

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 541.183+553.551.4+628.54

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-6-477-487>

Поступило в редакцию 12.06.2025

Received 12.06.2025

**И. Л. Шашкова, Н. В. Китикова, член-корреспондент А. И. Иванец,
Т. Ф. Кузнецова, В. Г. Прозорович**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ Ni^{2+} КАРБОНАТНЫМИ И ФОСФАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Аннотация. Изучена адсорбция ионов Ni^{2+} сорбентами на основе термически активированного при 800 °С доломита (Д-800), фосфатированного доломита (ФД) и Zr-модифицированного ФД (ФД-Zr). Установлено, что образец Д-800 характеризуется наиболее высокой сорбционной емкостью (364 мг/г), при исходной концентрации ионов Ni^{2+} 300 мг/л достигается очистка водных растворов до норм предельно допустимой концентрации (ПДК) питьевой воды (менее 0,1 мг/л), а при $C_0 \text{ Ni}^{2+}$ 50 мг/л глубокая очистка до остаточной концентрации менее 0,01 мг/л. Выявлено, что поглощение ионов Ni^{2+} сорбентом Д-800 обусловлено гетерогенным осаждением основного карбоната никеля, а в случае сорбента ФД образуется гидрофосфат никеля. Результаты десорбции ионов Ni^{2+} из насыщенных сорбентов свидетельствуют о протекании ионного обмена с участием аморфного фосфата циркония для образца ФД-Zr. При этом наименьшую степень десорбции (<1 %) показали образцы Д-800 и ФД. В динамической сорбции гранульный сорбент Д-800 обеспечивает очистку более 1000 колонных объемов раствора с C_0 10 мг/л ниже уровня ПДК питьевой воды при линейной скорости фильтрации 20 м/ч.

Ключевые слова: неорганические сорбенты, доломит термообработанный, фосфаты Ca–Mg, фосфаты Zr–Ca–Mg, никель, изотермы сорбции, десорбция

Для цитирования. Адсорбция ионов Ni^{2+} карбонатными и фосфатными сорбентами / И. Л. Шашкова, Н. В. Китикова, А. И. Иванец [и др.] // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2025. – Т. 69, № 6. – С. 477–487. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-6-477-487>

**Irina L. Shashkova, Natalja V. Kitikova, Corresponding Member Andrei I. Ivanets,
Tatyana F. Kouznetsova, Vladimir G. Prozorovich**

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

ADSORPTION OF Ni^{2+} IONS BY PHOSPHATE AND CARBONATE ADSORBENTS

Abstract. The adsorption of Ni^{2+} ions by sorbents based on dolomite thermally activated at 800 °C (D-800), phosphated dolomite (PD), and Zr-modified PD (PD-Zr) was studied. It was found that D-800 sample was characterized by the highest sorption capacity (364 mg/g), while at the initial concentration of Ni^{2+} ions of 300 mg/L, the purification of aqueous solutions to the MPC standards for drinking water (< 0.1 mg/L) was achieved, and at $C_0 (\text{Ni}^{2+})$ of 50 mg/L, deep purification to a residual concentration of < 0.01 mg/L occurred. It was revealed that the absorption of Ni^{2+} ions by the D-800 sorbent is due to the heterogeneous precipitation of nickel hydroxycarbonate, and in the case of the PD sorbent, nickel hydrophosphate is formed. The results of desorption of Ni^{2+} ions from saturated sorbents indicated the occurrence of ion exchange with the participation of amorphous zirconium phosphate for the PD-Zr sample. The lowest desorption degree (<1 %) was demonstrated by samples D-800 and PD. In the dynamic sorption process, the granular sorbent D-800 provided purification of more than 1000 column volumes of solution with $C_0 (\text{Ni}^{2+})$ 10 mg/L below the MPC standards for drinking water at a linear filtration rate of 20 m/h.

Keywords: inorganic sorbents, heat treated dolomite, Ca–Mg phosphates, Zr–Ca–Mg phosphates, nickel, sorption isotherms, desorption

For citation. Shashkova I. L., Kitikova N. V., Ivanets A. I., Kouznetsova T. F., Prozorovich V. G. Adsorption of Ni^{2+} ions by phosphate and carbonate adsorbents. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2025, vol. 69, no. 6, pp. 477–487. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-6-477-487>

Введение. Тяжелые металлы используются в качестве исходного сырья в наиболее интенсивно развивающихся отраслях промышленности, таких как электротехника, гальваника, производство катализаторов и аккумуляторов, кожевенные заводы, производство пестицидов, удобрений и т. д. [1; 2]. В ходе технологических процессов, в том числе при добыче полезных ископаемых и переработке руды, тяжелые металлы попадают в небольших количествах в отработанные растворы и сточные воды [3], сбрасываемые в природные водоемы. Тяжелые металлы попадают

в природные гидросистемы и почву также естественным путем в результате эрозии месторождений этих металлов, вулканической деятельности, лесных пожаров, наводнений.

