом его констант гидролиза может быть  $Ni(NH_3)_n(OH)^+$ . В процессе адсорбции замечено небольшое снижение значений pH растворов на 0,1 – 0,5 единиц pH. Зависимость адсорбции от кислотности среды в случае модифицированного сорбента практически аналогична. Для исходного сорбента и его модифицированных аналогов получили кинетические кривые адсорбции и построили изотермы адсорбции никеля при 298, 318 и 338 К (рис. 2).

Установлено, что в процессе адсорбции с увеличением температуры емкость сорбента по отношению к никелю увеличивается. Вероятно, это связано с дополнительными затратами энергии на разрушение аквакомплексов никеля, существующих при указанных значениях кислотности среды [21]. Кинетические исследования показали, что адсорбционное взаимодействие протекает достаточно интенсивно. Время установления адсорбционного равновесия составляет 1 – 2 ч в зависимости от соотношения масс сорбента и раствора.

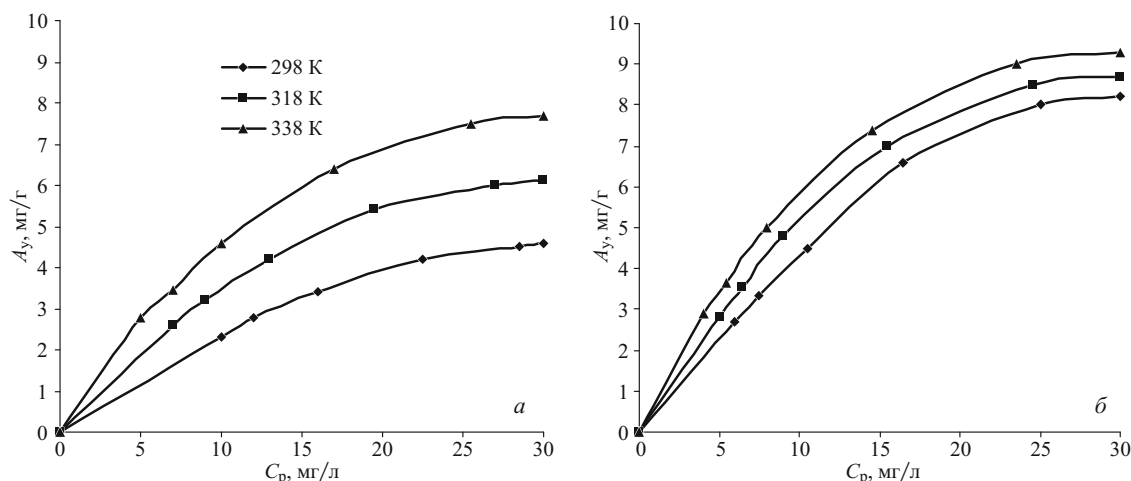


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов никеля (II) при разных температурах: а — исходный; б — модифицированный сорбент

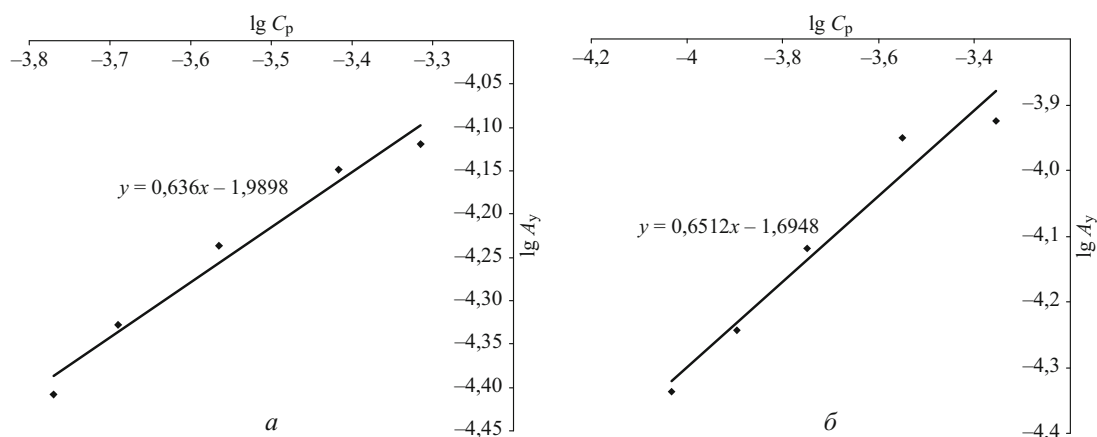


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов никеля (II) в координатах Фрейндлиха: а — исходный; б — модифицированный сорбент

Изотермы адсорбции ионов никеля (II) в средней части могут быть описаны уравнениями Фрейндлиха [22]. Изотермы в соответствующих координатах приведены на рис. 3.

