

## СОРБЦИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II) НА КАТИОНИТЕ С ХЕЛАТНЫМИ ГРУППАМИ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

В.Р. Курдюмов, К.Л. Тимофеев, Г.И. Мальцев

Василий Романович Курдюмов \*, Геннадий Иванович Мальцев

Исследовательский центр, АО «Уралэлектромедь», пр. Успенский, 1, Верхняя Пышма, Российская Федерация, 624091

E-mail: kvr@elem.ru, mgi@elem.ru

Константин Леонидович Тимофеев

НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», пр. Успенский, 3, Верхняя Пышма, Российская Федерация, 624091

E-mail: K.Timofeev@elem.ru

*Изучены закономерности сорбции ионов никеля (II) из монокомпонентного раствора на слабокислотном макропористом катионите Lewatit MonoPlus TP 207. Построены изотермы сорбции. Показано, что процесс извлечения может быть достаточно достоверно описан с помощью уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Определены статические обменные емкости (СОЕ) смолы, выявлены зависимости СОЕ от продолжительности сорбционного процесса при температурах 305 и 328 К. Построены интегральные кинетические кривые. Установлено, что равновесная концентрация ионов никеля (II) при повышении температуры с 305 до 328 К достигается примерно в 13 раз быстрее. Экспериментальные данные обработаны при помощи уравнений, учитывающих влияние внешней, внутренней диффузий, химических взаимодействий «сорбент-сорбат» и «сорбат-сорбат». При обработке кинетических кривых установлено, что лимитирующей стадией сорбции ионов никеля (II) является внутренняя диффузия. Определены значения констант скоростей внешней и внутренней диффузий при указанных температурах. Кинетические кривые обработаны моделями псевдопервого и псевдвторого порядков, удовлетворительно описывающих экспериментальные данные. Согласно теории активированного комплекса, с помощью уравнений Аррениуса и Вант-Гоффа рассчитаны термодинамические характеристики процесса активации: энергии активации, энтропии, энтальпии и свободной энергии Гиббса. Относительно невысокая энергия активации свидетельствует о решающем вкладе внутренней диффузии в сорбцию ионов никеля (II), положительная энтропия – о разрушении их гидратных оболочек в процессе сорбции, положительная энтальпия – об эндотермическом характере взаимодействия ионов никеля (II) с ионогенными группами катионита, отрицательная свободная энергия Гиббса – о самопроизвольном протекании реакции в прямом направлении. Для известных значений констант устойчивости рассчитаны содержания ионных форм никеля и СОЕ от величины показателя рН. Извлечение никеля из раствора возрастает при появлении однозарядных ионов  $\text{NiOH}^+$  в диапазоне рН от 8 до 9.*

**Ключевые слова:** никель, ионный обмен, хелатный катионит, иминодиуксусные группы, Lewatit TP 207, внутренняя диффузия, изотерма сорбции, теория активированного комплекса, кинетика, термодинамика

## SORPTION OF NICKEL (II) IONS BY CHELATING RESIN WITH IMINODIACETATE FUNCTIONALITY

V.R. Kurdiumov, K.L. Timofeev, G.I. Maltsev

Vasilii R. Kurdiumov\*, Gennady I. Maltsev

Research Center, JSC «Uralelektromed», Uspenskiy ave., 1, Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russia

E-mail: kvr@elem.ru\*, mgi@elem.ru

Konstantin L. Timofeev

UMMC Technical University, Uspenskiy ave., 3, Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russia

E-mail: K.Timofeev@elem.ru

*The regularities of sorption of nickel (II) ions from a monocomponent system on macroporous weakly acidic cationite Lewatit MonoPlus TP 207 were studied. Sorption isotherms were obtained. It is shown that the extraction process can be fairly reliably described by Langmuir and Freundlich equations. The static exchange capacity (SEC) of the resin was determined. The SEC dependencies at temperatures of 305 and 328 K during the sorption process were revealed. Integral kinetic curves were obtained. It is defined that the equilibrium concentration of nickel (II) ions is reached about 13 times faster with temperature increase from 305 to 328 K. The experimental data were processed using equations that take into account the influence of external, internal diffusion, "sorbent-sorbate" and "sorbate-sorbate" chemical interactions. It was found that the main limiting stage of sorption of nickel (II) ions is the internal diffusion. The values of external and internal diffusion rate constants at the indicated temperatures were determined. The kinetic curves were processed by pseudo first and pseudo second order models, which satisfactorily describe the experimental data. According to transition-state theory the thermodynamic characteristics of the activation process (activation energy, entropy, enthalpy, and Gibbs free energy) were calculated. Relatively low activation energy indicates the decisive contribution of diffusion in the process of sorption of nickel (II) ions. Positive entropy is the evidence of nickel hydration shells destruction during the sorption process. Positive enthalpy proves an endothermic nature of interaction of nickel (II) ions and ionogenic groups. Negative Gibbs free energy witnesses to spontaneous course of the reaction in the forward direction. For known values of stability constants the contents of nickel ionic forms and SEC's were calculated in terms of pH value. Nickel extraction from solution increases with the appearance of singly-charged  $\text{NiOH}^+$  ions in the pH range from 8 to 9.*

**Key words:** nickel, ion exchange, chelating resin, iminodiacetate resin, Lewatit TP 207, inner diffusion, sorption isotherm, transition-state theory, kinetics, thermodynamics

**Для цитирования:**

Курдюмов В.Р., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И. Сорбция ионов никеля (II) на катионите с хелатными группами иминодиуксусной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 63–71

**For citation:**

Kurdiumov V.R., Timofeev K.L., Maltsev G.I. Sorption of nickel (II) ions by chelating resin with iminodiacetate functionality. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 11. P. 63–71

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что слабокислотные макропористые катиониты с хелатными группами иминодиуксусной кислоты эффективно извлекают ионы никеля и других тяжелых металлов из слабокислых, нейтральных, слабощелочных растворов [1-8]. Никель занимает следующее место в ряду селективности извлечения ионов металлов подобными сорбентами: медь > ванадий > уран > свинец > **никель** > цинк > кадмий > железо > бериллий > марганец > кальций > магний > стронций > барий > натрий [9]. Один из относительно недорогих и доступных сорбентов указанного класса – Lewatit MonoPlus TP 207 (далее TP 207). Особый интерес представляет возможность использования данного ионита (или его аналогов: Purolite S930, Amberlite IRC-748) для очистки технологических растворов и сточных вод от ионов никеля (II) [10-15].

