

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 628.1

СОРБЦИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ НА ГИДРОКСИДЕ ЖЕЛЕЗА(III), СВЕЖЕОСАЖДЕННОМ ИЗ РАСТВОРА СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II). ЧАСТЬ 1. МЕХАНИЗМ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА

©2024 г. О. Д. Линников^{1,*}, И. В. Родина¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН),
ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: linnikov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.2023 г.

После доработки 03.09.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

В работе изучены сорбционные свойства гидроксида железа(III), полученного осаждением из раствора сульфата железа(II), в отношении ионов никеля. Исследование выполнено при комнатной температуре на модельном растворе сульфата натрия (400 мг/л), который имитировал загрязненные природные и сточные воды. Показано, что удаление ионов никеля из модельного раствора осадком свежесозданного гидроксида железа(III) при pH 7 и 8 с удовлетворительной точностью описывается классическими изотермами адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина – Радускевича. Рассчитанные по последнему уравнению значения свободной энергии адсорбции не превышают 8 кДж/моль, что свидетельствует о физической природе адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III). Наиболее полно 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. Сопоставление эффективности сорбционной очистки модельного раствора с помощью осадков гидроксида железа(III), полученных осаждением из растворов сульфата железа(II) и хлорида железа(III), показало, что наиболее глубокое удаление ионов никеля достигается при использовании осадков гидроксида железа(III), полученных из раствора FeCl_3 .

Ключевые слова: гидроксид железа(III), сульфат железа(II), никель, адсорбция, уравнение Ленгмюра

DOI: 10.31857/S0044185624010022, **EDN:** OPJMOO

ВВЕДЕНИЕ

Очистка природных и сточных вод от ионов никеля имеет большое значение для окружающей среды и здоровья человека ввиду их высокой токсичности. Так, ионы никеля способны вызывать онкологические заболевания, приводить к специфическим нарушениям в легких, отдышке. Кроме того, они могут накапливаться в организме человека [1, 2]. В связи с этим российскими нормативами для ионов двухвалентного никеля установлены очень низкие ПДК в питьевой воде (0.1 мг/л), а также водах, сбрасываемых в водоемы рыбохозяйственного значения (0.01 мг/л). Между тем, достижение таких низких остаточных концентраций ионов никеля в растворе при очистке загрязненных вод представляет собой

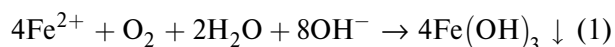
непростую задачу. Так, на большинстве российских предприятий очистку сточных вод от ионов тяжелых металлов производят путем их обработки известковым молоком, в результате которой pH раствора повышается до значений 8–10 и многие ионы тяжелых металлов выпадают в осадок в виде гидроксидов. Однако, как показывает практика, этот метод не всегда позволяет понизить остаточную концентрацию тяжелых металлов, и, в частности, ионов никеля, в очищаемом растворе до нормативных значений [3]. Аналогичная ситуация складывается и при очистке загрязненных природных вод. Одним из способов решения этой задачи является дополнительная очистка таких вод сорбционным методом.

В настоящее время опубликованы данные о возможности сорбции ионов никеля различными

ми углеродными, угольными и минеральными сорбентами [4–10]. Однако их промышленное применение часто сопровождается трудностями, связанными с утилизацией сорбентов после использования. Как известно, сорбционная емкость сорбентов, несмотря на их регенерацию, со временем постепенно снижается. И в какой-то момент приходится их менять. При этом возникает вопрос о безопасном захоронении или утилизации таких отработанных сорбентов, что не всегда может быть легко сделано. В связи с этим продолжается поиск новых эффективных сорбентов, которые можно было бы без затруднений утилизировать после применения. В этом плане представляется перспективным использование в качестве сорбентов оксидов и гидроксидов некоторых тяжелых металлов, в частности железа. Достоинством этих материалов является их компактность при малом размере частиц и, соответственно, высокой удельной поверхности, а также возможность утилизации после применения в металлургическом производстве. Кроме того, оксиды и гидроксиды железа могут быть получены при переработке отработанных сернокислых и серноокислых травильных растворов (ОТР), которые в больших количествах образуются на метизных и металлургических предприятиях. Это, с одной стороны, снизит стоимость сорбентов, а с другой — позволит переработать какую-то часть ОТР.

Отметим, что ранее нами были исследованы сорбционные свойства осадка гидроксида железа(III), полученного осаждением из раствора хлорида железа(III), в отношении ионов никеля при pH 7 и 8 [11, 12]. Установлено, что образующийся осадок имеет брутто-формулу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ и обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам никеля. Сорбция ионов никеля этим осадком обусловлена протеканием простой физической адсорбции и не сопровождается хемосорбцией или легированием осадка ионами никеля [11, 12].