По этим данным рассчитаны константы (табл. 1), позволяющие проводить сравнительную оценку эффективности сорбционной очистки различными сорбентами. В частности, по значению показателя  $K_f$ , фактически представляющего собой молярный коэффициент сорбции, можно сделать вывод, что адсорбция ионов никеля (II) на модифицированном сорбенте в начальный период времени протекает быстрее и с большей эффективностью.

Предельные параметры адсорбционного процесса могут быть получены при описании изотермы уравнением Ленгмюра [22]. Соответствующие изотермы для температуры 298 К приведены на рис. 4. Рассчитаны значения констант Ленгмюра (табл. 2). Максимальная

адсорбционная емкость исходного сорбента достигает  $0,55 \cdot 10^{-3}$  моль/г, а для модифицированного сорбента —  $0,80 \cdot 10^{-3}$  моль/г.

Изотермы адсорбции при разных температурах использованы для расчета изостерических теплот адсорбции. По углам наклона изостер (рис. 5) с использованием уравнения Клаузиуса – Клапейрона [22] найдены теплоты адсорбции  $Q$ , приведенные в табл. 2. Константы Ленгмюра (см. табл. 2) позволили также рассчитать значение энергии Гиббса, характеризующее адсорбционный процесс в целом. Сравнение этих значений для модифицированного ( $-8,2$  кДж/моль) и немодифицированного сорбентов ( $-9,3$  кДж/моль) свидетельствует о предпочтительном протекании адсорбции на модифицированном сорбенте.

Экстракционно-фотометрическое определение никеля (II) в смеси осуществляли с помощью избирательного к ионам никеля (II) реагента — 2-(4-метоксифенил)-4-(2-нитрофенил)ацетгидразида (АГ). Реакция протекает в водно-ацетоновой среде с объемным содержанием ацетона не менее 20 %. В слабощелочной среде (рН 8,0 – 9,5) происходит образование комплексного соединения синего цвета с соотношением  $Ni:AG = 1:1$ . Данное соединение хорошо извлекает-

Таблица 1. Константы уравнения Фрейндлиха

| Кон-<br>станты | Исходный сорбент |       |       | Модифицированный сорбент |       |       |
|----------------|------------------|-------|-------|--------------------------|-------|-------|
|                | 293 К            | 313 К | 333 К | 293 К                    | 313 К | 333 К |
| $K_f$          | 0,16             | 0,21  | 0,24  | 0,22                     | 0,26  | 0,38  |
| $n$            | 1,82             | 1,91  | 1,99  | 1,53                     | 1,59  | 1,66  |