Целью работы является установление закономерностей и механизма сорбции ионов никеля (II) на слабокислотном катионите с хелатными

группами иминодиуксусной кислоты из монокомпонентной системы, что является актуальным для разработки конкретных технологических решений по извлечению ионов никеля из технологических и сбросных растворов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований по сорбционному извлечению ионов никеля (II) ионообменной смолой TP 207 был подготовлен модельный раствор с концентрацией указанных ионов  $170 \text{ мг/дм}^3$  ( $2,9 \text{ ммоль/дм}^3$ ). Сорбент TP 207 был переведен в  $\text{H}^+$ -форму с помощью 10% раствора серной кислоты, отмыт дистиллированной водой и просушен до воздушно-сухого состояния. Установленный коэффициент набухания ионообменной смолы в воде – 1,1.

В рамках исследований определено изменение равновесного содержания ионов никеля при контакте с TP 207 в модельном растворе в зависимости от ряда переменных и постоянных параметров. Во-первых, от изменения отношения Ж:Т (50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000) при постоянных температуре (300 К), pH (5,5), времени контакта (24 ч)

и скорости перемешивания (200 об/мин). Для обеспечения выбранных отношении Ж:Т к 50 см<sup>3</sup> никель-содержащего раствора добавляли от 0,01 до 1 г ионообменной смолы. Во-вторых, от изменения времени контакта смолы с раствором (2, 5, 10, 20, 45, 90, 360 мин) при двух значениях температуры (305 и 328 К), постоянных отношении Ж:Т (200), рН (5,5) и скорости перемешивания (200 об/мин). В-третьих, от изменения показателя рН модельного раствора (5, 6, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 10) при постоянстве Ж:Т (200), температуре (300 К), времени контакта (180 мин) и скорости перемешивания (200 об/мин). Регулирование рН (при исходном значении – 5,5) в кислой области осуществляли 10% раствором серной кислоты, а в щелочной – 46% раствором едкого натра.

Содержание ионов никеля в растворах определяли при помощи двухлучевого атомно-абсорбционного спектрофотометра «Shimadzu AA-7000».

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Количественные характеристики сорбционного извлечения ионов никеля (II) на катионите TP 207 в зависимости от различных отношений Ж:Т приведены в табл. 1 и на рис. 1, где  $C_p$  – равновесная концентрация ионов в жидкой фазе (ммоль/дм<sup>3</sup>),  $\beta$  – степень извлечения ионов из раствора (%), COE ( $Q_p$ ) – статическая обменная емкость ионита (ммоль/дм<sup>3</sup>),  $K_{рас}$  – коэффициент распределения ионов никеля в объеме катионита (отношение COE к  $C_p$ ).

Таблица 1

Равновесные концентрации ионов Ni<sup>2+</sup> в жидкой фазе и коэффициенты их распределения в твердой фазе при различных отношениях Ж:Т

Table 1. Equilibrium concentrations of Ni<sup>2+</sup> ions in a liquid phase and coefficients of their distribution in a solid phase at various L:S ratios

Ж:Т	$C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$K_{рас}$
5000	2,56	600,6
2000	2,39	385,7
1000	2,04	375,2
500	1,65	338,9
200	0,89	408,4
100	0,43	521,8
50	0,09	

При сорбции ионов никеля (II) на TP 207 получены прямолинейная обратная зависимость степени извлечения от его остаточной равновесной концентрации в жидкой фазе (рис. 1 а), а также изотерма, свойственная полимолекулярной адсорбции (рис. 1 б) с областями применимости уравнений Генри (I), Фрейндлиха и Ленгмюра (II), Брунауэра-Эмметта-Теллера (III).

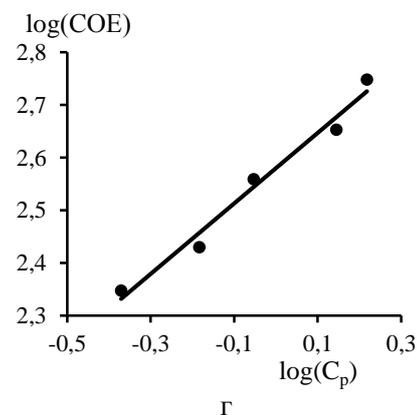
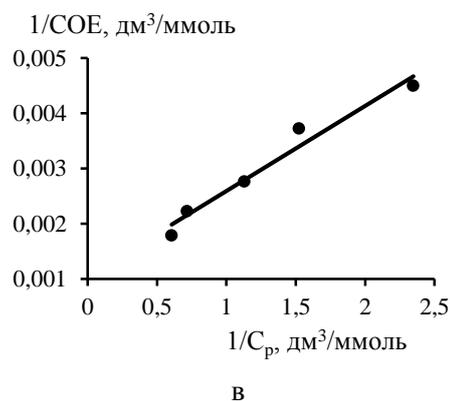
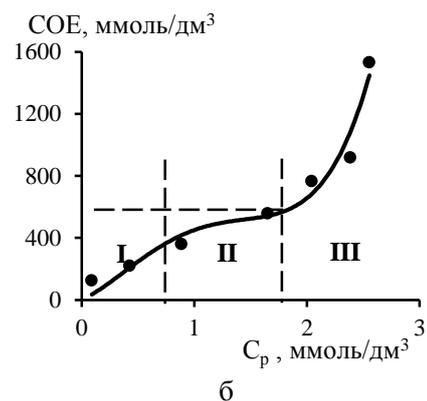
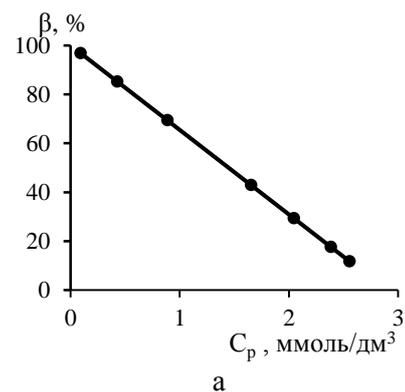


Рис. 1. Зависимости степени извлечения (а) и статической обменной емкости (б-г) от равновесной концентрации ионов Ni<sup>2+</sup> при сорбции на катионите Lewatit MonoPlus TP 207  
Fig. 1. Extraction rate (a) and static exchange capacity (б-г) in relation with equilibrium concentration of Ni<sup>2+</sup> ions during sorption on Lewatit MonoPlus TP 207 ion-exchange resin

По мере заполнения монослоя сорбатом при  $C_P \leq 1,65$  ммоль/дм<sup>3</sup> коэффициент распределения ( $K_{РАС}$ ) уменьшается с 521,8 до 338,9, а при формировании полислоев при  $C_P$  от 1,65 до 2,56 ммоль/дм<sup>3</sup> увеличивается до 600,6.

