



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 628.386

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10999

Исследование адсорбции ионов никеля(II) природными сорбентами

Елена Геннадьевна Филатова^{1✉}, Ольга Ивановна Матиенко¹

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия,
efila@list.ru[✉]

Аннотация. Природные цеолиты обладают целым рядом уникальных свойств, что обуславливает многофункциональность их практического применения. Такие минералы широко используют для извлечения ионов тяжелых металлов, в том числе ионов никеля(II) из промышленных сточных вод, концентрированных растворов и техногенных образований. В работе исследована адсорбция ионов никеля(II) природными цеолитами Сокирницкого (Закарпатье, Украина) и Холинского (Восточное Забайкалье) месторождений. По данным рентгенофазового анализа цеолитсодержащий образец Сокирницкого месторождения содержит не менее 75 масс.% клиноптилолита, а образец Холинского месторождения состоит из гейландита (не менее 75 масс.%). Для образца Сокирницкого месторождения цеолитовый модуль (отношение Si/Al) составил 3.85-4.13, а для образца Холинского месторождения – 3.5. Оценку адсорбционной способности цеолитов по отношению к ионам никеля(II) проводили на основании анализа изотерм адсорбции. Водородный показатель среды исследуемых водных растворов составил 5.5–5.8. Время установления адсорбционного равновесия, отвечающее постоянству концентрации никеля(II) в растворе, соответствует 2 часам. Полученные изотермы свидетельствуют о том, что величина адсорбции ионов никеля(II) гейландитом в два раза больше, чем для клиноптилолита и составляет 0.104 ммоль/г (6.1 мг/г). Адсорбция ионов никеля(II) исследована с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радускевича. Значения коэффициентов детерминации свидетельствуют, о том, что адсорбцию ионов никеля(II) наилучшим образом описывает модель Ленгмюра для цеолита Холинского месторождения и модель Дубинина-Радускевича для цеолита Сокирницкого месторождения. На основании модели адсорбции Дубинина-Радускевича определены значения свободной энергии адсорбции ($E=4.36$ кДж/моль), указывающие на физическую природу взаимодействия адсорбтива и адсорбента, в случае цеолита Сокирницкого месторождения. Показано, что адсорбция ионов никеля(II) цеолитом Холинского месторождения протекает по ионообменному механизму ($E=8.45$ кДж/моль). При этом ионы Са(II) гейландита, очевидно, обмениваются на ионы Ni(II), присутствующие в водном растворе, что объясняет и более высокие значения адсорбции ионов никеля(II) этим образцом.

Ключевые слова: природные цеолиты, клиноптилолит, гейландит, адсорбция, ионный обмен, ионы никеля(II).

Для цитирования: Филатова Е.Г., Матиенко О.И. Исследование адсорбции ионов никеля(II) природными сорбентами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 116-128. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10999>

Original article

Investigation of the adsorption of nickel(II) ions by natural sorbents

Elena G. Filatova^{1✉}, Olga I. Matienko¹

¹Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia, efila@list.ru[✉]

Abstract. Natural zeolites have a number of unique properties, which determines the versatility of their practical application. Such minerals are widely used for the extraction of heavy metal ions, including nickel(II) ions



from industrial waste water, concentrated solutions, and technogenic formations. The adsorption of nickel(II) ions by natural zeolites of the Sokirnitskoe (Transcarpathia, Ukraine) and Kholinskoe (Eastern Transbaikalia) deposits was investigated in this study. According to X-ray phase analysis, the zeolite-containing sample of the Sokirnitskoe deposit contains at least 75 wt.% clinoptilolite, and the sample of the Kholinskoe deposit consists of heulandite (at least 75 wt.%). For the sample from the Sokirnitskoe deposit, the zeolite modulus (Si/Al ratio) was 3.85–4.13, and for the sample from the Kholinskoe deposit it was 3.5. The adsorption capacity of zeolites with respect to nickel(II) ions was evaluated based on the analysis of adsorption isotherms. The pH of the studied aqueous solutions was 5.5–5.8. The time for establishing adsorption equilibrium, which corresponds to a constant concentration of nickel(II) in solution, was 2 hours. The obtained isotherms indicate that the adsorption of nickel(II) ions by heulandite was two times higher than that for clinoptilolite and composed 0.104 mmol/g (6.1 mg/g). The adsorption of nickel(II) ions was studied using the Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich models. The values of the determination coefficients indicate that the adsorption of nickel(II) ions is best described by the Langmuir model for the zeolite of the Kholinskoe deposit and the Dubinin-Radushkevich model for the zeolite of the Sokirnitskoe deposit. Based on the Dubinin-Radushkevich adsorption model, the values of the free energy of adsorption ($E=4.36$ kJ/mol) were determined, indicating the physical nature of the interaction between the adsorbate and the adsorbent, in the case of the zeolite of the Sokirnitskoe deposit. It was shown that the adsorption of nickel(II) ions by the zeolite of the Kholinskoe deposit proceeds according to the ion-exchange mechanism ($E=8.45$ kJ/mol). In this case, Ca(II) ions of heulandite were probably exchanged for Ni(II) ions present in the aqueous solution. This also explains the higher adsorption values of nickel(II) ions by this sample.