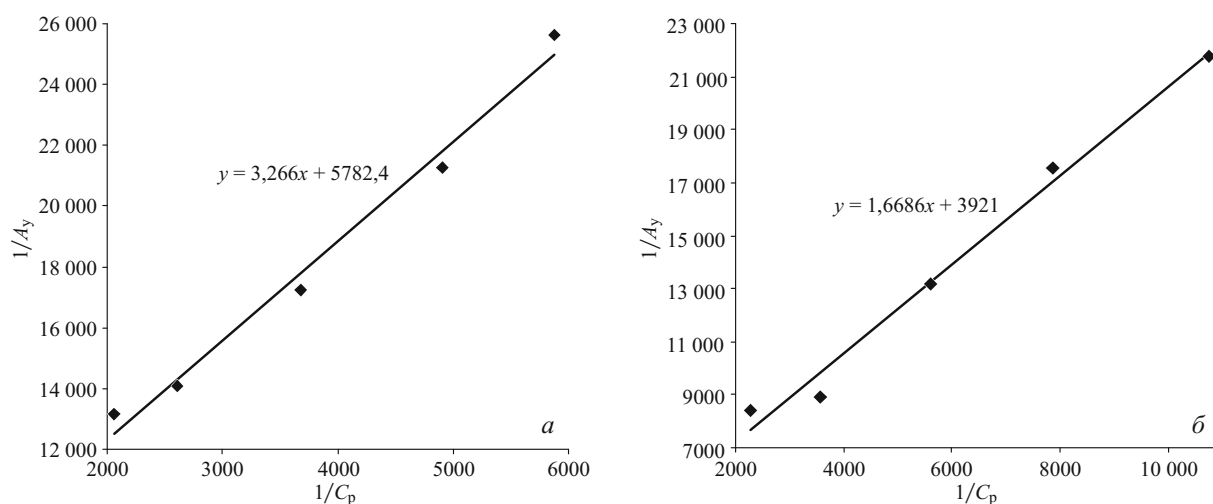


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов никеля (II) в координатах Ленгмюра: *а* — исходный; *б* — модифицированный сорбент

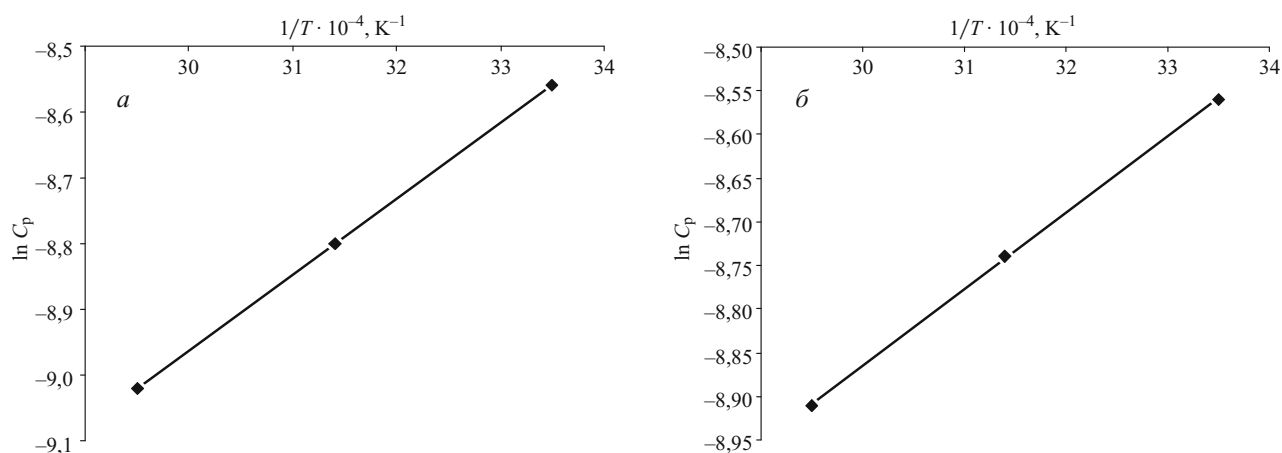


Рис. 5. Изостеры адсорбции ионов никеля (II): *а* — исходный сорбент; *б* — модифицированный сорбент

ся в полярные органические растворители, например бутанол. За счет экстракции возможно значительное повышение чувствительности определения никеля (II). Изучение избирательности предлагаемой реакции показало, что в оптимальных условиях ее проведению не мешают 2000-кратные количества алюминия, цинка, 300-кратное — железа (III), 150-кратное — марганца (II), 10-кратное — меди (II). Коэффициент селективности при этом достигает 160.

В условиях проведения реакции максимум полосы поглощения реагента находится при  $\lambda_{\text{макс}} = 440$  нм, комплексного соединения —  $\lambda_{\text{макс}} = 590$  нм. Присутствие органического растворителя с низкой диэлектрической проницаемостью (ацетона), хорошо смешивающегося с водой, позволяет повысить чувстви-

тельность определения никеля за счет увеличения молярного коэффициента поглощения комплекса и избирательность — за счет уменьшения влияния на взаимодействие сопутствующих ионов. Кроме того, присутствие органического растворителя приводит к батохромному смещению максимума полосы поглощения комплекса и увеличению контрастности реакции.