При графическом решении изотермы сорбции ионов никеля (рис. 1 в, г) по моделям Ленгмюра (1) и Фрейндлиха (2) определены:  $Q_S$  – емкость ионита при заполнении ими мономолекулярного слоя (952 ммоль/дм<sup>3</sup>);  $K_{АДС}$  – константа адсорбционного равновесия (0,68);  $K_S$  – константа Фрейндлиха, отражающая величину сорбции при равновесной концентрации ионов никеля (380);  $n$  – степень приближения изотермы к линейному виду (0,67).

$$C_P/Q_P = C_P/Q_S + 1/(K_{АДС}Q_S) \quad (1)$$

$$Q_P = K_S C_P^n \quad (2)$$

На основании определенных графически из рис. 1 в, г значений коэффициентов детерминации ( $R^2$ ) сделан вывод о том, что формирование монослоя ионов никеля (II) в большей степени соответствует модели Фрейндлиха ( $R^2 = 0,979$ ), чем Ленгмюра ( $R^2 = 0,964$ ).

Количественные характеристики сорбции ионов никеля (II) на TP 207 в зависимости от продолжительности контакта ( $\tau$ , с) и температуры ( $T$ , К) приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2

**Равновесные концентрации и степени извлечения ионов Ni<sup>2+</sup> из жидкой фазы, коэффициенты их распределения в твердой фазе при различных длительностях контакта и температурах**

**Table 2. Equilibrium concentrations and extraction rates of Ni<sup>2+</sup> ions in a liquid phase, coefficients of their distribution in a solid phase at various contact times and temperatures**

$\tau$ , с	$T = 305/328$ К		
	$C_P$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\beta$ , %	$K_{РАС}$
120	2,56/1,87	11,8/35,3	24,0/98,2
300	2,21/1,28	23,6/55,9	55,5/228,2
600	2,04/1,07	29,4/63,0	75,0/305,8
1200	1,53/1,02	47,1/64,7	160,0/330,1
2700	1,36/0,68	52,9/76,5	202,5/585,5
5400	1,19/0,68	58,8/76,5	257,3/585,5
21600	1,02/0,68	64,7/76,5	330,1/585,5

При увеличении продолжительности взаимодействия с 120 до 21600 с при температуре раствора 305 К степень извлечения ионов никеля увеличивается с 11,8 до 64,7%, а коэффициент распределения – с 24,0 до 330,1; при температуре 328 К степень извлечения возрастает с 35,3 до 76,5%, а коэффициент распределения – с 98,2 до 585,5. Это можно объяснить активацией дополнительных

сорбционных центров, а также увеличением подвижности ионов никеля с ростом температуры раствора.

Зависимости COE от продолжительности сорбции ионов никеля (до 3000 с) при температурах 305 и 328 К (рис. 2 а) описываются уравнениями (3) и (4) соответственно; в обоих случаях  $R^2 = 0,94$ .

$$COE_{305} = 67,5 \ln(\tau) - 260,9 \quad (3)$$

$$COE_{328} = 64,3 \ln(\tau) - 101,3 \quad (4)$$

Интегральные кинетические кривые сорбции представлены на рис. 2 б, где  $F$  – относительная степень сорбции или отношение концентраций сорбтива в определенный момент времени ( $a_t$ ) и при достижении равновесия ( $a_\infty$ ).

Полученные зависимости свидетельствуют об увеличении скорости процесса и сорбируемости ионов никеля (II) с ростом температуры. Продолжительность установления их равновесной концентрации в растворе и в фазе смолы сократилась с 10 ч до 45 мин при росте температуры с 305 до 328 К.

Расчеты по экспериментальным данным осуществляли с помощью уравнений (5) и (6), учитывая влияние внешней (пленочной) и внутренней (гелевой) диффузий, химических взаимодействий для выявления стадии, лимитирующей сорбцию [16].

Уравнение, характеризующее внешнедиффузионные процессы (5), когда скорость сорбции определяется распределением ионов в жидкостной пленке, окружающей частицы смолы, представлено ниже ( $\gamma$  – константа скорости пленочной диффузии):

$$\ln(1 - F) = -\gamma\tau \quad (5)$$

Уравнение, характеризующее внутридиффузионные процессы (6), когда ионы проникают в твердую фазу ионообменной смолы, выглядит следующим образом ( $k_r$  – коэффициент скорости внутренней диффузии):

$$Fa_\infty = k_r\tau^{1/2} \quad (6)$$

Кривые зависимости, характеризующих внешнедиффузионные процессы при 305 и 328 К, представлены на рис. 2 в. В начальный период, при малых значениях  $F$ , зависимости линейны, но затем на них появляются изломы, свидетельствующие об увеличении влияния внутридиффузионного массопереноса при некоторой степени заполнения смолы. Доказательство лимитирования сорбции гелевой диффузией – соблюдение прямолинейной зависимости в координатах « $F-\tau^{1/2}$ » спустя некоторое время после начала процесса (рис. 2 г). Таким образом, сорбция ионов никеля (II) контролируется диффузией в пленке раствора (в начальный период) и в зерне сорбента (на последующих этапах), что соответствует смешаннодиффузионному режиму [17].