Аналогичный осадок гидроксида железа(III) может быть также получен из раствора сульфата железа(II). Как известно, осаждение гидроксида железа(III) из растворов солей двухвалентного железа происходит за счет окисления последнего кислородом воздуха, присутствующим в растворенном виде в водных растворах, и при небольших концентрациях ионов железа(II) может быть описано обобщающим уравнением реакции:



По литературным данным, образующийся при этом осадок не всегда имеет брутто-формулу $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ [13–17]. И, по-видимому, его сорбционные свойства по отношению к ионам никеля будут отличаться от свойств ранее исследованного осадка гидроксида железа(III) с брутто-формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$, который осаждается из раствора хлорида железа(III) при pH 7 и 8 [11, 12]. В связи с этим целью данной работы является изучение возможности сорбции ионов никеля свежесоздавшимся осадком гидроксида железа(III), полученным из раствора сульфата железа(II). Представляет интерес также вопрос о составе и структуре осадка гидроксида железа(III), осаждающегося из раствора сульфата железа(II) в условиях наших экспериментов, а также сопоставление сорбционных свойств по отношению к ионам никеля осадков гидроксида железа(III), полученных осаждением из растворов сульфата железа(II) и хлорида 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), осажденным из раствора сульфата железа(II) при pH 7 и 8, а во второй — данные по структуре, составу и физико-химическим свойствам образовавшегося осадка гидроксида железа(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Эксперимент проводили следующим образом. В заданный объем модельного раствора при непрерывном его перемешивании магнитной мешалкой добавляли расчетное количество концентрированного раствора FeSO_4 (13.57 г/л). Затем для осаждения гидроксида железа(III) его подщелачивали раствором NaOH (5 г/л) до pH 7

или 8. После введения щелочи модельный раствор продолжали перемешивать еще в течение 60 мин для завершения осаждения в нем осадка гидроксида железа(III). При этом pH раствора 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 его pH до требуемого значения (7 или 8) и продолжали перемешивать еще в 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 сорбционного равновесия между ним и ионами никеля. Затем 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(II) в модельном растворе 12,5, 25, 50 и 100 мг/л и концентрацией ионов никеля в нем 3,13, 6,25 и 10 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 [4, 18].

Величину pH во всех опытах контролировали с помощью pH-метра “АНИОН 4100”. При этом

электроды pH-метра были постоянно погружены в модельный раствор в течение всего эксперимента.

Перемешивание растворов в ходе экспериментов осуществлялось с помощью мешалки MR Hei-Tec (Heidolph Instruments GmbH & Co. KG). Скорость перемешивания составляла 650 об/мин, что позволяло поддерживать во взвешенном состоянии образующийся в растворе осадок гидроксида железа(III).

Фильтрацию растворов производили через бумажный фильтр “синяя лента”. Длительность фильтрации составляла около 15 мин.

При определении концентрации ионов никеля в растворе, чтобы исключить возможное искажение результатов анализа при фильтрации 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 колориметрическим методом с диметилглиоксимом [19] на фотоколориметре КФК-2. Всего делали по три параллельных определения концентрации ионов никеля в растворе. Полученные результаты усредняли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция при pH 7

На рис. 1а показано изменение остаточной концентрации ионов никеля в модельном рас-

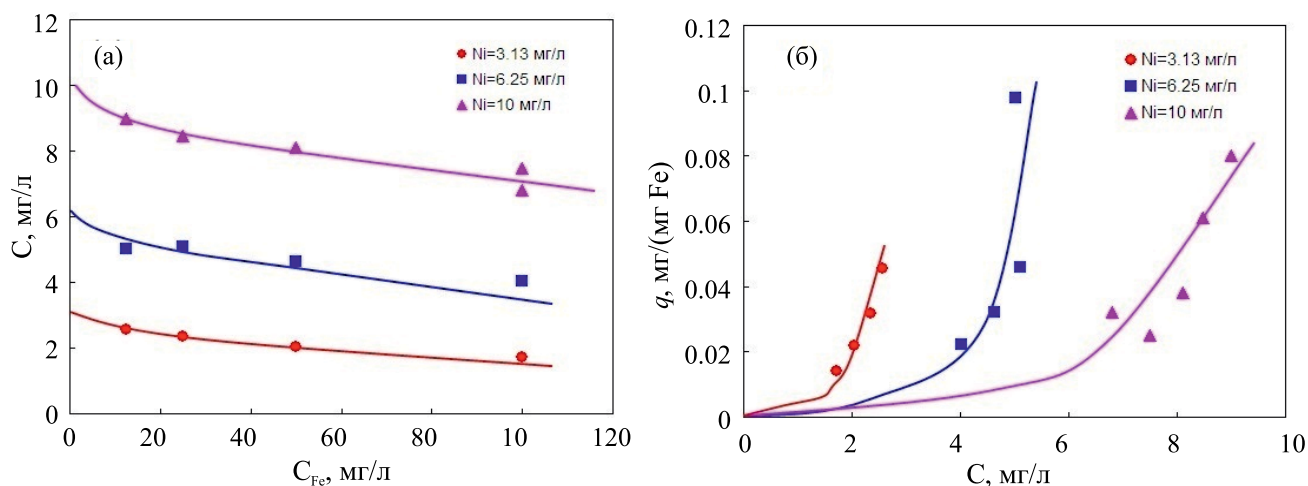


Рис. 1. (а) — изменение концентрации ионов никеля в модельном растворе при его сорбции при pH 7 на образовавшемся в растворе при pH 7 осадке гидроксида железа(III); (б) — изотермы сорбции ионов никеля на осадке гидроксида железа(III) при pH 7. C — концентрация ионов никеля в растворе; C_{Fe} — начальная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