Сточные воды перед сбрасыванием в экосистему подвергаются тщательной очистке различными методами: химическое осаждение, коагуляция и флотация, электрохимическая обработка, биоочистка, ионный обмен и адсорбция, фотокатализ, мембранная фильтрация [4; 5]. Однако тяжелые металлы не подвержены химическому и биологическому разложению и накапливаются в природной среде, представляя серьезную угрозу всей экосистеме, включая человека [6].

Карбонаты и фосфаты щелочноземельных металлов, в частности Са и Mg, являются высокоэффективными сорбентами тяжелых металлов, образующих с карбонатами и фосфатами труднорастворимые соединения с очень низким значением произведения растворимости (ПР). Природный широко распространенный и дешевый минерал доломит, который представляет собой карбонат Са–Mg, это уникальный материал, проявляющий сорбционные свойства по отношению к тяжелым металлам в натуральном виде, его термической активацией получены высокоактивные по отношению к тяжелым металлам карбонатные сорбенты [7; 8], фосфатированием – фосфаты Са–Mg [9], а также смешанные фосфаты двух- и четырехвалентных металлов, в частности Zr–Са–Mg [10].

На природном доломите, не подвергнутом активации, сорбировано до 24,8 мг/г ионов Pb^{2+} , 1–4 мг/г Sr^{2+} и Ba^{2+} , около 1 мг/г Mn^{2+} , до 51 мг/г Zn^{2+} , а также до 20 мг/г Ni^{2+} [7; 11; 12] и других ионов металлов. В концентрированных растворах (до 2000 мг/л) [13] получена достаточно высокая сорбционная емкость на природном доломите, не подвергавшемся термической активации, по ионам Cu^{2+} – до 308–378 мг/г.

На термически активированном доломите, в сравнении с неактивированным в аналогичных условиях, сорбция катионов тяжелых металлов многократно выше [7; 11; 12]. В частности, максимальная емкость по ионам Zn^{2+} и Ni^{2+} на природном доломите составила 1,7 и 2 мг/г, а на термически активированном – 12,2 и 4,7 мг/г. Представленные в литературе данные по сорбции металлов получены в различных условиях, в частности при различной дозе сорбента и концентрации раствора [7], а максимальная емкость зависит напрямую от этих двух факторов.

Информация, имеющаяся в литературе, свидетельствует о том, что никель сорбируется хуже других металлов, являясь одним из наиболее трудноудаляемых ионов [7; 11; 12].

В связи с этим объектом исследования в данной работе выбран никель. Сточные воды практически не бывают однокомпонентными, однако чтобы понять эффективность работы тех или иных сорбентов и причину низкой сорбируемости никеля, в частности, целесообразно провести изучение сорбции его из монокомпонентных растворов.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование сорбционной эффективности по отношению к ионам Ni^{2+} и прочности их минерализации сорбентами различной природы, полученными из доломита. При этом объектом особого внимания является остаточная концентрация ионов Ni^{2+} в растворе после сорбции и возможность очистки от ионов Ni^{2+} до уровня ПДК. В качестве сорбентов нами выбраны три модификации доломита: 1) термическая модификация с активной оксидно-карбонатной поверхностью; 2) фосфатированная модификация, представляющая собой смесь сорбционно-активных к ионам тяжелых металлов гидрофосфатов Са и Mg; 3) сорбент на основе фосфатов Zr–Са–Mg, который в отличие от предыдущего содержит фосфат Zr, обладающий ионообменными свойствами. Перечисленные сорбенты характеризуются различным механизмом поглощения ионов токсичных металлов из раствора. Термоактивированный доломит может поглощать ионы многовалентных металлов из водных растворов как за счет непосредственного взаимодействия с образованием менее растворимых карбонатов или гидроксикарбонатов, так и благодаря своим щелочным свойствам, способствующим осаждению гидроксидов этих металлов. В тех случаях, когда гомогенное осаждение неэффективно по причине малых концентраций ионов Me в растворе, перспективным может быть гетерогенное осаждение на высокощелочной поверхности сорбента. Фосфатированный доломит, представляющий собой смесь гидрофосфатов Са и Mg, вступает с ионами тяжелых металлов в реакции гетерогенного замещения с образованием соединений с меньшей энергией Гиббса, в частности менее растворимых

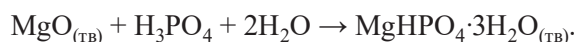
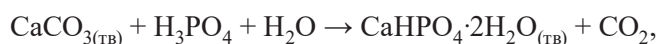
мых фосфатов, а сорбент на основе фосфатов Zr–Ca–Mg обладает дополнительно выраженными ионообменными свойствами, характерными для фосфата циркония.