Keywords: natural zeolites, clinoptilolite, heulandite, adsorption, ion exchange, nickel(II) ions.

For citation: Filatova E.G., Matienko O.I. Investigation of the adsorption of nickel(II) ions by natural sorbents. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(1): 116-128. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10999>

Введение

Цеолиты обладают целым рядом уникальных свойств, что обуславливает многофункциональность их практического применения. Известно, что цеолиты широко используют для извлечения ионов тяжелых металлов [1-3], в том числе ионов никеля(II) из промышленных сточных вод, модельных растворов, водных вытяжек из загрязненных почв [4-6].

В работе [7] исследована возможность удаления ионов никеля(II) из водных растворов с использованием Na-морденита, обычного цеолитсодержащего минерала. Данные сорбции исследовали с использованием изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Обнаружено, что максимальная сорбционная емкость составляет 5.3 мг/г при pH 6, начальной концентрации 40 мг/дм³ и температуре 20°C. Показано, что сорбционная емкость возрастает с увеличением pH, уменьшением ионной силы раствора и массы адсорбента. Сорбция ионов никеля(II) Na-морденитом осуществляется за счет ионного обмена.

Природный цеолитовый туф (клиноптилолит) из Сербского месторождения изучен в качестве адсорбента ионов никеля(II) из водных растворов [8]. Его сорбционная емкость при 298 К варьируется от 1.9 мг/г (для начальной концентрации раствора 100 мг/дм³) до 3.8 мг/г (для $C_0=600$ мг/дм³). Значение емкости увеличивается в 3 раза при температуре 338 К. Сорбция лучше всего описывается моделью изотермы Гиббса.

В работе [9] изучено конкурентное адсорбционное поведение ионов кадмия(II), меди(II), никеля(II) и свинца(II) с использованием иранского природного цеолита с целью определения его применимости при очистке промышленных сточных вод. Результаты показали, что удаление металлов из одно- и многокомпонентных растворов лучше всего описывается изотермой Фрейндлиха, изменение коэффициента распределения соответствует следующему порядку: Pb(II)>Cu(II)>Cd(II)>Ni(II).

В работе [10] показано, что цеолиты являются эффективными адсорбентами для удаления тяжелых металлов из водных растворов. Природный материал с

Кубы, содержащий цеолит, был использован для удаления ионов металлов меди(II), цинка(II) и никеля(II). Исследовано влияние pH, концентрации металлов и цеолитов. Получены уравнения кинетики псевдо-второго порядка и параметры равновесия Фрейндлиха. По селективности адсорбции ионы исследуемых металлов образуют ряд $Cu(II) > Zn(II) > Ni(II)$, что связано с константой равновесия гидролиза первой ступени. Эффективность удаления металла сильно зависит от pH и в меньшей степени от соотношения металл/цеолит.

Возможности катионного обмена браزيلским природным цеолитом, идентифицированным как сколецит, оценены для применения в контроле сточных вод [11]. Исследован процесс сорбции ионов хрома(III), никеля(II), кадмия(II) и марганца(II) из водных растворов. Получены изотермы адсорбции для отдельных металлов. Природный цеолит показал способность поглощать тяжелые металлы в следующем порядке: $Cr(III) > Cd(II) > Ni(II) > Mn(II)$, что можно связать с валентностью и радиусом иона. Оценено влияние температуры (25, 40 и 60°C) и начального значения pH (от 4 до 6). Обнаружено, что адсорбция существенно возрастает при повышении температуры до 60°C, а максимальная адсорбционная емкость наблюдается при pH 6.

Адсорбционная способность природной наноструктурированной глины (сепиолита) для ионов Ni(II) и As(V) изучена с использованием периодического метода [12]. Исследованы различные параметры, влияющие на сорбцию, такие как масса адсорбента, время контакта, концентрация сорбата, pH. Определены оптимальные условия эксперимента. Для обработки экспериментальных данных использовали уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Максимальная сорбционная емкость сепиолита по отношению к Ni(II) составила 2.2 мг/г.

В исследовании [13] охарактеризован и использован клиноптилолит для удаления ионов никеля(II) из водных растворов. В периодических экспериментах исследовано влияние pH, массы адсорбента, времени контакта и температуры на процесс адсорбции. Кинетика процесса лучше всего описывается моделью псевдодовторного порядка. Максимальное поглощение ионов никеля(II) составило 39.7 мг/г. Данные по адсорбции хорошо описывает изотерма Ленгмюра. Энергия сорбции, рассчитанная по изотерме Дубинина-Радускевича, подтверждает, что удаление ионов никеля(II) осуществляется по ионообменному механизму.