творе при pH 7 при увеличении в нем начальной концентрации ионов железа(II), предварительно введенных в раствор для осаждения гидроксида железа(III). Как видно, 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(II) в растворе 100 мг/л, концентрация ионов никеля снижается с 10 мг/л до 6.8–7.5 мг/л, с 6.25 мг/л до 4.02 мг/л и с 3.13 мг/л до 1.72 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, как и ранее [11], имеет размерность мг/(мг Fe). Это означает, что расчет сделан на начальную концентрацию ионов железа(II) 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 расчет 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 зависимостей на рис. 1б, как и ранее в [11], можно объяснить, если предположить, что осадки гидроксида железа(III), осажденные при разных начальных концентрациях ионов железа(II) в модельном растворе, имеют различную удельную поверхность. Другими словами, отсутствует прямая пропорциональность между начальной концентрацией ионов железа(II) в растворе 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(II), введенных в мо-

дельный раствор в начале опыта при получении в нем осадка гидроксида железа(III).

Из рис. 2 видно, что при таком расчете изотерм сорбции для каждой начальной концентрации ионов железа(II) в растворе наблюдается сорбционная зависимость, которую можно отнести к типичным изотермам L-типа [20]. Такой тип изотерм сорбции обычно хорошо описывается классическим уравнением Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции

$$q = q_{\infty} \frac{K_L \times C}{1 + K_L \times C}, \quad (2)$$

а также эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$q = K_F C^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

где q_{∞} — емкость адсорбционного моно слоя сорбента, мг/(мг Fe); K_L — константа адсорбционного равновесия, л/мг; K_F — коэффициент пропорциональности; n — показатель степени ($n > 1$).

В линейной форме уравнения (2) и (3) имеют, соответственно, следующий вид:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\infty}} + \frac{1}{q_{\infty} K_L} \times \frac{1}{C}, \quad (4)$$

$$\lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C. \quad (5)$$

Представляет интерес также оценка энергии взаимодействия адсорбированного вещества с сорбентом. Для этого часто используется уравнение Дубинина — Радускевича [5, 10]:

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

или (после логарифмирования) в линейной форме:

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

где k — константа, относящаяся к средней энергии адсорбции; ε — потенциал Поляни, рассчитываемый по формуле:

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

Свободная энергия адсорбции (E) находится по уравнению:

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

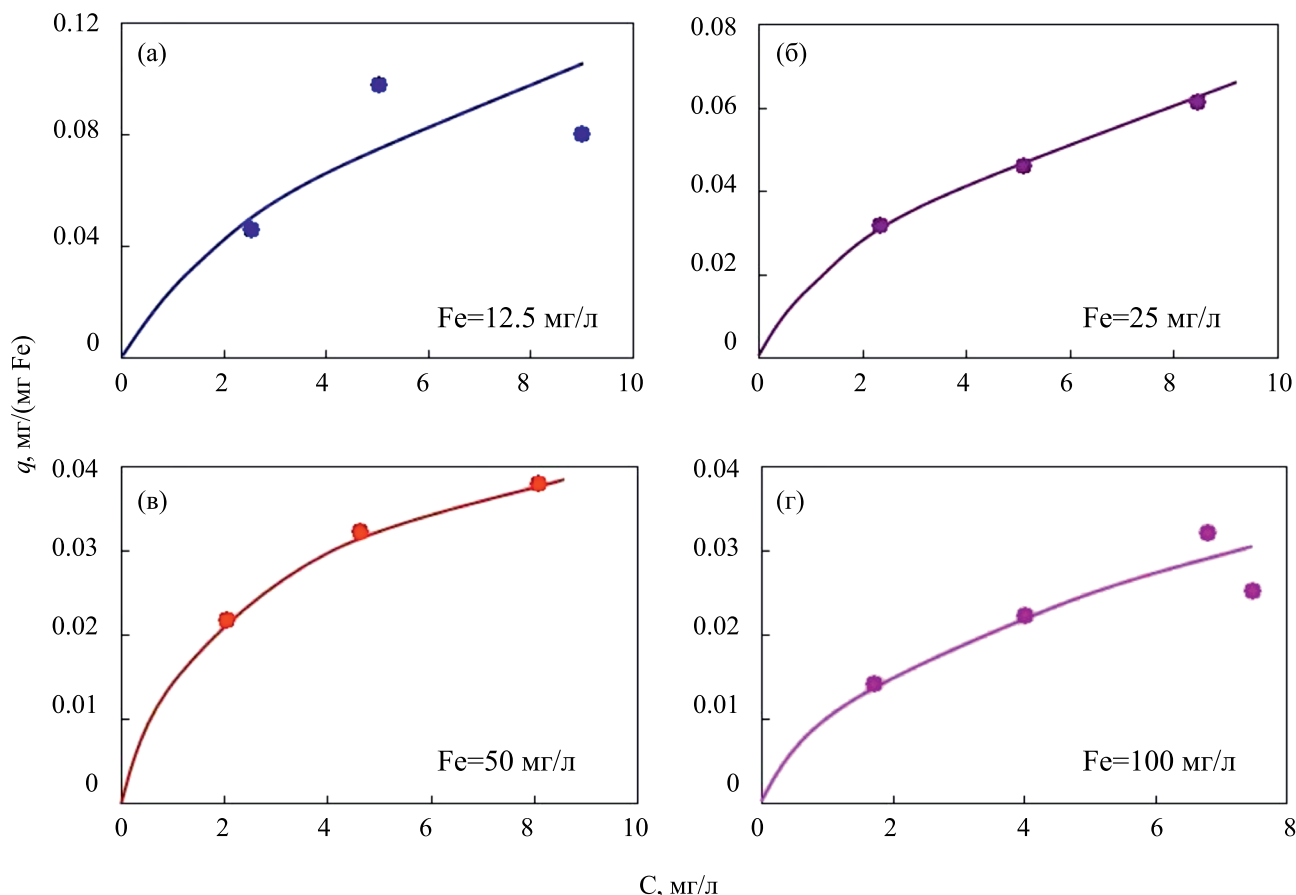


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов никеля при pH 7 осадками гидроксида железа(III), полученными осаждением в модельном растворе при pH 7 при разных начальных концентрациях ионов железа(II): (а) $C_{\text{Fe}} = 12.5 \text{ мг}/\text{л}$, (б) $C_{\text{Fe}} = 25 \text{ мг}/\text{л}$, (в) $C_{\text{Fe}} = 50 \text{ мг}/\text{л}$, (г) $C_{\text{Fe}} = 100 \text{ мг}/\text{л}$.

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 [5, 10].

Типичные результаты обработки экспериментальных данных в координатах уравнений (4), (5) и (7) показаны на рис. 3, из которого видно, что все полученные экспериментальные точки могут быть аппроксимированы прямыми. Это свидетельствует о том, что сорбция ионов никеля, образовавшихся в модельном растворе осадком гидроксида железа(III), может быть с удовлетворительной точностью описана классическими изотермами Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радушкевича. Рассчитанные по экспериментальным данным параметры уравнений (2), (3) и (6) приведены в табл. 1.

Сравнение коэффициентов корреляции уравнений (2), (3) и (6) (см. табл. 1) показыва-

ет, что они очень близки между собой и имеют достаточно высокие значения. В целом все три классические изотермы с удовлетворительной точностью описывают сорбцию ионов никеля осадком гидроксида железа(III), осажденным из раствора FeSO_4 . Сопоставление сорбционных емкостей осадков гидроксида железа(III) по отношению к ионам никеля, рассчитанных по уравнениям Ленгмюра и Дубинина – Радушкевича, показывает, что вычисление по изотерме Дубинина – Радушкевича дает более низкие значения этой величины. С ростом начальной концентрации ионов железа(II) в растворе сорбционная емкость осадков в обоих случаях снижается. Это косвенным образом подтверждает ранее сделанный вывод о зависимости удельной поверхности образующихся осадков от начальной концентрации ионов железа(II) в растворе. В данном случае наблюдается снижение удельной поверхности образующихся осадков за счет,

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

Начальная концентрация ионов железа(II) в модельном растворе, мг/л	12.5	25	50	100
Параметры уравнения Фрейндлиха				
K_F	0.0339	0.0203	0.0166	0.0111
n	2.15	1.95	2.45	2.09
R	0.740	0.999	0.993	0.937
Параметры уравнения Ленгмюра				
q_∞ , мг/(мг Fe)	0.1672	0.0878	0.0509	0.0406
K_L , л/мг	0.0124	0.2374	0.3673	0.3094
R	0.88	0.994	0.999	0.973
Параметры уравнения Дубинина – Радушкевича				
q_∞ , мг/(мг Fe)	0.1006	0.0601	0.0385	0.029
E , кДж/моль	0.668	0.767	0.920	0.938
R	0.892	0.960	0.991	0.937

по-видимому, агрегации (коагуляции) их частиц. Ясно, что при этом происходит внутреннее перекрывание поверхностей первичных частиц в агрегатах, т.е. часть их поверхности внутри агрегатов становится недоступной для раствора, что и приводит к снижению удельной поверхности такого агрегированного осадка.

Кроме снижения q_∞ с ростом C_{Fe} наблюдается также изменение величины константы адсорбционного равновесия K_L , а именно ее рост. Это, возможно, связано с изменением состояния поверхности осадка гидроксида железа(III) при коагуляции (агрегации) его частиц.

Рассчитанные по уравнению Дубинина – Радушкевича значения свободной энергии адсорбции (E) не превышают 8 кДж/моль (см. табл. 1), что указывает на физическую природу адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III).