В настоящей работе представлены результаты исследования адсорбции/десорбции ионов Ni^{2+} из водных растворов тремя сорбентами, синтезированными из природного доломита, проявляющими различный механизм поглощения.

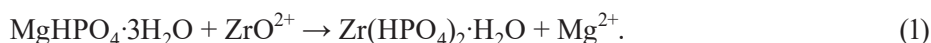
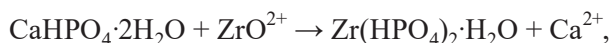
Материалы и методы исследования. Исходным сырьем для получения сорбентов служил природный доломитовый щебень месторождения Руба (Витебская область, Республика Беларусь). Термически активированный при 800 °С доломит (Д-800), его фосфатированную модификацию (ФД) и композиционный сорбент Zr–Ca–Mg (ФД-Zr) получали из природного доломита как описано в наших предыдущих работах [8–10]. Полученный при 800 °С доломит представляет собой смесь MgO и CaCO_3 . Химические и фазовые превращения доломита при термической активации при 800 °С описываются следующей схемой:



Фосфатированный доломит представляет собой смесь кислых фосфатов Ca и Mg, образование которых из Д-800 описывается уравнениями:



Сорбент на основе фосфатов Zr–Ca–Mg является продуктом дальнейшего модифицирования ФД. Его можно получить взаимодействием ФД с раствором азотнокислого циркония. Однако целесообразнее получать композиционный фосфат в одну стадию из Д-800 без промежуточных сушек. Методика гетерогенного синтеза фосфатных сорбентов Zr–Ca–Mg разработана в ИОНХ НАН Беларуси. Полученный композиционный сорбент, согласно проведенным ранее исследованиям, представляет собой смесь гидрофосфатов Ca и Mg и аморфного фосфата циркония состава $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Фосфат циркония в указанной системе образуется за счет гетерогенного замещения в первую очередь Mg, а затем и Ca в гидрофосфатах на цирконий-ион:



Фазовый состав синтезированных сорбентов определен методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре D8 Advanced (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения (диапазон 2Θ 5–70°). Химический состав образцов определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) на спектрометре S8 TIGER Series 2 (Bruker, Германия). Для проведения анализа образец спрессовывали в таблетку диаметром 4,0 см под давлением 0,25 МПа.

Исследования извлечения ионов Ni^{2+} проводили на растворах концентрацией Ni^{2+} от 1 до 5000 мг/л при соотношении объема раствора к навеске сорбента $V/m_{\text{адс}}$ 250 мл/г. Адсорбцию в динамических условиях проводили на колонке с соотношением высоты слоя сорбента к диаметру колонки 6,4, масса сорбента – 6,31 г, раствор с исходной концентрацией 10 мг/л, pH 5,5, линейная скорость прохождения раствора – 20 м/ч.

Концентрацию ионов Ni^{2+} в исходных растворах и фильтратах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой EXPEC 6500.

По разности концентраций раствора до и после сорбции рассчитывали адсорбцию ионов Ni^{2+} q (мг/г) и степень его удаления из раствора α (%) по формулам

$$q = (C_0 - C)V / m_{\text{адс}},$$

$$\alpha = (C_0 - C)/C_0 \cdot 100,$$

где C_0 и C (мг/л) – исходная и равновесная концентрация ионов в фильтрате после сорбции; V (л) – объем раствора; $m_{\text{адс}}$ (г) – масса навески.

Насыщение сорбентов ФД и ФД-Zr ионами Ni^{2+} для изучения десорбции проводили из раствора концентрацией 1400 мг/л, сорбента Д-800 – 2000 мг/л при $V / m_{\text{адс}}$ 250 мл/г в течение 24 ч при периодическом перемешивании. Далее образцы отфильтровывали, промывали водой, высушивали на воздухе. Насыщенные образцы взвешивали, определяли $m_{\text{нас}}$ (г) и рассчитывали содержание никеля Q_{Ni} (мг/г) в образце по формуле

$$Q_{\text{Ni}} = (C_0 - C)V / m_{\text{нас}}.$$

Для изучения десорбции насыщенными ионами Ni^{2+} образцы помещали в водные растворы с рН 3, 5,5 и 8 при соотношении $V / m_{\text{нас}}$ 25/0,1 мл/г на 1, 2, 3, 4 и 7 суток при постоянном перемешивании. После выдерживания в течение заданного времени твердую фазу отфильтровывали, измеряли содержание металла в растворе (C_{Ni} , мг/л) и рассчитывали степень десорбции β (%) по формуле

$$\beta = (C_{\text{Ni}}V) / (m_{\text{нас}}Q_{\text{Ni}})100.$$

Измерения рН проводили на рН-метре рН-150М (Республика Беларусь) с точностью $\pm 0,02$. рН регулировали 0,01 М растворами HNO_3 и NaOH .