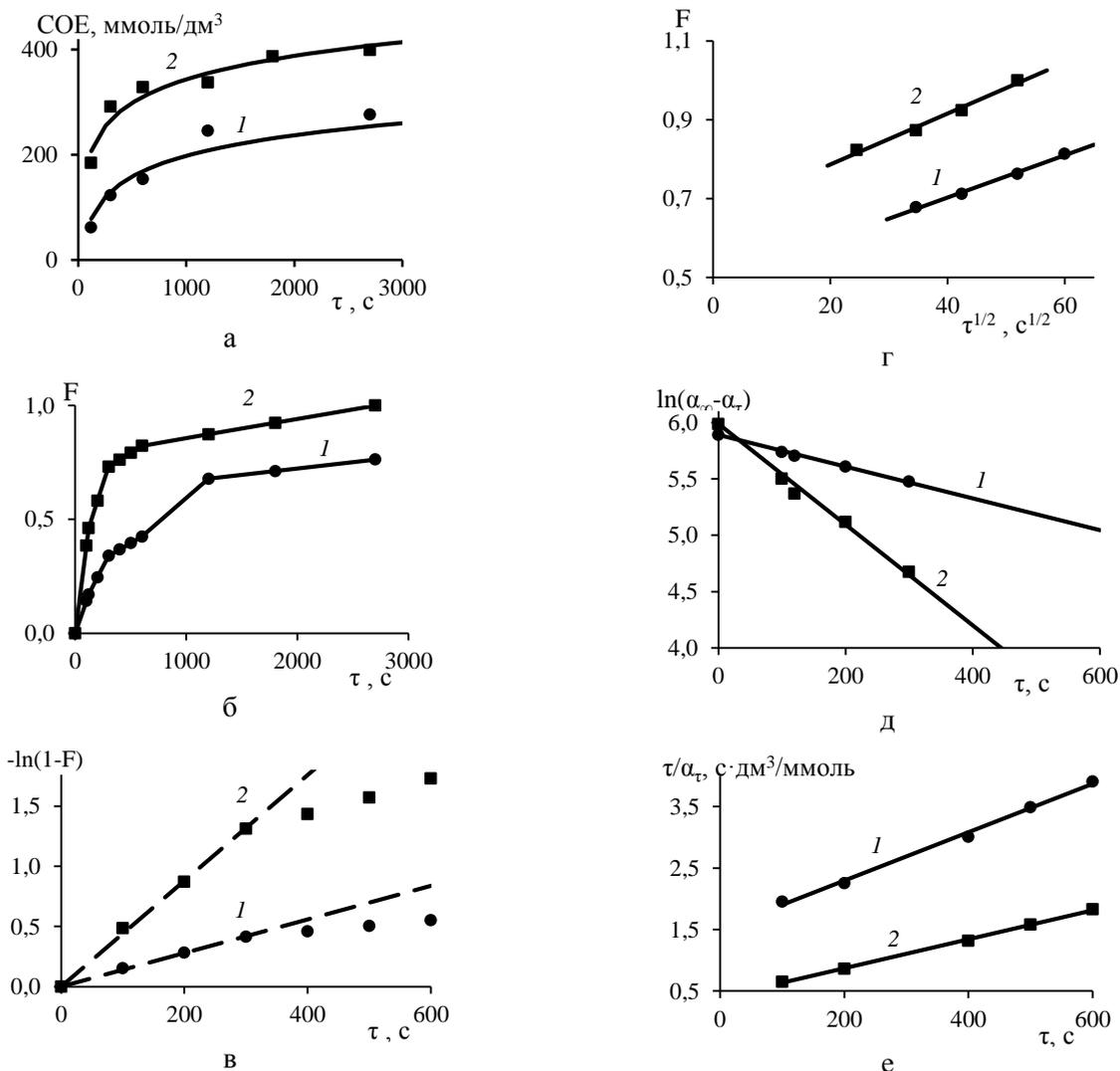


Рис. 2. Зависимости «COE – τ» (а), «F – τ» (б), «-ln(1-F) – τ» (в), «F – τ<sup>0.5</sup>» (г), «ln(a<sub>∞</sub>-a<sub>τ</sub>) – τ» (д), «τ/a<sub>τ</sub> – τ» (е) при сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> на Lewatit MonoPlus TP 207 при температурах 305 (1) и 328 К (2)  
 Fig. 2. «SEC – τ» (a), «F – τ» (б), «-ln(1-F) – τ» (в), «F – τ<sup>1/2</sup>» (г), «ln(a<sub>∞</sub>-a<sub>τ</sub>) – τ» (д), «τ/a<sub>τ</sub> – τ» (е) dependencies of sorption of Ni<sup>2+</sup> ions on Lewatit MonoPlus TP 207 at temperatures of 305 (1), 328 K (2)

Значения коэффициента гелевой диффузии ионов никеля ( $D_r$ , м<sup>2</sup>/с) и константы скорости внутренней диффузии ( $B$ , с<sup>-1</sup>) рассчитаны по формулам (7) и (8), где  $r_0$  – радиус зерна катионита Lewatit MonoPlus TP 207 ( $5 \cdot 10^{-4}$  м).

$$D_r = \pi F^2 r_0^2 / 36\tau \quad (7)$$

$$B = F^2 \pi^3 / 36\tau \quad (8)$$

Значения коэффициентов и констант скорости диффузии ионов никеля (II) при сорбции ионообменной смолой TP 207 приведены в табл. 3.

Согласно представленным данным константы скорости внешней диффузии в 4,8-3,2 раза превосходят константы скорости внутренней диффузии. Значения коэффициентов  $D_r$  и  $k_r$ , наряду с константами  $\gamma$  и  $B$ , увеличиваются с ростом температуры от 305 до 328 К в 1,3-3,1 раза.

Таблица 3

Коэффициенты и константы скорости диффузии ионов Ni<sup>2+</sup>, параметры кинетических моделей сорбции для катионита Lewatit MonoPlus TP 207

Table 3. Diffusion rate constants and diffusion coefficients of Ni<sup>2+</sup> ions, parameters of kinetic sorption models for Lewatit MonoPlus TP 207 ion-exchange resin

T, K	Коэффициенты и константы скорости диффузии ионов никеля (II)				
	$D_r \cdot 10^{12}$ , м <sup>2</sup> /с	$\gamma \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$B \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$k_r$ , ммоль/дм <sup>3</sup> ·с <sup>0.5</sup>	
305	7,33	1,40	2,89	1,92	
328	34,67	4,40	13,67	2,55	
T, K	Параметры кинетических моделей сорбции				
	$a_\infty$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	псевдопервый порядок		псевдвторой порядок	
		$k_1 \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$R_1^2$	$k_2 \cdot 10^6$ , с <sup>-1</sup>	$R_2^2$
305	362	1,30	0,996	5,08	0,995
328	399	4,00	0,999	15,72	0,990

Возможно, что сорбция ионов никеля на катионите TP 207 сопровождается комплексообразованием, когда химическое взаимодействие протекает достаточно медленно и может лимитировать общую скорость обмена противоионов. Поэтому на следующем этапе обработки кинетических кривых были применены модели, позволяющие выявить вклад данного взаимодействия в процесс сорбции: модели псевдопервого и псевдвторого порядков.