Интересно сравнить полученные результаты с данными работы [11], где также при pH 7 изучалась сорбция ионов никеля на осадке гидроксида железа(III), но осажденном из раствора $FeCl_3$. Так, показатель степени уравнения Фрейндлиха

по данным [11] имеет на порядок более высокие значения, чем найденные в данной работе. Кроме того, в [11] наблюдается его довольно резкое снижение с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в растворе. При этом значения сорбционной емкости образовавшихся осадков в [11], рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Дубинина – Радушкевича, очень близки к найденным в данной работе (табл. 1). Однако если в [11] имеет место последовательное снижение константы адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра (K_L) с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в растворе, то в данной работе, наоборот, наблюдается ее рост с возможным выходом на плато. Вдобавок значения K_L , найденные в [11], почти на два порядка превышают аналогичные величины, полученные в данной работе (см. табл. 1). Все это может свидетельствовать о различиях в структуре образовавшихся осадков гидроксида железа(III), об их разных брутто-формулах.

Сорбция при pH 8

Изменение остаточной концентрации ионов никеля в модельном растворе при pH 8 при увеличении в нем начальной концентрации ионов

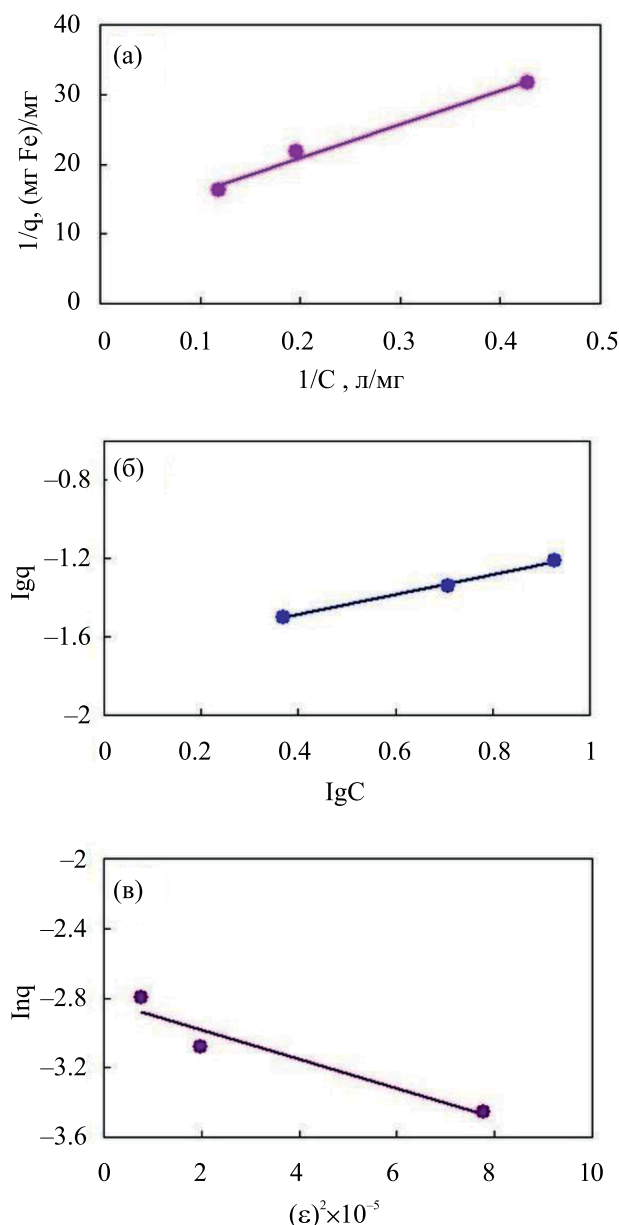


Рис. 3. Экспериментальные данные по сорбции ионов никеля при pH 7 осадком гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при pH 7 и $C_{\text{Fe}} = 25$ мг/л, в координатах уравнений: (а) – (4), (б) – (5), (в) – (7).

железа(II), предварительно введенных в раствор для осаждения гидроксида железа(III), показано на рис. 4а.

Как видно, в данном случае, так же как и при pH 7, наблюдается последовательное снижение остаточной концентрации ионов никеля в растворе при увеличении в нем концентрации осадка гидроксида железа(III). При этом имеет место более глубокая очистка раствора от ионов никеля. Например, если при pH 7 и начальной

концентрации ионов никеля в растворе 10 мг/л остаточная концентрация его ионов в растворе при $C_{\text{Fe}} = 100$ мг/л составляла 6.8–7.5 мг/л (рис. 1а), то при pH 8 в тех же экспериментальных условиях получаем $C = 3.4$ –3.6 мг/л (рис. 4а). Аналогично, если при pH 7, $C_{\text{Fe}} = 100$ мг/л и начальной концентрации ионов никеля в растворе 6.25 мг/л остаточная концентрация его ионов в растворе была равна 4 мг/л (рис. 1а), то при pH 8 в тех же экспериментальных условиях мы имеем $C = 2.4$ мг/л (рис. 4а).