Для описания полученных изотерм использованы математические модели Ленгмюра, Френдлиха и Редлиха–Петерсона [14].

Для характеристики соответствия полученных экспериментальных данных перечисленным моделям сорбции рассчитывали коэффициент аппроксимации

$$R^2 = \frac{\sum (q_{e,\text{exp}} - \bar{q}_{e,\text{exp}})^2 - \sum (q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{calc}})^2}{\sum (q_{e,\text{exp}} - \bar{q}_{e,\text{exp}})^2},$$

где $q_{e,\text{calc}}$ – равновесная емкость, рассчитанная из уравнения изотермы; $q_{e,\text{exp}}$ – равновесная емкость, полученная экспериментально; $\bar{q}_{e,\text{exp}}$ – среднее значение $q_{e,\text{exp}}$. Для сравнения моделей сорбции рассчитывали также значения стандартной ошибки SE

$$SE = \sqrt{\frac{1}{m-p} \sum (q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{calc}})^2},$$

где m – количество экспериментальных точек; p – количество параметров модели изотермы. Обработка экспериментальных данных на соответствие представленным моделям осуществлялась с помощью табличного редактора Microsoft Excel путем поиска значений параметров, обеспечивающих минимальные значения ошибок SE и максимальные значения R^2 .

Результаты и их обсуждение. Рентгенограммы исходных сорбентов представлены на рис. 1, а. Д-800 представлен рефлексами CaCO_3 и MgO , ФД – пиками $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а на дифрактограмме ФД-Zr присутствуют рефлексы только гидрофосфата Са, что свидетельствует о том, что образование аморфного фосфата циркония происходит в первую очередь по реакции (1). Согласно данным химического анализа состав Д-800 можно передать примерной формулой $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$, ФД – $\text{Ca}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ФД-Zr – $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 1,9(\text{Ca}_{0,78}\text{Mg}_{0,22}\text{HPO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Изотермы сорбции ионов Ni^{2+} на трех сорбентах из растворов различной концентрации представлены на рис. 2, а. Как видно, эффективность поглощения ионов различными сорбентами существенно различается. Максимальное поглощение ионов Ni^{2+} составило на равновесных плато изотерм ~50, 185 и 364 мг/г для сорбентов ФД-Zr, ФД и Д-800 соответственно. Извлечение ионов Ni^{2+} из раствора с помощью термически активированного доломита превосходит его поглощение с помощью фосфатных сорбентов более чем в 7 и 2 раза.

Результаты математической обработки изотерм сорбции ионов Ni^{2+} тремя различными сорбентами по уравнениям Ленгмюра, Френдлиха и Редлиха–Петерсона (таблица) свидетельствуют о том, что поглощение ионов Ni^{2+} композиционным сорбентом на основе Са–Mg–Zr-фосфата описывается уравнением Ленгмюра ($R^2 = 0,99$) и Редлиха–Петерсона ($R^2 = 0,99$), для адсорбентов ФД и Д-800 наиболее достоверно уравнение Редлиха–Петерсона ($R^2 = 0,99$ и $0,98$ соответственно). Минимальные значения SE получены при анализе данных сорбента ФД-Zr, в том числе для модели Ленгмюра, что подтверждает наибольшее соответствие экспериментальных данных именно