Модели модифицированного второго порядка и Еловича во внимание не берутся, т.к. они с меньшей точностью описывают опытные данные, чем зависимости для моделей псевдопервого (9) и псевдвторого порядков (10), где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости сорбции моделей псевдопервого и псевдвторого порядков соответственно [18, 19].

$$\ln(a_\infty - a_\tau) = \ln a_\infty - k_1 \tau \quad (9)$$

$$\tau/a_\tau = 1/(k_2 a_\infty^2) + a_\infty \tau \quad (10)$$

Кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдвторого порядков представлены зависимостями « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ » (рис. 2 д) и « $\tau/a_\tau - \tau$ » (рис. 2 е) соответственно. Значения констант скорости сорбции для данных моделей приведены в табл. 3.

Кинетические уравнения используемых моделей удовлетворительно описываются экспериментальными данными: коэффициенты детерминации для зависимости « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ » при температурах 305 и 328 К равны 0,999 и 0,993 соответственно, а для зависимости « $\tau/a_\tau - \tau$ » при аналогичных температурах – 0,995 и 0,990 соответственно. Разница между коэффициентами невелика, но для описания межмолекулярного взаимодействия в системе «сорбат-сорбент» была выбрана модель псевдопервого порядка.

Графическое решение уравнения (11), где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель, путем построения зависимостей « $\ln(k_1) - T^{-1}$ » и « $\ln(k_2) - T^{-1}$ » (рис. 3 а, б) позволяет определить значения кажущихся энергий активации ( $E_a^*$ , кДж/моль) для моделей псевдопервого и псевдвторого порядков.

$$k_{i(j)}^* = k_{0(i)} \cdot \exp(-E_{a(i)}^*/RT_j) \quad (11)$$

По тангенсам углов наклона прямых на рис. 3 а, б определены значения кажущихся энергий активации: 40,64 кДж/моль для модели псевдопервого и 40,85 кДж/моль для модели псевдвторого порядков при  $R^2$  равном 0,999 в обоих случаях. Исходя из подобных невысоких значений энергии

(около 40 кДж/моль) следует, что лимитирующая стадия процесса сорбции ионов никеля (II) на TP 207 – внутренняя диффузия [20, 21].

По зависимости константы скорости реакции от температуры в рамках модели псевдопервого порядка были определены термодинамические характеристики процесса активации согласно теории активированного комплекса с помощью уравнения (12), где  $k^\#$  – константа скорости реакции,  $E_0^\#$  – энергия активации (Дж/моль),  $k_0^\#$  – предэкспоненциальный множитель. Множитель  $k_0^\#$  определяется по формуле (13), где  $k$  – постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К),  $h$  – постоянная Планка ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с),  $e$  – элементарный электрический заряд ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл),  $\Delta S^\#$  – энтропия активации (Дж/моль·К) [22, 23].

$$k^\#/T = k_0^\# \cdot \exp(-E_0^\#/RT) \quad (12)$$

$$k_0^\# = \exp(\Delta S^\#/R) \cdot ke/h \quad (13)$$

После логарифмирования уравнения (12) получена зависимость « $\ln(k^\#/T) - T^{-1}$ » (рис. 3 а). Графическим способом определены следующие параметры:  $k_0^\# = 4,88 \text{ К}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $E_0^\# = 35,16 \text{ кДж/моль}$ .

Расчетное значение энтропии активации по уравнению (13) составило 175,44 Дж/моль·К. Графическое решение логарифмированного уравнения (12) с учетом изобары Вант-Гоффа путем построения зависимости « $\ln(k^\# \cdot h/T \cdot k \cdot e) - T^{-1}$ » (рис. 3 г) приводит к получению аналогичного результата. Положительная величина энтропии свидетельствует о разрушении гидратных оболочек ионов никеля (II) при сорбции на катионите TP 207.

Энтальпия ( $\Delta H^\#$ , кДж/моль) и свободная энергия Гиббса активированного комплекса ( $\Delta G^\#$ , кДж/моль) при определенной температуре могут быть определены по формулам (14) и (15) соответственно.

$$\Delta H_j^\# = E_0^\# - RT_j \quad (14)$$

$$\Delta G_j^\# = \Delta H_j^\# - T_j \Delta S^\# \quad (15)$$

Так при температуре 305 К энтальпия активации равна 32,62 кДж/моль, а свободная энергия Гиббса (-20,89) кДж/моль. Положительное значение энтальпии свидетельствует об эндотермическом характере взаимодействия ионов никеля (II) с ионогенными группами катионита TP 207. Отрицательное значение свободной энергии Гиббса является показателем самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении.