Природным цеолитом Ягоднинского месторождения Камчатской области экспериментально исследован процесс удаления ионов меди, никеля, кобальта и железа из водных ресурсов в диапазоне концентраций 0.5-3.5 мг-экв/дм³ [14]. Указанный диапазон концентраций был выбран в соответствии с содержанием тяжелых металлов в сточных водах горнодобывающего предприятия Камчатской области. Полученные результаты показывают, что природный цеолит можно использовать в качестве эффективного сорбента для извлечения ионов Cu(II), Ni(II), Co(II) и Fe(II) из загрязненных вод.

Из обзора представленных работ следует, что природные цеолиты широко используют для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод. Показано, что на извлечение ионов тяжелых металлов влияют такие параметры как pH, температура, время контакта, скорость перемешивания, доза адсорбента и др.

Ранее нами исследована адсорбционная активность цеолитов Холинского месторождения по отношению к ионам меди, цинка, хрома [15-18], показана перспективность таких материалов для обезвреживания сточных вод от указанных ионов.

Целью работы явилось исследование возможности использования природных

цеолитов для извлечения ионов никеля(II) из водных растворов и сточных вод гальванического производства.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования служили природные цеолиты Сокирницкого (Закарпатье, Украина) и Холинского (Восточное Забайкалье) месторождений. Цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, кристаллическая решетка которых образуется тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас. Наличие полостей и каналов в микроструктуре цеолитов, а также достаточно большая свобода движения катионов и молекул воды определяет их уникальные свойства. В водной среде природные минералы легко обменивают свои катионы (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и др.) на другие катионы, находящиеся в растворе. Цеолиты относятся к разряду микропористых сорбентов с размером микропор 0.5-1.5 нм [19].

Для исследования свойств цеолитов использовали рентгенофазовый анализ, проводимый на автоматизированном порошковом дифрактометре D8-ADVANCE. В экспериментах использовали предварительно отсеянную на сите фракцию размером 1.0-1.5 мм. Изучение адсорбции ионов никеля(II) осуществляли в водных растворах, для приготовления которых использовали $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ квалификации «хч» и дистиллированную воду. Выбор исходной концентрации ионов никеля(II) в исследуемых растворах обоснован реальным составом сточных вод гальванических цехов, в отдельных случаях концентрация достигает 70 г/м^3 [20]. Содержание ионов никеля(II) в водных растворах определяли спектрофотометрическим методом с диметилглиоксимом [20]. Погрешность фотометрического метода анализа составляет 3-5% [21].

Кислотность модельных растворов контролировали с помощью рН-метра «рН-340» по стандартной методике [21]. Температуру поддерживали с помощью

термостата УТУ-4, исследования проводили при температуре 298 К. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки. Условия перемешивания во всех опытах выдерживали постоянными.

Изучение адсорбционных свойств цеолитов по отношению к ионам никеля(II) проводили в статических условиях. Для построения изотерм адсорбции в работе использовали метод неизменных навесок (1 г цеолитов) и переменных концентраций никеля(II). Концентрация исходных растворов варьировалась от 8 до 40 мг/дм^3 для цеолита Сокирницкого месторождения и достигала 70 мг/дм^3 для цеолита Холинского месторождения. Величину адсорбции (A , ммоль/г) вычисляли по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C_0 и $C_{\text{равн}}$ – исходная и равновесная концентрации никеля в растворе, ммоль/дм³; m – навеска цеолита, г; V – объем раствора, дм³. Объем раствора составлял 0.1 дм^3 .

Адсорбция ионов никеля(II) исследована с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича.

$$A = A_{\infty} \frac{K C_{\text{равн}}}{1 + K C_{\text{равн}}}$$

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра (2) адекватно для описания процесса достижения предельного значения адсорбции. В линейной форме имеет вид:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K} \cdot \frac{1}{C_{\text{равн}}}, \quad (2)$$

где A – текущая величина адсорбции, ммоль/г; A_{∞} – предельная величина адсорбции, ммоль/г; K – константа адсорбционного равновесия; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ионов в растворе, ммоль/дм³.

Характеристики изотермы Ленгмюра могут быть выражены безразмерной константой, называемой коэффициентом разделения (или параметром равновесия),

R_L , который определяется следующим уравнением:

$$R_L = \frac{1}{1+K C_0}, \quad (3)$$

Адсорбция считается необратимой, когда $R_L=0$, благоприятной, когда $0 < R_L < 1$, линейной, когда $R_L=1$, и неблагоприятной, когда $R_L > 1$ [22].

Уравнение Фрейндлиха широко используют при обработке экспериментальных адсорбционных результатов:

$$A = K_f \cdot C_{\text{равн}}^{\frac{1}{n}}, \quad (4)$$

где A – величина адсорбции, ммоль/г; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ионов никеля(II) в растворе, ммоль/дм³; K_f и n – постоянные. Чаще используют уравнение Фрейндлиха в логарифмической форме $\ln A = \ln K_f + 1/n \cdot \ln C_{\text{равн}}$.