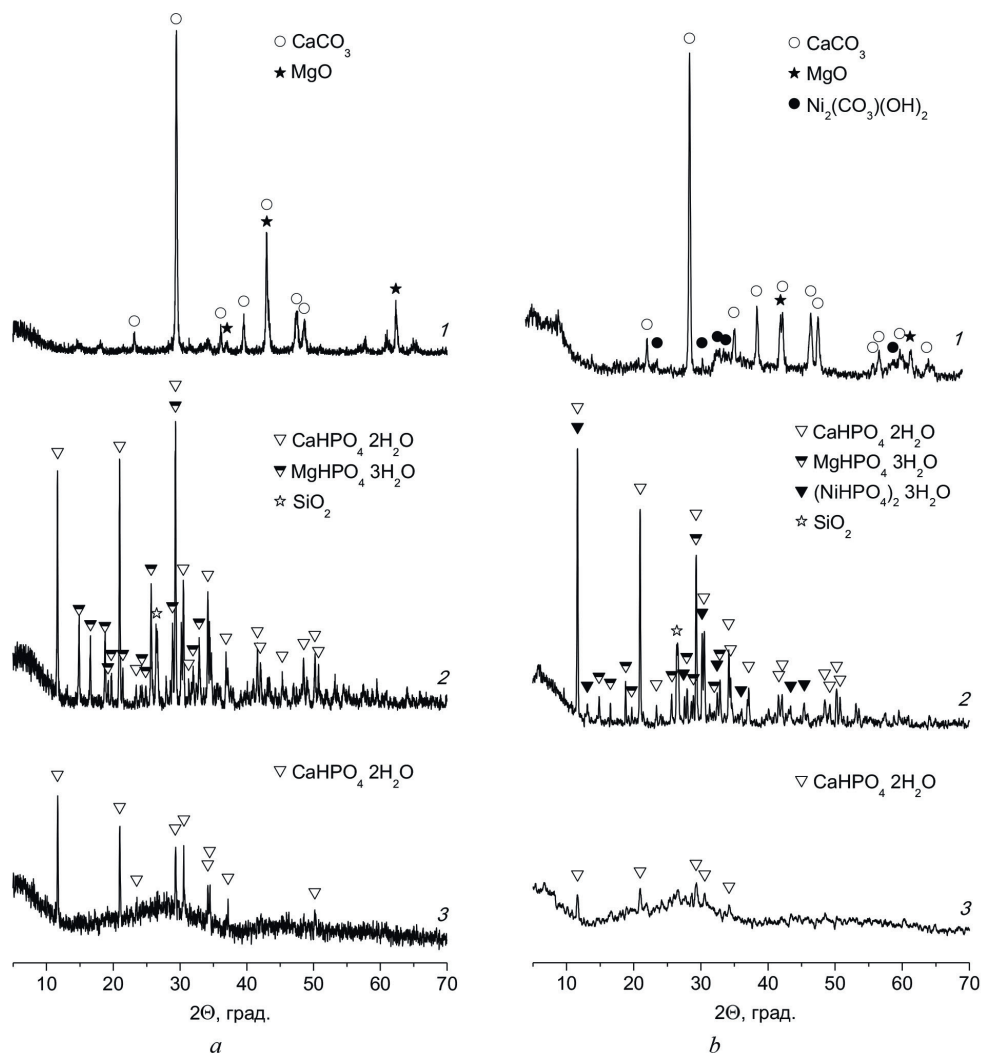


Рис. 1. Рентгенограммы исходных сорбентов (а) и продуктов сорбции ионов Ni^{2+} (b). Сорбенты: Д-800 (1), ФД (2) и ФД-Zr (3)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the initial sorbents (a) and after sorption of Ni^{2+} ions (b). Sorbents: D-800 (1), PD (2) and PD-Zr (3)

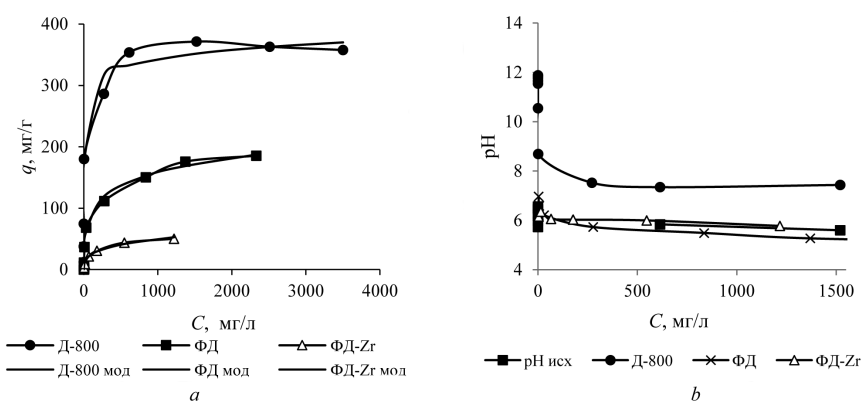


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные по модели Редлиха–Петерсона изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} (а) и pH растворов после сорбции (b) образцами Д-800, ФД и ФД-Zr

Fig. 2. Experimental and calculated according to the Redlich–Peterson model isotherms of Ni^{2+} ions sorption (a) and pH of solutions after adsorption (b) by D-800, PD and PD-Zr samples

этой модели. Для этого же сорбента значение параметра g уравнения Редлиха–Петерсона является наименьшим, что говорит о невысокой степени заполнения монослоя. Наибольшие значения SE для сорбента Д-800 обусловлены его высокой поглотительной способностью, в результате чего при концентрациях C_0 до 300 мг/л остаточные концентрации ниже предела чувствительности прибора, а для достижения максимальной адсорбционной емкости использованы растворы с высокой концентрацией, требующей разбавления в 200–300 раз.