Сорбционный метод извлечения и концентрирования никеля экономически целесообразен лишь при условии многократного использования сорбентов. Изучена регенерация углеродных сорбентов, насыщенных ионами никеля (II), методом химической обработки. В качестве элюентов использовали водные растворы соляной кислоты разбавления от 1:1 до 1:20.

Таблица 2. Термодинамические константы адсорбции

| Константы                 | Исходный сорбент |       |       | Модифицированный сорбент |       |       |
|---------------------------|------------------|-------|-------|--------------------------|-------|-------|
|                           | 293 К            | 313 К | 333 К | 293 К                    | 313 К | 333 К |
| $A_{\text{св}}$ , ммоль/г | 0,27             | 0,41  | 0,55  | 0,35                     | 0,47  | 0,63  |
| $K_p$                     | 1800             | 2100  | 2700  | 2362                     | 2639  | 2822  |
| $\Delta G$ , кДж/моль     | -8,2             | -8,7  | -9,6  | -9,3                     | -9,8  | -10,6 |
| $Q$ , кДж/моль            |                  | -19,5 |       |                          | -21,0 |       |

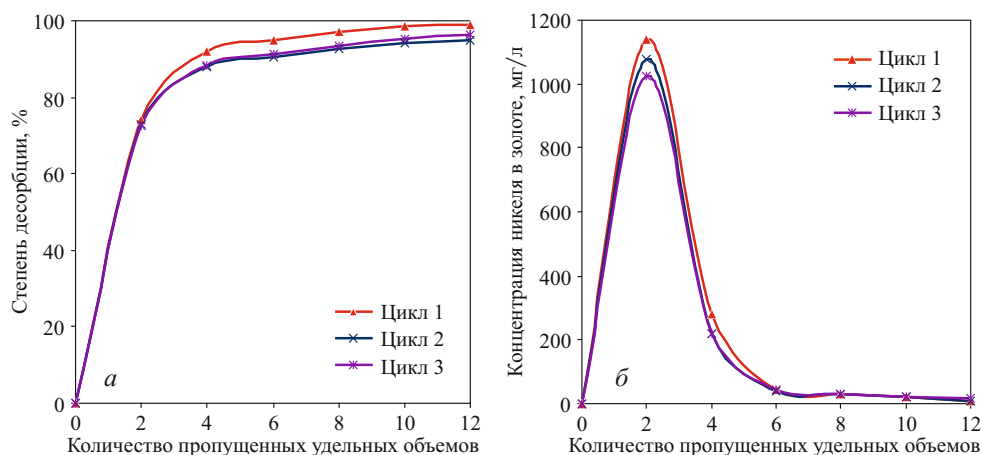


Рис. 6. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые десорбции ионов никеля (II)

Для исходного сорбента оптимальное разбавление составляет 1:15, для модифицированного — 1:12 (2,7 %). Степень десорбции ионов никеля в статическом режиме более 94 %. Растворы данных кислот были использованы при проведении регенерации в динамическом режиме. Определена оптимальная удельная нагрузка, которая составила  $10 \text{ ч}^{-1}$ . Через углеродный сорбент, предварительно насыщенный ионами никеля (цикл 1 — динамическая обменная емкость (ДОЕ) = 4,95 мг/г, цикл 2 — ДОЕ = 4,73 мг/г, цикл 3 — ДОЕ = 4,51 мг/г), пропускали раствор соляной кислоты. Опыт проводили до полного отсутствия ионов никеля в десорбате. Результаты десорбции ионов никеля в динамическом режиме представлены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что степень десорбции ионов никеля в динамическом режиме более 94 %. Для обеспечения глубокой десорбции необходимо пропустить не менее 12 удельных объемов HCl. Максимальная десорбция достигается уже на втором пропущенном удельном объеме, а через три цикла десорбции ионов никеля адсорбционная емкость составляет 91,1 %. Для более полного извлечения ионов никеля целесообразно проводить десорбцию соляной кислотой с концентрацией 2,57 %, соответствующей разбавлению 1:13. Сочетание стадий адсорбции — десорбции и экстракции в органический растворитель снижает минимальное определяемое содержание никеля (II) до 0,03 мкг/мл.