Изотермы сорбции ионов никеля при pH 8 на образовавшемся при pH 8 осадке гидроксида железа(III), рассчитанные по данным, представленным на рис. 4а, показаны на рис. 4б. Видно, что их вид близок к аналогичным зависимостям, полученным при pH 7 (рис. 1б). Это свидетельствует о том, что в данном случае, как и при pH 7, осадки гидроксида железа(III), осажденные при разных начальных концентрациях ионов железа(II) в модельном растворе, имеют различную удельную поверхность. Заметим, что в работе [11] при pH 8 этого не наблюдалось и там все экспериментальные точки хорошо легли на одну кривую.

Примеры изотерм сорбции, рассчитанных по данным рис. 4а для одинаковых начальных концентраций ионов железа(II), введенных в модельный раствор в начале опыта при получении в нем осадка гидроксида железа(III), приведены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что, как и следовало ожидать, расчет изотерм сорбции для одинаковых начальных концентраций ионов железа(II), введенных в модельный раствор в начале опыта для получения в нем осадка гидроксида железа(III), приводит к типичным изотермам L-типа [20]. Это подтверждает, что, как и при pH 7, необычный вид кривых на рис. 5б обусловлен изменением удельной поверхности осадка гидроксида железа(III) при его осаждении из растворов с разной начальной концентрацией ионов железа(II).

Для определения механизма и параметров сорбционного процесса полученные экспериментальные данные были обработаны по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радужкевича. Полученные зависимости были подобны представленным на рис. 3, и, чтобы не загромождать статью, мы их здесь не приводим. Рассчитанные по экспериментальным данным

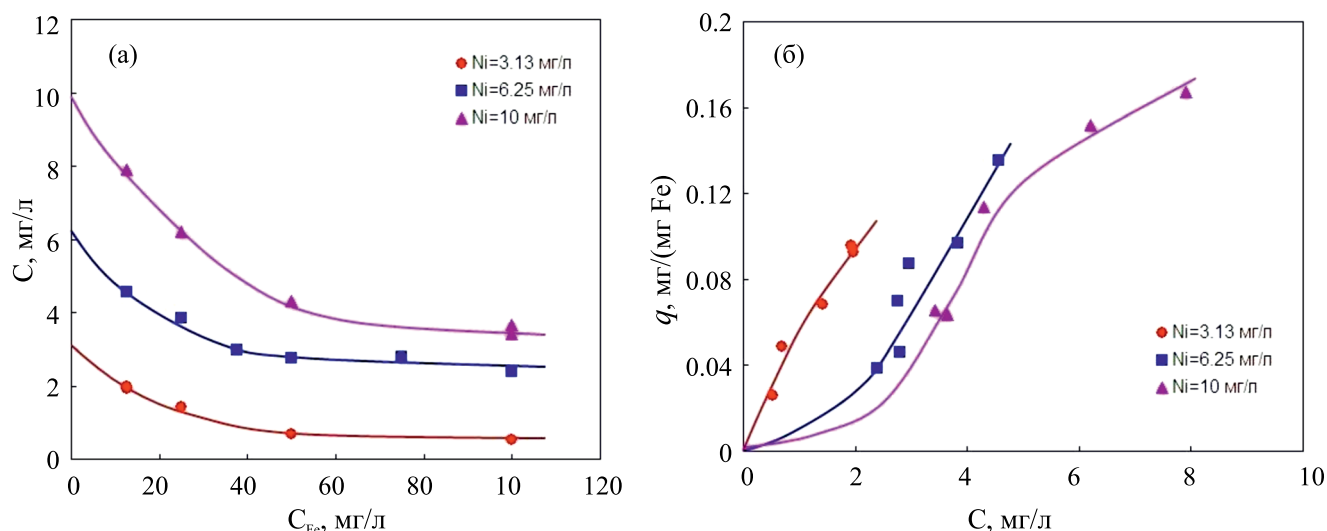


Рис. 4. (а) – изменение концентрации ионов никеля в модельном растворе при его сорбции при pH 8 на образовавшемся в растворе при pH 8 осадке гидроксида железа(III); (б) – изотермы сорбции ионов никеля на осадке гидроксида железа(III) при pH 8.