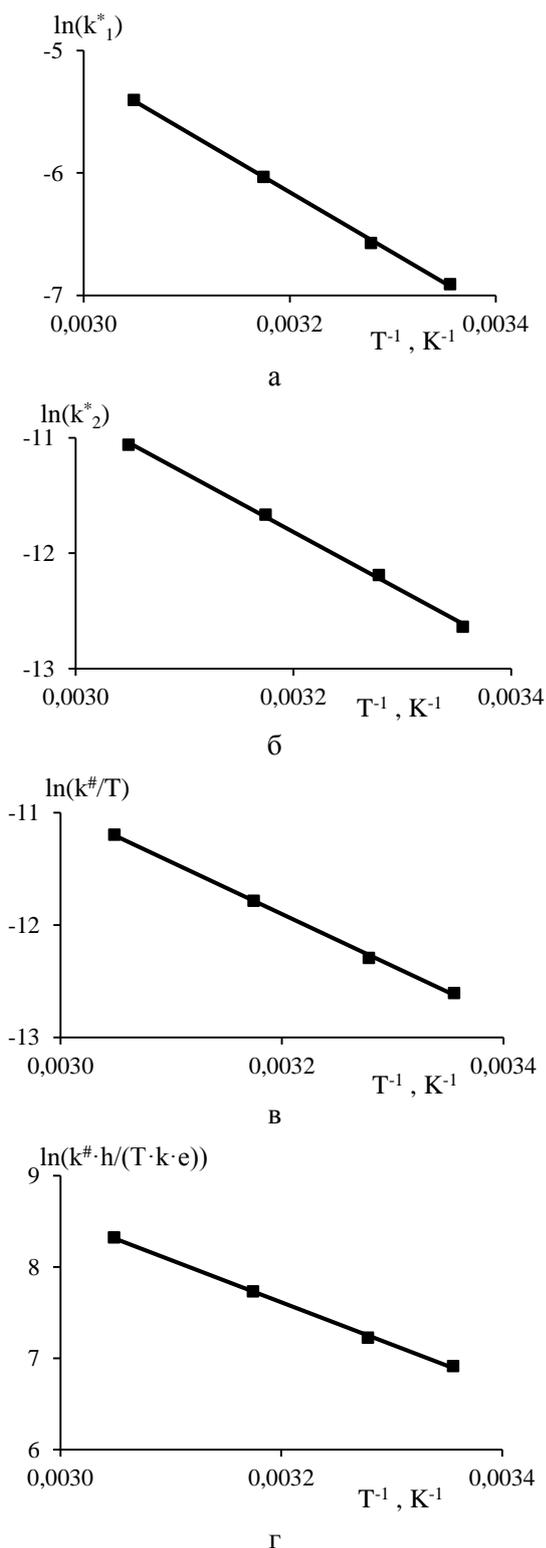


Рис. 3. Зависимости « $\ln(k_1) - T^{-1}$ » (а), « $\ln(k_2) - T^{-1}$ » (б), « $\ln(k^\#/T) - T^{-1}$ » (в), « $\ln(k^\# \cdot h / T \cdot k \cdot e) - T^{-1}$ » (г) для процесса сорбции ионов  $Ni^{2+}$  на катионите Lewatit MonoPlus TP 207  
Fig. 3. « $\ln(k_1) - T^{-1}$ » (а), « $\ln(k_2) - T^{-1}$ » (б), « $\ln(k^\#/T) - T^{-1}$ » (в), « $\ln(k^\# \cdot h / T \cdot k \cdot e) - T^{-1}$ » (г) dependences of sorption of  $Ni^{2+}$  ions on Lewatit MonoPlus TP 207 ion-exchange resin

Значение pH среды оказывает существенное влияние на процесс сорбционного извлечения ионов никеля (II). В табл. 4 и на рис. 4 а приведены количественные характеристики сорбции ионов металла на ионите TP 207 в зависимости от различных значений pH раствора.

Таблица 4

Равновесные концентрации ионов  $Ni^{2+}$  в жидкой фазе и коэффициенты их распределения в твердой фазе при различных значениях pH

Table 4. Equilibrium concentrations of  $Ni^{2+}$  ions in a liquid phase and coefficients of their distribution in a solid phase at various pH

pH	$C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$K_{PAC}$
5,0	1,11	291,1
6,0	1,04	321,4
7,0	1,06	313,6
7,5	1,06	313,6
8,0	1,07	306,2
8,5	0,51	840,1
9,0	0,10	5195,9
10,0	0,06	8100,0

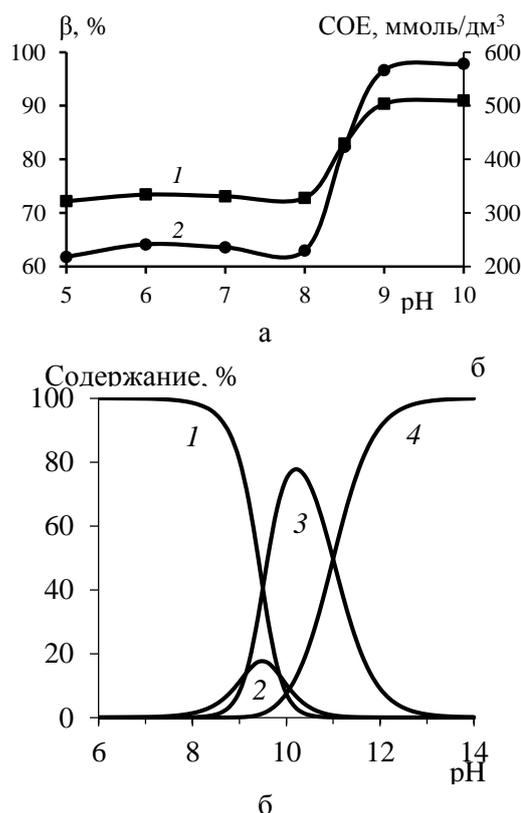


Рис. 4. Зависимости степени извлечения (1) и статической обменной емкости (2) при сорбции ионов  $Ni^{2+}$  на Lewatit MonoPlus TP 207 (а), содержаний ионных форм никеля [1 –  $Ni^{2+}$ ; 2 –  $Ni(OH)^+$ ; 3 –  $Ni(OH)_2$ ; 4 –  $Ni(OH)_3$ ] (б) от pH  
Fig. 4. Extraction rate (1) and static exchange capacity (2) during sorption of  $Ni^{2+}$  ions on Lewatit MonoPlus TP 207 ion-exchange resin (а), contents of nickel ion forms [1 –  $Ni^{2+}$ ; 2 –  $Ni(OH)^+$ ; 3 –  $Ni(OH)_2$ ; 4 –  $Ni(OH)_3$ ] (б) in relation with pH

Для известных значений логарифмов констант устойчивости ионных форм никеля ( $\lg[K_1] = 4,97$ ;  $\lg[K_2] = 9,00$ ;  $\lg[K_3] = 12,00$ ) определены зависимости содержания данных форм от pH (рис. 4 б).

Степень извлечения никеля из раствора и значения статической обменной емкости смолы TP 207 резко возрастают с 63 до 97% и с 330 до 510 ммоль/дм<sup>3</sup>, соответственно, в интервале pH от 8 до 9, что совпадает с моментом появления в растворе ионов Ni(OH)<sup>+</sup> (рис. 4 б). Не исключено, что некоторое влияние на увеличение значений показателей оказывает осаждение нерастворимого гидроксида никеля (II), образующегося при pH > 8,5. Однако оценить количественный вклад данного фактора в сорбционный процесс не представлялось возможным. Рост обменной емкости ионита TP 207 при увеличении pH среды может также свидетельствовать об интенсификации диссоциации функциональных групп сорбента, что является признаком его слабокислотной природы.