Разработана методика сорбционного концентрирования и определения никеля в производственных растворах комбината «Норильский никель». Навеску углеродного сорбента 200 – 500 мг помещали в 100 –

200 мл исследуемого раствора с концентрацией никеля до  $30 \text{ мг/дм}^3$  в конической колбе вместимостью 250 – 300 см<sup>3</sup>, создавали оптимальное значение pH добавлением раствора  $\text{NH}_3$  (1:1) и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 30 мин. Далее сорбент отфильтровывали на фильтр «синяя лента», ополаскивали 2 – 3 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и десорбировали ионы никеля 15 – 20 см<sup>3</sup> раствора HCl (1:12) в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Отбирали аликвотную часть раствора, содержащую до 20 мкг никеля, в делительную воронку вместимостью 150 – 200 см<sup>3</sup>. При малом содержании никеля в воронку количественно переносили весь фильтрат. К раствору в делительной воронке приливали 2 см<sup>3</sup> 10 %-ной сегнетовой соли, 10 см<sup>3</sup> 0,02 %-ного раствора реагента в ацетоне, раствор  $\text{NH}_3$  (1:1) до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге и 5 см<sup>3</sup> буферного раствора с pH 8,5 – 9,0. Добавляли 10 см<sup>3</sup> бутанола, насыщенного водой, и экстрагировали комплексное соединение в течение 30 с. Нижний водный слой сливали, бутанольный экстракт через верхнее отверстие делительной воронки наливали в кювету с  $l = 20 \text{ мм}$  и фотометрировали при 590 нм. Степень извлечения никеля при объемном соотношении водной и органической фаз 5:1 составляла 97 %, коэффициент распределения — 210, расчетное время выполнения анализа — 45 мин, концентрационный коэффициент распределения [8]  $D_p = 1800 \text{ мл/г}$ , коэффициент концентрирования никеля после сорбции достигал 160.

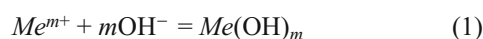
Результаты определения никеля в производственных растворах приведены в табл. 3.

Аналогичные исследования были проведены и для вышеперечисленных ионов переходных металлов. Анализ результатов позволяет заключить, что существенное влияние на избирательность извлечения оказывают ионное состояние металлов и кислотность среды. Ионное состояние металлов в растворах мы оценивали, используя возможности спектрофотометрического анализа [23] и квантово-химических расчетов [24], корректировали результаты, опираясь на диаграммы Пурбе и диаграммы Фроста [25].

Таблица 3. Результаты определения никеля в производственных растворах ( $n = 4$ ;  $t_{0,95;3} = 3,18$ )

| Найдено никеля, мг/дм <sup>3</sup> |                  | $S_r$      |               |
|------------------------------------|------------------|------------|---------------|
| до сорбции                         | после сорбции    | до сорбции | после сорбции |
| $0,75 \pm 0,05$                    | $0,095 \pm 0,07$ | 0,035      | 0,069         |
| $0,84 \pm 0,04$                    | $0,064 \pm 0,08$ | 0,029      | 0,084         |

Максимальная сорбционная емкость сорбентов проявляется (табл. 4), как правило, при значениях pH, соответствующих области осаждения гидроксидов (исключение составляют ионы хрома (VI), которые адсорбируются в кислой среде), практически для всех рассматриваемых ионов металлов. На основании этого можно заключить, что уравнение, описывающее реакцию осаждения,



можно использовать для описания процесса адсорбции



В этом случае идет процесс замещения в функционально-активных группах, закрепленных на углеродной поверхности, с выделением протонов, что приводит к понижению pH системы, наблюдаемому нами при протекании адсорбции, и свидетельствует об ионообменном механизме адсорбционного извлечения металлов. Равновесный процесс адсорбции характеризуется константой равновесия:

$$K_p = [RCOMe][H^+]/[Me^{n+}][RCON]. \quad (3)$$

Поскольку концентрации  $[RCOMe]$  и  $[RCON]$  можно условно принять за единицу как «концентрации» в твердой фазе, то уравнение (3) принимает вид

$$K_p = [H^+]/[Me^{n+}]. \quad (4)$$

В свою очередь константа равновесия связана со свободной энергией Гиббса уравнением  $-\Delta G = RT \ln K_p$  [21], тогда адсорбция рассматриваемых ионов металлов на углеродных сорбентах будет описываться уравнением

$$-\Delta G = RT \ln [H^+]/[Me^{n+}]. \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что процесс адсорбции в основном зависит, кроме кислотности среды, от кон-