Параметры изотерм адсорбции ионов Ni^{2+} различными адсорбентами

Parameters of adsorption isotherms of Ni^{2+} ions by various adsorbents

Модель Model	Параметр Parameter	Адсорбент Adsorbent		
		Д-800 D-800	ФД PD	ФД-Zr PD-Zr
Экспериментальные данные	q_m (мг/г)	371,4	185,5	50,1
Ленгмюр	q_m (мг/г)	361,2	171,8	52,8
	K_L (л/мг)	1,53	0,02	0,01
	SE	28,3	14,0	1,63
	R^2	0,97	0,97	0,99
Фрейндлих	K_F (мг/г)	98,9	15,2	3,97
	n_F	0,17	0,33	2,72
	SE	44,1	14,7	3,39
	R^2	0,93	0,96	0,97
Редлих–Петерсон	K_{RP} (л/г)	1103,1	7,28	3,04
	a_{RP} (мг/л) ^{-g}	4,89	0,16	0,41
	g	0,94	0,81	0,72
	SE	22,1	7,22	1,95
	R^2	0,98	0,99	0,99

Изотермы сорбции отличаются по форме кривых, что свидетельствует о различии в сродстве ионов никеля к сорбентам. Так, изотермы сорбентов ФД и ФД-Zr относятся к типу L, а Д-800 – к типу H, характеризующемуся резким подъемом адсорбированного количества на 1 г сорбента на начальном отрезке, что означает высокое сродство ионов Ni^{2+} к этому сорбенту [15]. Об этом же свидетельствует и высокое значение константы K_{RP} [14]. Максимальное значение параметра g уравнения Редлиха–Петерсона для этого сорбента свидетельствует о наибольшей степени заполнения монослоя. Представленные в литературе данные по математической обработке изотерм сорбции ионов металлов на доломите, в том числе ионов Ni^{2+} , свидетельствуют о том, что наиболее часто этот процесс описывается моделью Ленгмюра со значением $R^2 \geq 0,93$ [7; 12].

Различное поведение в сорбционных процессах образцами сорбентов обусловлено различным химическим составом и, как следствие, различным механизмом поглощения ионов Ni^{2+} . При контакте термообработанного доломита с ионами Ni^{2+} происходит, согласно данным РФА, образование труднорастворимого гидроксикарбоната никеля $Ni_2CO_3(OH)_2$, рефлексы которого присутствуют на рентгенограмме продукта насыщения (рис. 1, б) наряду с рефлексами непрореагировавшей фазы доломита $CaCO_3$ и MgO .

Сопоставление изотермы сорбции ионов Ni^{2+} и кривых рН исходных растворов и после сорбции (рис. 2, б) в зависимости от концентрации исходного раствора свидетельствует о том, что активированный доломит работает как гетерогенный щелочной осадитель. Наиболее полное осаждение никеля наблюдается для растворов с исходной концентрацией 1–700 мг/л. Степень извлечения никеля из растворов с такой исходной концентрацией составляет 99,9 %. При дальнейшем увеличении концентрации исходного раствора она последовательно падает. рН растворов после сорбции в этих условиях составляет 8,7–11,9. В области C_0 1–50 мг/л рН растворов после сорбции около 11,8, а остаточная концентрация никеля в растворе составляет 0,001–0,008 мг/л, что в десятки раз ниже предельно допустимых значений для питьевой и сточных вод и водоемов

рыбохозяйственного назначения (ПДК_{Ni} питьевой воды в Беларуси и России 0,1 мг/л, в странах ЕС 0,05 мг/л, для рыбохозяйственных водоемов Беларуси и России 0,01 мг/л). Как видно, для более глубокой очистки до остаточных концентраций ниже 0,01 необходима рН выше 11.

Присутствие на рентгенограмме рефлексов гидроксикарбоната Ni не исключает образования и других труднорастворимых соединений никеля в аморфном состоянии – карбоната, гидроксида, оксида ($PP_{NiCO_3} = 4,5 \cdot 10^{-8}$, $PP_{Ni(OH)_2} = 1,2 \cdot 10^{-12}$, $PP_{NiO} = 2,95 \cdot 10^{-16}$). В справочной литературе мы не обнаружили данных по растворимости гидроксикарбоната Ni.

В процессе реакции Ni с ФД в соответствии с представленной дифрактограммой образуется гидрофосфат Ni (рис. 1, б). Его полосы присутствуют на рентгенограмме насыщенного никелем адсорбента. Наряду с рефлексами образовавшейся фазы присутствуют рефлексы непрореагировавшего гидрофосфата Ca, также как и на рентгенограмме насыщенного образца ФД-Zr. Новых фаз методом РФА после сорбции на ФД-Zr не обнаружено, возможно, из-за малого содержания ионов Ni. Однако следует учитывать, что в состав адсорбента входит аморфный фосфат циркония, обладающий ионообменными свойствами. Так что в этом образце содержится также Ni, поглощенный ионообменно.