#### ВЫВОДЫ

Сорбируемость ионов никеля (II) катионитом Lewatit MonoPlus TP 207 увеличивается при повышении температуры с 305 до 328 К в 1,5-3 раза (в зависимости от времени контакта), а продолжительность перехода к равновесному состоянию в

растворе и фазе сорбента снижается с 10 ч до 45 мин.

В начальный период (0-300 с) сорбция ионов никеля (II) протекает в соответствии с внешнедиффузионным механизмом, но затем увеличивается влияние внутридиффузионного массопереноса и процесс переходит в режим, контролируемый диффузией в пленке раствора и зерне ионита.

Исходя из значения энергии активации (~40 кДж/моль) следует, что процесс сорбции лимитирует внутренняя диффузия.

Положительная энтропия активации (175 Дж/моль·К) свидетельствует о разрушении гидратных оболочек ионов никеля (II) в процессе сорбции. Положительная энтальпия активации (33 кДж/моль при 305 К) обусловлена эндотермическим характером взаимодействия ионов никеля с ионогенными группами смолы. Отрицательная свободная энергия Гиббса (-21 кДж/моль при 305 К) – показатель самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении.

Повышение pH раствора от 8 до 9 при сорбции ионов никеля приводит к росту обменной емкости ионита Lewatit MonoPlus TP 207 до 1,5 раз в связи с появлением ионов Ni(OH)<sup>+</sup> и диссоциацией функциональных групп сорбента.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rudnicki P., Hubicki Z., Kolodynska D. Evaluation of heavy metal ions removal from acidic waste water streams. *Chem. Eng. J.* 2014. V. 252. P. 362-373. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.035.
2. Arevalo E., Fernandez A., Rendueles M., Diaz M. Equilibrium of metals with iminodiacetic resin in binary and ternary systems. *Solv. Extract. ion exch.* 1999. V. 17. N 2. P. 429-454. DOI: 10.1080/07366299908934622.
3. Morcali M.H., Zeytuncu B., Baysal A., Akman S., Yucel O. Adsorption of copper and zinc from sulfate media on a commercial sorbent. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. V. 2. N 3. P. 1655-1662. DOI: 10.1016/j.jece.2014.07.013.
4. Arroyo Torralvo F., Alvarez-Martín F., Moreno Bermejo N., Luna Galiano Y., Leiva C., Viches L.F. Effluent valorization in copper hydrometallurgy plant. *Internat. J. Miner. Proc.* 2017. V. 169. P. 70-78. DOI: 10.1016/j.minpro.2017.10.006.
5. Atia A.A., Donia A.M., Yousif A.M. Removal of some hazardous heavy metals from aqueous solution using magnetic chelating resin with iminodiacetate functionality. *Separat. Purificat. Technol.* 2008. V. 61. N 3. P. 348-357. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.11.008.
6. Timofeev K.L., Naboichenko S.S. Mechanism of sorption equilibrium in the recovery of zinc, calcium and magnesium from waste water by the use of iminodiacetate resins. *Metallurgist.* 2013. V. 57. N 1-2. P. 95-99. DOI: 10.1007/s11015-013-9697-x.
7. Курдюмов В.Р., Тимофеев К.Л., Лебедь А.Б., Мальцев Г.И. Технология комплексной очистки шахтной воды спутным извлечением цветных металлов. *Цвет. металлы.* 2017. № 12. С. 25-29. DOI: 10.17580/tsm.2017.12.03.
8. Ling P., Liu F., Li L., Jing X., Yin B., Chen K., Li A. Adsorption of divalent heavy metal ions onto IDA-chelating res-

#### REFERENCES

1. Rudnicki P., Hubicki Z., Kolodynska D. Evaluation of heavy metal ions removal from acidic waste water streams. *Chem. Eng. J.* 2014. V. 252. P. 362-373. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.035.
2. Arevalo E., Fernandez A., Rendueles M., Diaz M. Equilibrium of metals with iminodiacetic resin in binary and ternary systems. *Solv. Extract. ion exch.* 1999. V. 17. N 2. P. 429-454. DOI: 10.1080/07366299908934622.
3. Morcali M.H., Zeytuncu B., Baysal A., Akman S., Yucel O. Adsorption of copper and zinc from sulfate media on a commercial sorbent. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. V. 2. N 3. P. 1655-1662. DOI: 10.1016/j.jece.2014.07.013.
4. Arroyo Torralvo F., Alvarez-Martín F., Moreno Bermejo N., Luna Galiano Y., Leiva C., Viches L.F. Effluent valorization in copper hydrometallurgy plant. *Internat. J. Miner. Proc.* 2017. V. 169. P. 70-78. DOI: 10.1016/j.minpro.2017.10.006.
5. Atia A.A., Donia A.M., Yousif A.M. Removal of some hazardous heavy metals from aqueous solution using magnetic chelating resin with iminodiacetate functionality. *Separat. Purificat. Technol.* 2008. V. 61. N 3. P. 348-357. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.11.008.
6. Timofeev K.L., Naboichenko S.S. Mechanism of sorption equilibrium in the recovery of zinc, calcium and magnesium from waste water by the use of iminodiacetate resins. *Metallurgist.* 2013. V. 57. N 1-2. P. 95-99. DOI: 10.1007/s11015-013-9697-x.
7. Kurdiyumov V.R., Timofeev K.L., Lebed A.B., Maltsev G.I. Technology of integrated treatment of mine water with accompanying extraction of non-ferrous metals. *Tsvet. Metally.* 2017. N 12. P. 25-29 (in Russian). DOI: 10.17580/tsm.2017.12.03.
8. Ling P., Liu F., Li L., Jing X., Yin B., Chen K., Li A. Adsorption of divalent heavy metal ions onto IDA-chelating res-