центрации металлов в растворе и от температуры, что и наблюдается на практике. Обратно пропорциональная функциональная зависимость концентрации металла и изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$  показывает, что чем выше значение концентрации металла, тем больше уменьшение  $\Delta G$  и тем более вероятен процесс адсорбции. Предварительные кинетические исследования показали, что адсорбционное взаимодействие в системе металлсодержащий раствор — углеродный сорбент протекает достаточно интенсивно. При исходной концентрации металлов 10 – 15 мг/л за 30 – 45 мин достигается степень насыщения сорбента 80 – 90 %. Для количественной оценки процесса адсорбции использовали метод логарифмирования кинетических кривых [22]. Расчет значений констант скорости адсорбции выполняли после преобразования кинетических уравнений по формуле  $K_c = \lg C_0 - \lg C/0,4346t$ . Полученные результаты приведены в табл. 4. Высокие кинетические характеристики углеродных сорбентов подтверждают полученные значения энергии активации процессов, вычисленные по уравнению Аррениуса  $K_c = A \exp(-E/RT)$  после построения графической зависимости  $\lg K_c = f(1/T)$ .

При оптимальных значениях pH методами переменных навесок и переменных концентраций были получены изотермы адсорбции ионов металлов на углеродных сорбентах. Изотермы отражают возможности концентрирования металлов, поскольку показывают зависимость сорбционной емкости от равновесной концентрации ионов металлов в растворах. Функционально изотермы адсорбции ионов металлов углеродными сорбентами описываются изотермами мономолекулярной сорбции, в частности уравнениями Фрейндлиха и Лэнгмюра [22].

Коэффициент  $K_f$  в уравнении Фрейндлиха — это практически молярный коэффициент адсорбции, по-

**Таблица 4.** Сравнительные параметры адсорбции ионов металлов

| Параметры и константы       | Температура, К | Хром (III) | Хром (VI) | Марганец (II) | Железо (III) | Кобальт (II) | Никель (II) | Медь (II) |
|-----------------------------|----------------|------------|-----------|---------------|--------------|--------------|-------------|-----------|
| pH <sub>опт</sub>           | 293            | 5,0 – 7,0  | 1,5 – 2,5 | 8,5 – 10,5    | 3,0 – 5,0    | 7,5 – 9,5    | 10,0 – 10,5 | 7,0 – 9,0 |
| $K_c \cdot 10^{-4}, c^{-1}$ | 293            | 0,81       | 4,10      | 0,47          | 0,58         | 0,69         | 0,21        | 0,34      |
| $E, кДж/моль$               |                | 16,6       | 8,9       | 17,0          | 18,0         | 19,0         | 10,1        | 24,9      |
| $K_f$                       | 293            | 0,30       | 0,88      | 0,37          | 0,58         | 0,83         | 0,16        | 1,29      |
|                             | 313            | 0,28       | 1,08      | 0,32          | 0,53         | 0,70         | 0,21        | 1,21      |
|                             | 333            | 0,25       | 1,49      | 0,28          | 0,44         | 0,67         | 0,24        | 1,19      |
| $n_f$                       | 293            | 1,14       | 2,50      | 3,60          | 3,70         | 2,53         | 1,82        | 3,22      |
| $A_{\infty}, ммоль/г$       | 293            | 0,51       | 1,18      | 0,59          | 0,79         | 0,99         | 0,27        | 1,42      |
|                             | 313            | 0,49       | 1,35      | 0,44          | 0,74         | 0,81         | 0,41        | 1,32      |
|                             | 333            | 0,43       | 1,90      | 0,39          | 0,65         | 0,77         | 0,55        | 1,29      |
| $K_p \cdot 10^{-3}$         | 293            | 6,9        | 3,6       | 7,0           | 7,1          | 8,7          | 1,8         | 8,1       |
|                             | 313            | 6,8        | 5,7       | 6,6           | 7,0          | 8,6          | 2,1         | 7,9       |
|                             | 333            | 6,7        | 9,7       | 6,2           | 6,9          | 8,5          | 2,7         | 7,7       |
| $Q, кДж/моль$               |                | 11,0       | 27,7      | 11,5          | 12,0         | 14,0         | 19,5        | 15,0      |
| $-\Delta G, кДж/моль$       |                | 12,0       | 9,2       | 13,5          | 14,0         | 15,0         | 8,2         | 16,0      |
| ОЭО                         |                | 1,66       | 1,66      | 1,55          | 1,83         | 1,88         | 1,91        | 1,90      |