Адсорбент ФД, который представляет собой смесь гидрофосфатов Ca и Mg, поглощает ионы Ni^{2+} из раствора в результате протекания гетерогенной обменной реакции замещения с образованием соединений с меньшим запасом энергии Гиббса, в данном случае менее растворимых:



Интенсивность гетерогенных обменных реакций (2), (3) зависит от ΔПР, т. е. разности ПР исходного соединения и ПР продукта реакции. Поэтому в первую очередь протекает реакция (3), так как ΔПР фосфатов Ni и Mg выше, чем ΔПР фосфатов Ni и Ca. В любом случае ΔПР всех этих фосфатов не очень велико и процесс протекает не очень интенсивно. В связи с этим фосфатные сорбенты не обеспечивают такой глубины очистки раствора от ионов Ni^{2+} , как термически модифицированный доломит даже в области малых исходных концентраций. Концентрация раствора после сорбции для растворов с исходной концентрацией Ni до 15 мг/л составляет для Zr-содержащего сорбента 0,17–1,30 мг/л, что существенно выше, чем концентрация раствора после контакта с адсорбентом Д-800, для ФД соответствующие значения составляют 0,826–2,028 мг/л. Соответственно степень извлечения ионов Ni^{2+} из раствора фосфатными сорбентами составила в этом диапазоне концентраций 79–83 % для ФД-Zr и 21–94 % для ФД. Следует отметить также, что в области очень низких концентраций (1–5 мг/л) ФД менее эффективен, чем ионообменный ФД-Zr, хотя последний в сравнении с ФД содержит меньше фосфата Mg (1,7 против 3,4 %), наиболее активного в реакции взаимодействия с ионами Ni^{2+} .

Кривые изменения рН растворов до и после сорбции (рис. 2, б) свидетельствуют о том, что для обоих фосфатных сорбентов в процессе поглощения рН растворов мало изменяется, в то время как после контакта с Д-800 наблюдается существенное увеличение рН в широком диапазоне значений исходных концентраций.

Таким образом, по эффективности сорбции ионов Ni^{2+} и степени очистки раствора от Ni изученные сорбенты располагаются в ряд Д-800 > ФД > ФД-Zr.

Поскольку эффективность и глубина извлечения ионов Ni^{2+} определяются щелочными свойствами термомодифицированного доломита, определяющим фактором его эффективности в сорбционных процессах являются условия его получения и состав. Щелочность доломита очень сильно изменяется с увеличением температуры активации от 700 до 900 °С. рН водной вытяжки полученных в указанном интервале температур продуктов изменяется от 11,4 до 12,9. рН водной вытяжки природного доломита составляет 9,4. В связи с этим приведенные в литературе данные по эффективности удаления ионов Ni^{2+} из раствора термомодифицированным доломитом существенно различаются. При этом различаются не только природный состав в различных регионах, условия активации доломита, но также и условия осуществления сорбционного процесса, в частности значение модуля ванны. Сам природный доломит из разных регионов отличается по

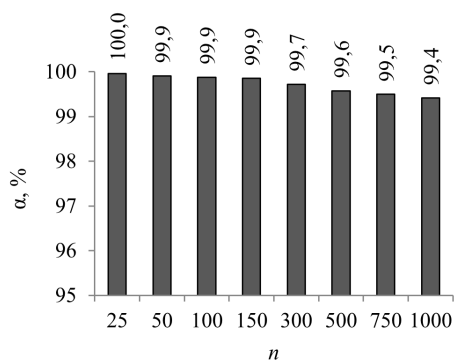


Рис. 3. Степень извлечения ионов Ni^{2+} из модельного раствора ($C_0(\text{Ni}^{2+}) = 10 \text{ mg/L}$) образцом Д-800 при адсорбции в динамическом режиме. n – количество колоночных объемов

Fig. 3. The degree of extraction of Ni^{2+} ions from the model solution ($C_0(\text{Ni}^{2+}) = 10 \text{ mg/L}$) by D-800 sample during adsorption in dynamic mode. n – number of column volumes

содержанию доломитовой фазы. Наиболее близкие к нашим результаты получены в [12]. Сорбцию ионов Ni^{2+} проводили на доломите, прокаленном в течение 1 ч при 750°C , с $\text{pH}_{\text{тнз}}$ 11,6. Показано почти 100 %-ное извлечение Ni из раствора с концентрацией менее 50 мг/л. Согласно представленным в этой работе данным на Д-800 (термообработка в течение 5 ч) высокое извлечение Ni наблюдается в более широком интервале концентраций исходного раствора до 700 мг/л даже при меньшей почти в 2 раза дозе сорбента. Таким образом, наблюдаемые различия связаны с условиями термообработки. Следует также учитывать анионный состав раствора. Быстрая потеря эффективности на дренажных стоках [12] может быть обусловлена анионным составом раствора. Авторы изучали сорбцию из сульфатных растворов, а, как известно, сульфат-ионы взаимодействуют с поверхностью кальцита с образованием гипса, что могло привести к потере активности. Это свидетельствует о том, что для конкретного применения термоактивированного доломита в качестве сорбента следует отрабатывать технологический режим его получения и параметры использования в сорбционном процессе на конкретных природных доломитах.