- ins: Simulation of physicochemical structures and elucidation of interaction mechanisms. *Talanta*. 2010. V. 81. N 1-2. P. 424-432. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.12.019.
9. **Hubicki Z., Kolodynska D.** Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods. *Ion Exchange Technologies*. Istanbul: IntechOpen. 2012. P. 193-240. DOI: 10.5772/51040.
  10. **Dizge N., Keskinler B., Barlas H.** Sorption of Ni (II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 167. N 1-3. P. 915-926. DOI: 10.1016/j.hazmat.2009.01.073.
  11. **Padh B., Rout P.C., Mishra G.K., Suresh K.R., Reddy B.R.** Recovery of nickel and molybdate from ammonical leach liquors of spent HDS catalyst using chelating ion exchange resin. *Hydrometallurgy*. 2019. V. 184. P. 88-94. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.01.001.
  12. **Kuzmin V.I., Kuzmin D.V.** Sorption of nickel and copper from leach pulps of low-grade sulfide ores using Purolite S930 chelating resin. *Hydrometallurgy*. 2014. V. 141. P. 76-81. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.10.007.
  13. **Abbasi P., McKeivitt B., Dreisinger D.B.** The kinetics of nickel recovery from ferrous containing solution using an iminodiacetic acid ion exchange resin. *Hydrometallurgy*. 2018. V. 175. P. 333-339. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.11.002.
  14. **Уманский А.Б., Ключников А.М.** Извлечение никеля из гидратных пульп на аминокар-бокисильных катионитах. Известия вузов. *Цвет. металлургия*. 2013. № 1. С. 32-35. DOI: 10.17073/0021-3438-2013-1-32-35.
  15. **Тимофеев К.Л., Краюхин С.А., Мальцев Г.И.** Сорбционная очистка никелевых растворов от металлов-примесей. *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Металлургия*. 2016. Т. 16. № 1. С. 157-165. DOI: 10.14529/met160123.
  16. **Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.** Метод исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 208 с.
  17. **Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.** Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия. 1970. 336 с.
  18. **Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С., Осипова В.А., Горбунова Е.М., Ларина Т.Ю.** Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном. *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15. № 1. С. 87-95.
  19. **Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Краюхин С.А., Мальцев Г.И.** Кинетика сорбции ионов индия, железа и цинка слабокислотными катионитами. *Сорбц. и хроматогр. проц.* 2015. Т. 15. № 5. С. 720-729. DOI: 10.17308/sorpchrom.2015.15/326.
  20. **Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л.** Кинетика сорбции ионов меди, бария и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4П-2. *Вестн. Омского ун-та*. 2011. № 2. С. 130-134.
  21. **Лукиша Т.В., Адеева Л.Н., Борбат В.Ф.** Исследование кинетики сорбции ионов галлия из солянокислых растворов хелатной смолой Purolite S930. *Вестн. Омского ун-та*. 2013. № 2. С. 122-124.
  22. **Кубасов А.А.** Химическая кинетика и катализ. Часть 2. М.: Изд-во МГУ. 2004. 158 с.
  23. **Adamczuk A., Kolodynska D.** Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solution onto fly ash coated by chitosan. *Chem. Eng. J.* 2015. V. 274. P. 200-212. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.88.
  - ins: Simulation of physicochemical structures and elucidation of interaction mechanisms. *Talanta*. 2010. V. 81. N 1-2. P. 424-432. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.12.019.
  9. **Hubicki Z., Kolodynska D.** Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods. *Ion Exchange Technologies*. Istanbul: IntechOpen. 2012. P. 193-240. DOI: 10.5772/51040.
  10. **Dizge N., Keskinler B., Barlas H.** Sorption of Ni (II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 167. N 1-3. P. 915-926. DOI: 10.1016/j.hazmat.2009.01.073.
  11. **Padh B., Rout P.C., Mishra G.K., Suresh K.R., Reddy B.R.** Recovery of nickel and molybdate from ammonical leach liquors of spent HDS catalyst using chelating ion exchange resin. *Hydrometallurgy*. 2019. V. 184. P. 88-94. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.01.001.
  12. **Kuzmin V.I., Kuzmin D.V.** Sorption of nickel and copper from leach pulps of low-grade sulfide ores using Purolite S930 chelating resin. *Hydrometallurgy*. 2014. V. 141. P. 76-81. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.10.007.
  13. **Abbasi P., McKeivitt B., Dreisinger D.B.** The kinetics of nickel recovery from ferrous containing solution using an iminodiacetic acid ion exchange resin. *Hydrometallurgy*. 2018. V. 175. P. 333-339. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.11.002.
  14. **Umansky A.B., Klyushnikov A.M.** Nickel extraction from hydroxide pulps over amino carboxylic cationites. *Izv. Vuzov. Tsvet. Metallurgiya*. 2013. N 1. P. 32-35 (in Russian). DOI: 10.17073/0021-3438-2013-1-32-35.
  15. **Timofeev K.L., Krayukhin S.A., Maltsev G.I.** Sorption purification of nickel solutions of metal impurities. *Vestn. Yuzhn.-Ural. Gos. Un-ta. Ser.: Metallurgiya*. 2016. V. 16. N 1. P. 157-165 (in Russian). DOI: 10.14529/met160123.
  16. **Polyanskiy N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L.** The method of investigation of ion exchangers. М.: Khimiya. 1976. 208 p. (in Russian).
  17. **Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A.** Equilibrium and kinetics of ion exchange. Л.: Khimiya. 1970. 336 p. (in Russian).
  18. **Neudachina L.K., Petrova Y.S., Zasukhin A.S., Osipova V.A., Gorbunova E.M., Larina T.Y.** Sorption kinetics of heavy metal ions by polysiloxane functionalized with 2-aminoethylpyridine groups. *Anal. Kontrol.* 2011. V. 15. N 1. P. 87-95 (in Russian).
  19. **Timofeev K.L., Usoltsev A.V., Krayukhin S.A., Maltsev G.I.** The kinetics of sorption of ions of indium, iron and zinc on weak acid cation exchange resin. *Sorbts. Khromatog. Prots.* 2015. V. 15. N 5. P. 720-729 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2015.15/326.
  20. **Pimneva L.A., Nesterova E.L.** Kinetics of copper, barium and yttrium ions sorption on carboxyl cationite. *Vestn. Omskogo Un-ta*. 2011. N 2. P. 130-134 (in Russian).
  21. **Lukisha T.V., Adeeva L.N., Borbat V.F.** Studying of gallium ion sorption kinetics from chloride solutions by chelating resin Purolite S-930. *Vestn. Omskogo Un-ta*. 2013. N 2. P. 122-124 (in Russian).
  22. **Kubasov A.A.** Chemical kinetics and catalysis. Part 2. М: Moscow State University. 2004. 158 p. (in Russian).
  23. **Adamczuk A., Kolodynska D.** Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solution onto fly ash coated by chitosan. *Chem. Eng. J.* 2015. V. 274. P. 200-212. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.88.

Поступила в редакцию (Received) 08.02.2019

Принята к опубликованию (Accepted) 02.10.2019