Равновесные данные адсорбционного процесса были обработаны с помощью модели изотермы Дубинина-Радушкевича

$$A = A_m \cdot \exp(-k \cdot \varepsilon^2), \quad (5)$$

где k – константа (моль²/кДж²), связанная с энергией адсорбции; ε – потенциал Поляни (кДж/моль), отражающий изотермическую работу переноса одного моля ионов тяжелого металла из объема равновесного раствора к поверхности адсорбента и определяемый из выражения

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C), \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль·К; T – абсолютная температура, К.

Уравнение Дубинина-Радушкевича (7) в логарифмической форме:

$$\ln A = \ln A_m - k \cdot \varepsilon^2. \quad (7)$$

Обсуждение результатов

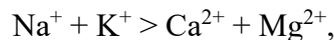
Согласно данным рентгенофазового анализа исследуемый образец цеолитсодержащей породы Сокирницкого месторождения состоит из клиноптилолита (не менее 75 масс.%) и примесной породы – кварца SiO₂. Известно, что в цеолитовой породе Сокирницкого месторождения основным примесным минералом служит кварц. Его содержание составляет 5-40%. Основная масса кварца представлена тон-

козернистой (до 0.01 мм) разновидностью, которая образует тесные сростания с клиноптилолитом [23]. Данный факт хорошо согласуется с полученными результатами рентгенофазового анализа. В работе [23] показано, что цеолитовый модуль (отношение Si/Al) для закарпатских клиноптилолитов варьирует в пределах 3.85-4.13.

По данным рентгенофазового анализа исследуемый образец Холинского месторождения содержит гейландит кальция Ca[Al₂Si₇O₁₈]·6H₂O (не менее 75 масс. %) и примесную породу – калиевый шпат KAlSi₃O₈ [24]. По данным элементного анализа отношение Si/Al для исследуемого гейландита составляет 3.5

Известно, что цеолитовый модуль (отношение Si/Al) в ряду гейландит – клиноптилолит изменяется от 2.5 до 5.5. Структуры цеолитов ряда гейландит – клиноптилолит взаимно подобны. В их основе – открытый тетраэдрический каркас, имеющий отрицательный заряд и систему каналов, величина которых определяется содержанием кремнезема [19].

В настоящее время отношение Si/Al равное 4 используют для идентификации цеолитов: 4.0 и более – клиноптилолит; 4.0 и менее – гейландит [25]. Мэсон и Сэнд (1960 г.) показали, что эти минералы различаются по содержанию катионов. В клиноптилолите молекулярные количества



в гейландите наоборот.

В таблице 1 приведен химический состав природных цеолитов Сокирницкого и Холинского месторождений. Как видно из представленных данных (табл. 1), в случае цеолитов Сокирницкого месторождения в качестве обменных катионов преобладают ионы Na⁺ и K⁺. А для цеолитов Холинского месторождения в качестве обменных катионов преобладают ионы Ca²⁺.

Для образца Сокирницкого месторождения цеолитовый модуль составил 3.85-

Таблица 1. Химический состав цеолитов
 Table 1. Chemical composition of zeolites

Компоненты	Среднее содержание, %	
	Сокирницкое месторождение [23]	Холинское месторождение [26]
SiO ₂	71.5	63.72-68.09
Al ₂ O ₃	13.1	16.52-17.18
Na ₂ O + K ₂ O	5.03	1.42-2.51
CaO	2.1	3.19-4.59
MgO	1.07	1.7-2.97
Fe ₂ O ₃	0.9	0.44-1.97
FeO	–	0.17-0.73
TiO ₂	0.2	0.07-0.23
P ₂ O ₅	0.033	0.04-0.054
F	0.025	–
Pb	0.002	–
Cu	0.002	–
As	0.0015	–
SO ₃	–	0.13
SO	–	0.07
MnO	–	0.05-0.18
Rb ₂ O	–	0.045
Cs ₂ O	–	0.013

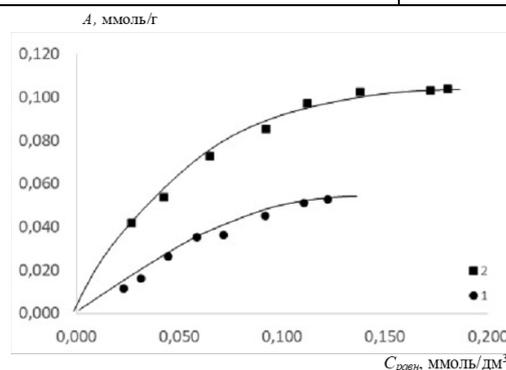


Рис. 1. Изотермы адсорбции: 1 – клиноптилолит Сокирницкого месторождения; 2 – гейландит Холинского месторождения
 Fig. 1. Adsorption isotherms: 1 – clinoptilolite of the Sokirnitskoe deposit; 2 – heulandite of the Kholinskoe deposit)

4.13, а для образца Холинского месторождения – 3.5. Известно, что с ростом содержания Si в каркасе структуры клиноптилолита параметры элементарной ячейки уменьшаются. Это объясняется меньшим размером тетраэдров SiO₄ по сравнению с тетраэдрами AlO₄ [23].