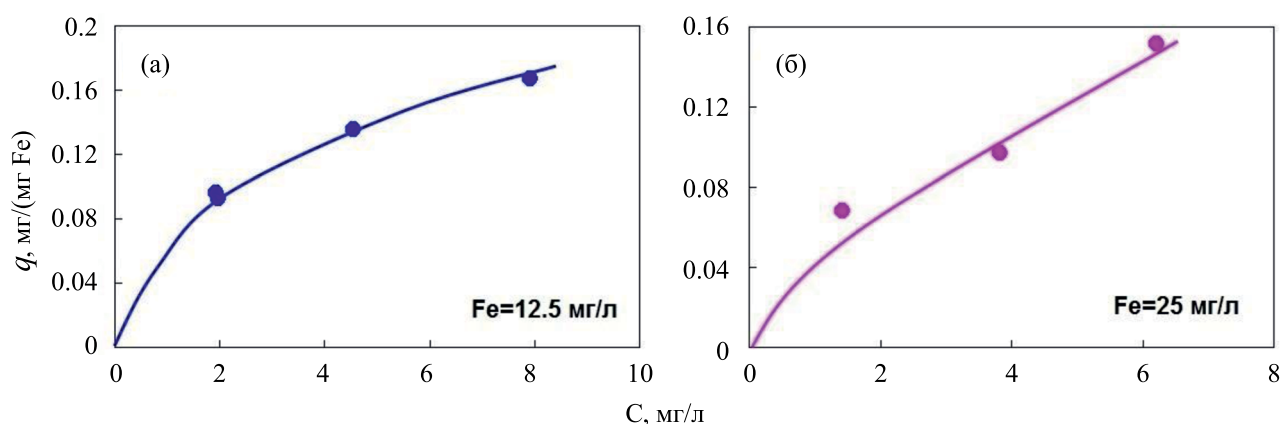


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов никеля при pH 8 осадками гидроксида железа(III), полученными осаждением в модельном растворе при pH 8 при разных начальных концентрациях ионов железа(II): (а) $C_{Fe}=12.5$ мг/л, (б) $C_{Fe}=25$ мг/л.

параметры уравнений (2), (3) и (6) представлены в табл. 2.

Анализ результатов, представленных в табл. 2, показывает, что тут наблюдаются те же закономерности, что и при сорбции при pH 7 (см. табл. 1). При этом уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра примерно с одинаковой точностью описывают сорбционный процесс, а изотерма Дубинина – Радушкевича – несколько хуже. На это указывают соответствующие коэффициенты корреляции (табл. 2). Так же, как и при pH 7, с увеличением начальной концентрации ионов

железа(II) в модельном растворе сорбционная емкость образующегося осадка гидроксида железа(III) по ионам никеля падает, а константа адсорбционного равновесия K_L в уравнении Ленгмюра, наоборот, растет. Расчет величины сорбционной емкости по изотерме Дубинина – Радушкевича дает более низкие значения по сравнению с аналогичными вычислениями по уравнению Ленгмюра. При этом полученные значения как сорбционной емкости, так и константы адсорбционного равновесия превышают аналогичные величины для pH 7. Значения сво-

Таблица 2. Параметры уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина – Радужкевича при сорбции ионов никеля при pH 8 осадком гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при pH 8 и разных начальных концентрациях ионов железа(II) в нем

Начальная концентрация ионов железа(II) в модельном растворе, мг/л	12.5	25	50	100
Параметры уравнения Фрейндлиха				
K_F	0.0719	0.0543	0.0546	0.0333
n	2.44	1.93	2.42	2.24
R	0.998	0.966	0.930	0.925
Параметры уравнения Ленгмюра				
q_∞ , мг/(мг Fe)	0.215	0.182	0.111	0.068
K_L , л/мг	0.402	0.405	1.117	1.175
R	0.995	0.955	0.923	0.923
Параметры уравнения Дубинина – Радужкевича				
q_∞ , мг/(мг Fe)	0.165	0.135	0.095	0.058
E , кДж/моль	1.000	1.118	2.236	2.236
R	0.979	0.887	0.852	0.860

бодной энергии адсорбции (E), рассчитанные по уравнению Дубинина – Радужкевича, так же как и при pH 7, не превышают 8 кДж/моль (табл. 2). Это указывает на физическую природу адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III). При сравнении с работой [11] видно, что найденные там при pH 8 значения параметров уравнения Ленгмюра $q_\infty = 0.242$ мг/(мг Fe) и $K_L = 0.565$ л/мг очень близки к аналогичным данным в табл. 2 для $C_{Fe} = 12.5$ мг/л. Последнее свидетельствует о том, что при $C_{Fe} = 12.5$ мг/л в растворе образуется наименее агрегированный осадок гидроксида железа(III).

Ранее в [11] уже отмечалось, что адсорбционная емкость свежесосажденного осадка гидроксида железа(III) по ионам никеля примерно на порядок выше аналогичной величины для многих минеральных, углеродных и угольных сорбентов [4–10]. Однако неясно, какую из исследованных солей железа ($FeSO_4$ или $FeCl_3$) предпочтительней использовать для получения свежесосажденного осадка гидроксида железа(III). Простое сравнение адсорбционных емкостей не позволяет сделать такой выбор, т.к. необходимо еще учитывать значения констант адсорбционного равновесия. Для такой сравнительной оценки может быть полезно уравнение Ленгмюра, которое после преобразований принимает вид [11]:

$$C = \frac{1}{2K_L} \left(-b + \sqrt{b^2 + 4K_L C_{in}} \right), \quad (10)$$

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

Формула (10) позволяет рассчитать остаточную концентрацию адсорбируемого вещества (в данном случае – ионов никеля) в растворе в зависимости от начальной концентрации ионов железа в нем и параметров уравнения Ленгмюра. Результаты сравнительных расчетов по этому уравнению для pH 7 и 8 и начальной концентрации ионов никеля в растворе 10 мг/л, данным табл. 1 и 2, а также работы [11] графически представлены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что как при pH 7, так и при pH 8 использование в качестве сорбента осадка гидроксида железа(III), свежесосажденного из раствора хлорида железа(III), приводит к более глубокому удалению из модельного раствора ионов никеля по сравнению с аналогичным осадком (сорбентом), полученным из раствора сульфата железа(II). Особенно это заметно при проведении процесса адсорбции при pH 8. Так, при pH 8 и $C_{Fe} = 100$ мг/л расчетная остаточная концентрация ионов никеля в растворе при использовании в качестве сорбента осадка гидроксида железа(III), осажденного из раствора $FeCl_3$, составляет 1 мг/л, в то время как при получении такого же осадка из раствора $FeSO_4$ – 4.3 мг/л.