казывающий, какова будет емкость любого сорбента при равновесной концентрации определяемого элемента в растворе, равной 1 моль/л. Естественно, что коэффициент Фрейндлиха  $K_f$  напрямую зависит от природы сорбентов и должен использоваться для сравнительной оценки их сорбционных возможностей. Как уже было показано, на величину сорбционной емкости согласно уравнению (5) должна влиять и температура процесса, поэтому нами установлена эта зависимость (см. табл. 4). Полученные данные использованы для построения изостер сорбции  $\ln C = f(1/T)$  и расчета изостерических теплот сорбции.

Сравнение результатов показывает, что исследуемые ионы металлов по адсорбционной активности располагаются в ряд  $\text{Cu (II)} > \text{Cr (VI)} > \text{Co (II)} > \text{Fe (III)} > \text{Mn (II)} > \text{Cr (III)} > \text{Ni (II)}$ . Анализ экспериментальных значений энергии активации процесса сорбции в статических условиях свидетельствует о его протекании в переходной (от кинетической к диффузионной) области.

Адсорбцию ионов металлов можно рассматривать как сумму одновременно протекающих процессов диффузии и закрепления молекул сорбируемого вещества на активных центрах углеродного сорбента. С повышением температуры адсорбция ионов металлов на углеродных сорбентах снижается (за исключением ионов никеля (II) и хрома (VI)). С увеличением заполнения поверхности теплота адсорбции снижается, что говорит об энергетической неоднородности поверхности углеродных сорбентов. В начале заполнения участки, имеющие больший адсорбционный потенциал, поэтому первые порции сорбата связываются прочнее. При адсорбции ионов никеля (II) и хрома (VI), вероятно, важное значение приобретает устойчивость аквакомплексов этих ионов при оптимальной кислотности среды. Для их разрушения, как показали квантово-химические расчеты, при сорбции требуются дополнительные затраты энергии.

Эффективно десорбировать ионы металлов с насыщенных сорбентов можно методами химической обработки разбавленными растворами минеральных кислот — серной и соляной. Одновременно протекает регенерация углеродного сорбента, позволяющая повторно использовать его в циклическом режиме. Изучено влияние концентрации элюента, удельной нагрузки, температуры десорбции. При работе с псевдоожиженным слоем сорбента эффективность процессов зависит от интенсивности перемешивания и прочности сорбента. Повышение температуры процесса способствует повышению количественных и кинетических параметров десорбции и регенерации в несколько раз. Десорбция горячим 0,1 М раствором (50 °C) HCl позволяет извлекать ионы металлов практически на 98 %. Адсорбционная активность снижается на 3–5 % при проведении 6 циклов сорбции — десорбции.

Технология сорбционного концентрирования ионов тяжелых металлов использована нами для кондиционирования промышленных растворов металлургических предприятий и очистки сточных вод подразделений РЖД. Наличие различий сорбционной активности при разной кислотности среды позволяет использовать этот фактор для селективного извлечения интересующего металла. Изменение температуры среды дает при этом возможность повышать или понижать степень его извлечения. Как показали испытания, возможно селективное извлечение целевого компонента, например никеля (II), из солевых стоков электролизного производства с возвратом концентрированного раствора в электролитический процесс. При доочистке сточных вод целесообразна работа сорбционных колонн в динамическом режиме с псевдоожиженным слоем сорбента. Проведение адсорбции ионов металлов при их совместном присутствии в растворе приводит к синергетическому эффекту, когда суммарная емкость превышает сумму предельных значений емкости для индивидуальных ионов металлов. Время защитного действия сорбента при средних равновесных концентрациях ионов металлов от 0,25 до 0,80 мг/л составляет 250 ч на 1570 удельных объемов пропускаемых стоков.