Оценку адсорбционной способности цеолитов по отношению к ионам никеля(II) проводили на основании анализа изотерм адсорбции (рис. 1). Известно, что адсорбция ионов тяжелых металлов,

в том числе ионов никеля(II) наилучшим образом протекает при pH близким к значениям гидратообразования исследуемых ионов [26]. Начало осаждения Ni(OH)₂ соответствует pH=6, а при pH=9-10 происходит максимальное выделение гидроксида. Водородный показатель среды исследуемых водных растворов составил 5.5-5.8, что согласуется с литературными данными [7, 11].

Время установления адсорбционного равновесия, отвечающее постоянству

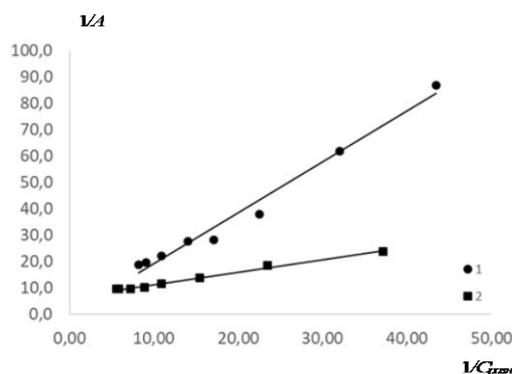


Рис. 2. Изотермы адсорбции уравнения Ленгмюра: 1 – клиноптилолит Сокирницкого месторождения; 2 – гейландит Холинского месторождения

Fig. 2. Adsorption isotherms of the Langmuir equation: 1 – clinoptilolite of the Sokirnitskoe deposit; 2 – heulandite of the Kholinskoe deposit

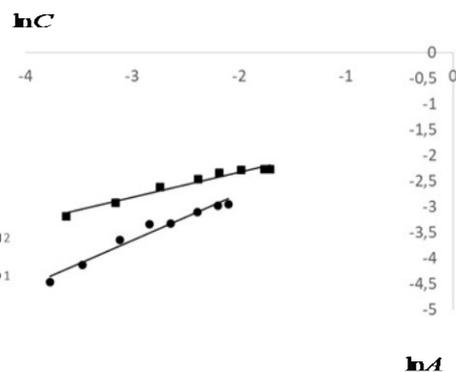


Рис. 3. Изотермы адсорбции уравнения Фрейндлиха: 1 – клиноптилолит Сокирницкого месторождения; 2 – гейландит Холинского месторождения

Fig. 3. Adsorption isotherms of the Freundlich equation: 1 – clinoptilolite of the Sokirnitskoe deposit; 2 – heulandite of the Kholinskoe deposit

Таблица 2. Параметры модели Ленгмюра
Table 2. Parameters Langmuir model

Цеолит	A_{∞} , ммоль/г	A_{∞} , мг/г	K	R_L	R^2
Сокирницкого месторождения	0.113	6.7	7.168	0.152	0.981
Холинского месторождения	0.151	8.9	14.000	0.101	0.992

концентрации никеля(II) в растворе, соответствует 2 часам.

Вид полученных изотерм соответствует мономолекулярной адсорбции. Как видно из представленных данных (рис. 1), величина адсорбции ионов никеля(II) гейландитом в два раза больше, чем для клиноптилолита (0.53 ммоль/г) и составляет 0.104 ммоль/г (6.1 мг/г).

На рис. 2 представлена линейная форма изотерм адсорбции Ленгмюра. Из графических линейных зависимостей по величине отрезка прямых, пересекающихся с осью ординат, определяли предельную адсорбцию A_{∞} , а по тангенсу угла наклона прямых – константу адсорбционного равновесия K , полученные результаты представлены в табл. 2.

Как видно из данных таблицы 2, предельная величина адсорбции ионов никеля(II) цеолитом Холинского месторождения составляет 0.151 ммоль/г (8.9 мг/г). Значения коэффициентов R_L говорят о

благоприятном процессе адсорбции, так как $0 < R_L < 1$. Судя по коэффициентам детерминации (R^2), изменяющимся в диапазоне 0.95–0.99, модель Ленгмюра удовлетворительно описывает адсорбцию ионов никеля(II) для обоих образцов цеолитов.

Построены линейные зависимости логарифмической формы уравнения Фрейндлиха (рис. 3). Из представленных зависимостей графически определены постоянные параметры K_f и n уравнения Фрейндлиха (табл. 3).