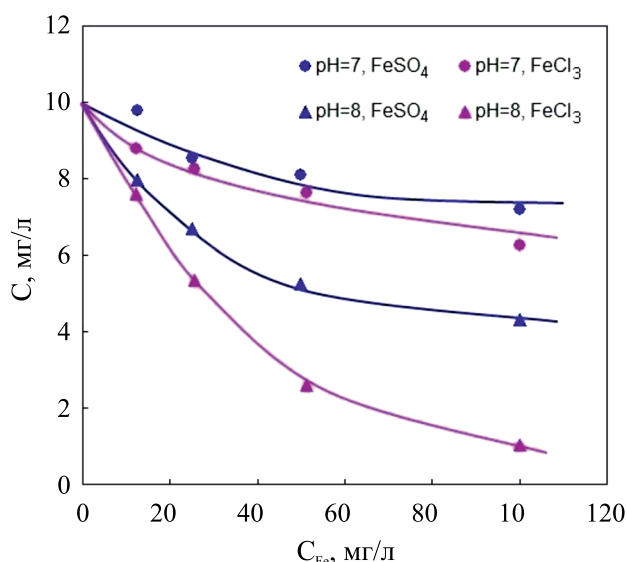


Рис. 6. Расчетное изменение концентрации ионов никеля в модельном растворе при его адсорбции при pH 7 и 8 на образовавшихся при pH 7 и 8 осадках гидроксида железа(III), осажденных из растворов сульфата железа(II) и хлорида железа(II) (расчет по уравнению (10) и данным работы [11], а также табл. 1 и 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные исследования показали, что гидроксид железа(III), полученный осаждением из раствора сульфата железа(II) при pH 7 и 8, способен адсорбировать на своей поверхности ионы токсичного двухвалентного никеля. Наиболее полно их удаление из очищаемого раствора происходит при проведении процесса сорбции при pH 8.

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

Свободные энергии адсорбции, рассчитанные по уравнению Дубинина – Радускевича, как для pH 7, так и для pH 8, не превышают 8 кДж/моль, что указывает на физическую природу адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с осадком гидроксида железа(III).

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

С увеличением начальной концентрации ионов железа(II) в растворе адсорбционная емкость осаждаемых осадков гидроксида железа(III) падает, что обусловлено агрегацией их частиц, приводящей к снижению удельной поверхности осадков.

Сопоставление эффективности сорбционной очистки модельного раствора с помощью осадков гидроксида железа(III), полученных осаждением из растворов хлорида железа(III) и сульфата железа(II), показало, что наиболее полное удаление ионов никеля достигается при использовании осадков гидроксида железа(III), полученных из раствора $FeCl_3$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН, а также при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и Российского фонда фундаментальных исследований, проект №20-48-660038.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salnikow K., Zhitkovich A. // Chem. Res. Toxicol. 2008. V. 21. P. 28–44.
<http://doi.org/10.1021/tx700198a>
2. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans: Chromium, Nickel and Welding. V. 49, IARC, Lyon, France, 1990.
3. Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н. // Водоснабжение и канализация. 2010. № 5–6. С. 113–118.
4. 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>
5. 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>
6. 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>
7. 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>
8. 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>

9. *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>
10. *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>
11. *Линников О.Д., Родина И.В.* // Физикохим. поверхн. и защита матер. 2022. Т. 58. № 6. С. 574–582.
<https://doi.org/10.31857/S0044185622060109>
12. *Линников О.Д., Родина И.В., Захарова Г.С. и др.* // Физикохим. поверхн. и защита матер. 2023. Т. 59. № 1. С. 28–35.
<https://doi.org/10.31857/S0044185622060110>
13. *Kiyama M. and Takada T.* // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1972. V. 45. P. 1923–1924.
14. *Misawa T., Yashimoto K. and Shimodaira S.* // Corrosion Science. 1974. V. 14. P. 131–149.
15. *Deng Y.* // Wat. Res. 1997. V. 31. № 6. P. 1347–1354.
16. *Клещёва Р.Р., Жеребцов Д.А., Мирасов В.Ш., Клещёв Д.Г.* // Вестник ЮУрГУ. 2012. № 1. С. 17–22.
17. *Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Цыганова М.А. и др.* // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 2. С. 24–32.
18. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
19. *Новиков Ю.В., Ласточкин К.О., Болдина З.Н.* Методы исследования качества воды водоемов. Изд. 2-е, доп. и перераб. М.: Медицина, 1990. 400 с.
20. *Limousin G., Gauder J.-P., Charlet L. et al.* // Applied Geochemistry. 2007. V. 22. P. 249–275.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>