Представленные металлы расположены в порядке возрастания заряда ядра в Периодической системе Д. И. Менделеева, что предполагает существование закономерностей извлечения ионов металлов углеродным сорбентом в однотипных условиях. К сожалению, такие характеристики, как атомные, ковалентные и ионные радиусы элементов, потенциалы ионизации и сродство к электронам, не коррелируют с адсорбционными характеристиками. Интересную, с нашей точки зрения, закономерность можно проследить, если применить для сравнения значения относительной электроотрицательности (ОЭО) этих металлов (см. табл. 4). С ростом электроотрицательности возрастает значение предельной адсорбционной емкости сорбентов. Адсорбция ионов хрома (VI) и никеля (II) стоит в этой закономерности особняком, вероятно, из-за того, что оптимальные условия проведения адсорбционных процессов с их участием существенно отличаются от других ионов.

В целом можно констатировать, что углеродные сорбенты являются эффективными материалами для извлечения ионов переходных металлов из растворов и могут быть рекомендованы для практического их выделения и концентрирования, особенно при необходимости работы в сложных высокотемпературных и сильноокислых средах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов. — М.: Химия, 1982. — 284 с.
2. Zolotov Yu. A., Kuzmin N. M. Preconcentration of Trace Elements. — Amsterdam: Elsevier, 1990. — 372 p.

3. Москвин Л. Н., Царицына Л. Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. — Л.: Химия, 1991. — 255 с.
4. Карпов Ю. А. Метрологические аспекты разделения и концентрирования в химическом анализе / Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 7. С. 686 – 687.
5. Золотов Ю. А. Разделение и концентрирование веществ: место в химическом анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. С. 5 – 6.
6. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. — М.: Химия, 1986. — 151 с.
7. Саввин С. Б., Дедкова В. П., Швоева О. П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов / Успехи химии. 2000. Т. 6. № 3. С. 203 – 217.
8. Сальникова Е. В., Мурсалимова М. Л., Стряпков А. В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов. — Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. — 157 с.
9. Prasad Rao T., Kala R., Daniel S. Metal ion-imprinted polymers — Novel materials for selective recognition of inorganics / *Analyt. Chim. Acta*. 2006. Vol. 578. N 2. P. 105 – 116.
10. Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Дмитриенко С. Г., Моросанова Е. И. Сорбционное концентрирование микроэлементов из растворов. Применение в неорганическом анализе. — М.: Наука, 2007. — 320 с.
11. Москвин Л. Н., Родинков О. В. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. — Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. — 352 с.
12. Цизин Г. И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России (1991 – 2010) / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 11. С. 1135 – 1143.
13. Неудачина Л. К., Пестов А. В., Баранова Н. В., Старцев В. А. Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционно-спектроскопического определения ионов переходных металлов / Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 238 – 250.
14. Леонов С. Б., Елшин В. В., Дударев В. И. и др. Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. — Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2000. — 268 с.
15. Мухин В. М., Клушин В. Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. — М.: Изд-во РХТУ, 2012. — 305 с.
16. Меретуков М. А. Активные угли и цианистый процесс. — М.: Руда и металлы, 2007. — 288 с.
17. Игневская Л. В. Особенности развития мировой никелевой промышленности на современном этапе / Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2006. № 1. С. 96 – 99.
18. Борбат В. Ф. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. — М.: Металлургия, 1976. — 359 с.
19. Виноградов С. С. Экология гальванических производств / Гальванотехника. 2011. № 1. С. 40 – 57.
20. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984. — 448 с.
21. Смирнов А. Д. Сорбционная очистки воды. — Л.: Химия, 1982. — 168 с.
22. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 2006. — 526 с.
23. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1986. — 432 с.
24. Дударева Г. Н., Рандин О. И. Сорбция ионов никеля (II) модифицированными углеродными сорбентами / Прикл. химия и биотехнология. 2013. № 1(4). С. 34 – 38.
25. Морозов И. В., Болталин А. И., Карпова Е. В. Окислительно-восстановительные процессы. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 2003. — 79 с.