Константы K_f и n позволяют проводить сравнение адсорбционной способности. При концентрации ионов тяжелых металлов в растворе 1 моль/дм³ величина адсорбции этих ионов будет равна постоянной K_f . Как видно из представленных данных (табл. 3), наибольшее значение $K_f=0.392$ соответствует цеолиту Сокирницкого месторождения. Параметр n указывает на интенсивность взаимодействия

Таблица 3. Параметры модели Фрейндлиха

Table 3. Parameters Freundlich model

Цеолит	K_f	n	R^2
Сокирницкого месторождения	0.392	1.104	0.968
Холинского месторождения	0.263	2.028	0.962

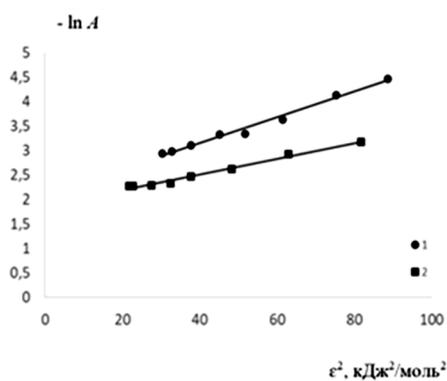


Рис. 4. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Дубинина-Радушкевича: 1 – клиноптилолит Сокирницкого месторождения; 2 – гейландит Холинского месторождения

Fig. 4. Adsorption isotherms in the coordinates of the linear form of the Dubinin-Radushkevich equation: 1 – clinoptilolite of the Sokirnitskoe deposit; 2 – heulandite of the Kholinskoe deposit

адсорбент-адсорбат. Таким образом, адсорбция ионов никеля(II) протекает активнее и более интенсивно на цеолите Холинского месторождения.

Используя уравнение адсорбции Дубинина-Радушкевича в линейной форме, построены зависимости $\ln A = f(\epsilon^2)$ (рис. 4). По наклону представленных прямых и отрезку, отсекаемому на оси ординат определяли константы k и A_m . Модель Дубинина-Радушкевича указывает на природу адсорбции адсорбата на адсорбенте и может быть использована для расчета свободной энергии адсорбции: $E = (-2k)^{-0.5}$. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Значения коэффициентов детерминации используемых моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича свидетельствуют, о том, что адсорбцию ионов никеля(II) наилучшим образом описывает модель Ленгмюра для цеолита Холинского месторождения и модель Дубинина-Радушкевича для цеолита Сокирницкого месторождения.

Известно, что если значение E лежит между 8 и 16 кДж/моль, то адсорбционный процесс протекает по ионообменному механизму [27]. Если же значение E меньше 8 кДж/моль, то процесс адсорбции носит физический характер. Как видно, из представленных данных (табл. 4), адсорбция ионов никеля(II) цеолитом Холинского месторождения протекает по ионообменному механизму ($E=8.45$ кДж/моль), при этом ионы Ca(II) гейландита, очевидно, обмениваются на ионы Ni(II), присутствующие в водном растворе. В случае цеолитов Сокирницкого месторождения имеет место физическая адсорбция ($E=4.36$ кДж/моль). Вероятно, этим можно объяснить и более низкие значения адсорбции ионов никеля(II) первым образцом.

Результаты производственных испытаний очистки сточных вод станции нейтрализации гальванического производства с использованием цеолитов Холинского месторождения представлены в табл. 5.

Таблица 4. Параметры модели Дубинина-Радушкевича

Table 4. Parameters Dubinin-Radushkevich model

Цеолит	A_m , ммоль/г	k , моль ² /кДж ²	E , кДж/моль	R^2
Сокирницкого месторождения	0.123	0.026	4.36	0.989
Холинского месторождения	0.154	0.007	8.45	0.987

Таблица 5. Результаты очистки сточных вод гальванического производства

Table 5. Results of wastewater treatment of galvanic production

Загрязнения	Содержание ионов металлов, г/м ³			
	До очистки	После очистки гашеной известью	После доочистки с применением природных цеолитов	Норма технической воды второй категории
рН	2.5-3	10-11	6.5-8.5	6.5-8.5
ХПК	250	100	48	50
БПК ₅	28	–	–	–
цинк(II)	13.87	6.45	0.4	1.5
медь(II)	16.8	8.3	0.1	0.3
никель(II)	11.95	6.8	0.29	1.0
железо общ.	2.64	1.3	0.1	0.1
хром(III)	10	2	0.1	0.5

Как видно из представленных данных (табл. 5), использование на практике природных цеолитов для доочистки сточных вод, позволяет достичь показателей, соответствующих нормам технической воды второй категории. Такую воду можно использовать для создания замкнутой системы водоснабжения на предприятии.

Заключение

Изучена адсорбция ионов никеля(II) природными цеолитами Сокирницкого (Закарпатье, Украина) и Холинского (Восточное Забайкалье) месторождений. По данным рентгенофазового анализа первый образец содержит не менее 75 масс. % клиноптилолита, второй образец – не менее 75 масс. % гейландита.

Адсорбция ионов никеля(II) исследована с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Значения коэффициентов детерминации свидетельствуют, о том, что

Список литературы

1. Nezamzadeh-Ejhih A., Kabiri-Samani M. Effective removal of Ni (II) from

адсорбцию ионов никеля(II) наилучшим образом описывает модель Ленгмюра для цеолита Холинского месторождения, модель Дубинина-Радушкевича для цеолита Сокирницкого месторождения.

На основании модели адсорбции Дубинина-Радушкевича определены значения свободной энергии адсорбции, указывающие на физическую природу взаимодействия адсорбтива и адсорбента, в случае цеолита Сокирницкого месторождения. Показано, что адсорбция ионов никеля(II) цеолитом Холинского месторождения протекает по ионообменному механизму.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

aqueous solutions by modification of nano particles of clinoptilolite with dimethylglyoxime // *Journal of Hazardous Materials*. 2013. Vol. 260, no 15. P. 339-349.



2. Shirzadi H., Nezamzadeh-Ejhiieh A. An efficient modified zeolite for simultaneous removal of Pb (II) and Hg (II) from aqueous solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2017. Vol. 230, no 15. P. 221-229.
3. Alyuz B., Veli S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins // *Journal of hazardous materials*. 2009. Vol. 167, no 1-3. P. 482-488.
4. Malamis S., Katsou E. Review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms // *Journal of hazardous materials*. 2013. Vol. 252. P. 482-488.
5. Qiu W., Zheng Y. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash // *Chemical engineering journal*. 2009. Vol. 145, no 3. P. 483-488.
6. Borba C. E., Guirardello R., Silva E. A. et al. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves // *Biochemical engineering journal*. 2006. Vol. 30, no 2. P. 184-191.
7. Wang Xue-Song, Huang Juan, Hu, Huai-Qiong et al. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite // *Journal of hazardous materials*. 2007. Vol. 142, no 1-2. P. 468-476.
8. Rajic N., Stojakovic D., Jovanovic M. et al. Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite // *Applied surface science*. 2010. Vol. 257. P. 1524-1532.
9. Merrikhpour H., Jalali M. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite // *Clean technologies and environmental policy*. 2013. Vol. 15, no 2. P. 303-316.
10. Cabrera C., Gabaldon C., Marzal P. Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite // *Journal of chemical technology and biotechnology*. 2005. Vol. 80, no 4. P. 477-481.
11. Jimenez R.S., Dal Bosco S.M., Carvalho W.A. Heavy metals removal from wastewater by the natural zeolite scolecite - Temperature and pH influence in single-metal solutions // *Quimica nova*. 2004. Vol. 5. P. 734-738.
12. Ansanay-Alex S., Lomenech C., Hurel C. et al. Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite // *International journal of nanotechnology*. 2012. Vol. 9, no 3-7. P. 204-215.
13. Hannachi Y., Ghorbel A., Lasram T. et al. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using clinoptilolite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies // *Chemistry and ecology*. 2012. Vol. 28, no 5. P. 481-495.
14. Belova T. P. Adsorption of heavy metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{2+}) from aqueous solutions by natural zeolite // *Helvion*. 2019. Vol. 5, no 9. e02320.
15. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. Адсорбция ионов цинка(II) и хрома(III) модифицированными цеолитами // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56. № 5. С. 479-484.
16. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. Адсорбция ионов меди(II) гейландитом кальция // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51. № 4. С. 370-374.
17. Филатова Е.Г., Помазкина О.И., Пожидаев Ю.Н. Разработка цеолитно-сорбционной технологии очистки сточных вод гальванического производства // *Химия и технология воды*. 2014. Т. 36. № 6. С. 559-567.
18. Филатова Е.Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах. // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2015. № 2 (13). С. 97-109.
19. Цицишвили Г.В., Андроникошвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д.



Природные цеолиты. М.: Наука. 1988. 128 с.

20. Marczenko Z. Spectrophotometric Determination of the Elements, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, New York: John Wiley and Sons, 1976.

21. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия. 1974. 336 с.

22. Liu Q.S., Zheng T., Wang P., Jiang J.P., Li N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers // *Chemical engineering journal*. 2010. Vol. 157. P. 348-356.

23. Гречановская Е.Е. Метрика элементарной ячейки и Si/Al-отношение в цеолитах ряда гейландит – клиноптилолит Сокирницкого месторождения (Закарпатье, Украина). // *Мінералогічний журнал*. 2010. Т. 32, № 4. С. 12-22. (in Ukraine).

24. Филатова Е.Г., Соболева В.Г. Извлечение нефти и нефтепродуктов из водных растворов природными адсорбентами. // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62, № 6. С. 131-137.

25. Челищев Н. Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука. 1988. 128 с.

26. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. Исследование адсорбции ионов тяжелых металлов природными алюмосиликатами // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52, № 3. С. 285-289.

27. Цивадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А. и др. Физическая химия адсорбционных явлений. М.: Граница, 2011. 304 с.

References

1. Nezamzadeh-Ejehieh A., Kabiri-Samani M. Effective removal of Ni (II) from aqueous solutions by modification of nano particles of clinoptilolite with dimethylglyoxime. *Journal of Hazardous Materials*. 2013; 260(15): 339-349.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.014>

2. Shirzadi H., Nezamzadeh-Ejehieh A. An efficient modified zeolite for simultaneous removal of Pb (II) and Hg (II) from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*. 2017; 230(15): 221-229. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.029>

3. Alyuz B., Veli S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of hazardous materials*. 2009; 167(1-3): 482-488. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.006>

4. Malamis S., Katsou E. Review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of hazardous materials*. 2013; 252: 482-488. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.024>

5. Qiu W., Zheng Y. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical engineering journal*. 2009; 145(3): 483-488. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.001>

6. Borba C. E., Guirardello R., Silva E. A. et al. Removal of nickel(II) ions from aqueous' solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochemical engineering journal*. 2006; 30(2): 191-184. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.04.001>

7. Wang Xue-Song, Huang Juan, Hu, Huai-Qiong et al. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite. *Journal of hazardous materials*. 2007; 142(1-2): 468-476. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.047>

8. Rajic N., Stojakovic D., Jovanovic M. et al. Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite



- and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite. *Applied surface science*. 2010; 257: 1524-1532. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2010.08.090>
9. Merrikhpour H., Jalali M. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. *Clean technologies and environmental policy*. 2013; 15(2): 303-316. <https://doi.org/10.1007/s10098-012-0522-1>
10. Cabrera C., Gabaldon C., Marzal P. Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. *Journal of chemical technology and biotechnology*. 2005; 80(4): 477-481. <https://doi.org/10.1002/jctb.1189>
11. Jimenez R.S., Dal Bosco S.M., Carvalho W.A. Heavy metals removal from wastewater by the natural zeolite scolecite - Temperature and pH influence in single-metal solutions. *Quimica nova*. 2004; 5: 734-738. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500011>
12. Ansanay-Alex S., Lomenech C., Hurel C. et al. Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite. *International journal of nanotechnology*. 2012; 9(3-7): 204-215. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2012.045327>
13. Hannachi Y., Ghorbel A., Lasram T. et al. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using clinoptilolite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemistry and ecology*. 2012; 28(5): 481-495-481. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.02.026>
14. Belova T. P. Adsorption of heavy metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{2+}) from aqueous solutions by natural zeolite. *Helvion*. 2019; 5(9): e02320. <https://doi.org/10.1016/j.helivion.2019.e02320>
15. Filatova E.G., Pozhidaev Y.N., Pomazkina O.I. Adsorption of zinc(II) and chromium(III) ions by modified zeolites. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2020; 56(5): 911-916. (in Russ.).
16. Pomazkina O.I., Filatova E.G., Pozhidaev Y.N. Adsorption of copper(II) ions by calcium heulandite. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015; 51(4): 518-522. (in Russ.).
17. Filatova E.G., Pomazkina O.I., Pozhidaev Y.N. Development of the zeolite-sorption process for electroplating wastewater treatment. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2014; 36(6): 303-308. (in Russ.).
18. Filatova E.G. Wastewater treatment from heavy metal ions, based on the physico-chemical processes. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2015; 2 (13): 97-109. (in Russ.).
19. Tsitsishvili G.V., Andronikoshvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D. *Prirodnye tseolity*. M.: Nauka. 1988. 128 p. (in Russ.).
20. Marczenko Z. *Spectrophotometric Determination of the Elements*, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, New York: John Wiley and Sons, 1976.
21. Lyr'e YU.YU., Rybnikova A.I. *Chemical analysis of industrial wastewater*. M.: Chemistry. 1974. P. 336. (in Russ.).
22. Liu Q.S., Zheng T., Wang P., Jiang J.P., Li N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical engineering journal*. 2010; 157: 348-356.
23. Grechanovskaya E. E. metric of the elemental cell and Si/Al-ratio in zeolites of the geylandite - clinoptilolite series of Sokirnitsky origin (Transcarpathia, Ukraine). *Mineralogical Journal*. 2010; 32(4): 12-22. (in Ukraine)
24. Filatova E., Soboleva V. Extraction of oil and petroleum products from water solutions by natural adsorbents. *Chem-ChemTech*. 2019; 62(6): 131-137. (in Russ.)
25. Chelishhev H. F., Volodin V.F., Kryukov V.L. *Ionoobmennyye svojstva prirodnykh vysokokremnistykh tseolitov*. M.: Nauka. 1988. 128 p. (in Russ.).
26. Filatova E.G., Pozhidaev Y.N., Pomazkina O.I. Investigation of adsorption of heavy metal ions by natural aluminosilicate. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016; 52(3): 438-442. (in Russ.).



27. Tsivadze A.Yu., Rusanov A.I., Fomkin A.A., et al. Fizicheskaya khimiya adsorbtsionnykh yavlenii (Physical Chemistry

of Adsorption Phenomena), M.: Granitsa, 2011. 304 p. (in Russ.).

Информация об авторах / Information about the authors

Е.Г. Филатова – к.т.н., доцент кафедры химии и биотехнологии имени В.В. Тутуриной, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

О.И. Матиенко – к.х.н., старший преподаватель кафедры нефтегазового дела, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

E.G. Filatova – Associate Professor of the Department of Chemistry and Biotechnology named after V.V. Tuturina, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia, efila@list.ru

O.I. Matienko – Senior Lecturer of the Department of Oil and Gas Engineering, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Статья поступила в редакцию 17.11.2022; одобрена после рецензирования 15.02.2023; принята к публикации 22.02.2023.

The article was submitted 17.11.2022; approved after reviewing 15.02.2023; accepted for publication 22.02.2023.