Существенным преимуществом доломита является возможность использования в виде природных гранул. Дроблением и отсеиванием фракции нужного размера с последующей термообработкой получается гранулированный сорбент для работы в динамическом режиме. Нами проведены опыты с доломитовым щебнем фракции 0,6–1,3 мм, который подвергали термической обработке и использовали для исследования очистки раствора в динамике. В динамических опытах гранульный сорбент обеспечивает очистку до минимального уровня ПДК водохозяйственных водоемов 50 колоночных объемов, до уровня ПДК питьевой воды в Беларуси и России более 1000 колоночных объемов для растворов с исходной концентрацией 10 мг/л при скорости прохождения раствора 20 м/ч. При этом степень извлечения ионов Ni^{2+} из модельного однокомпонентного раствора ($C_0 = 10,0 \text{ mg/L}$) адсорбентом Д-800 находится в диапазоне 99,5–100,0 % (рис. 3).

Для сравнительной оценки прочности мобилизации Ni различными сорбентами нами изучена десорбция ионов Ni^{2+} в идентичных условиях, в частности в водных растворах с различным pH (3; 5,5; 8) в течение 1–7 сут. при соотношении $V/m = 250 \text{ мл/г}$ (рис. 4).

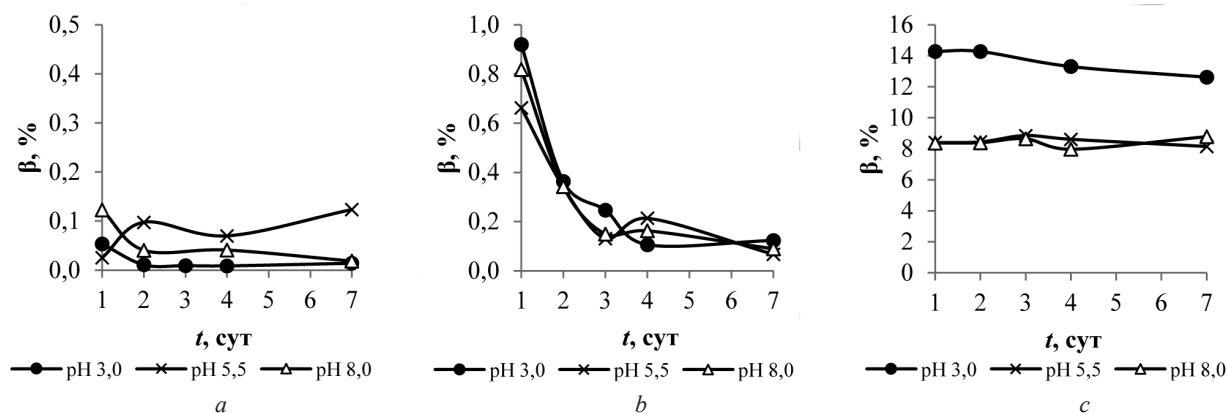


Рис. 4. Зависимость степени десорбции ионов Ni^{2+} от времени и pH растворов из насыщенных адсорбентов Д-800 (а), ФД (b) и ФД-Zr (c)

Fig. 4. Dependence of the degree of desorption of Ni^{2+} ions on time and pH of solutions from saturated adsorbents D-800 (a), PD (b) and PD-Zr (c)

Десорбция ионов Ni^{2+} при всех значениях pH из ФД-Zr значительно превышает десорбцию из двух других сорбентов. Концентрация ионов Ni^{2+} через 7 суток контакта с дистиллированной водой (pH 5,5) составляет для ФД-Zr 18 мг/л, для двух других сорбентов 0,45 и 1,18 мг/л, т. е. в первом случае концентрация раствора в 20 раз выше. При этом значение степени десорбции для сорбентов Д-800 и ФД-Zr фактически остается постоянным в интервале 1–7 суток, что свидетельствует о том, что десорбция происходит в течение первых суток и далее не меняется. Для сорбента ФД процесс десорбции протекает по-другому. Концентрация ионов Ni^{2+} после 1 суток контакта достигает максимального значения (4,4 мг/л), а затем постепенно уменьшается в 10 раз. Рассчитанные значения степени десорбции составляют при этом менее 1 % для Д-800 и ФД и в среднем 8,5 % для ФД-Zr. Десорбция из ФД-Zr в кислом растворе увеличивается и является максимальной при pH 3 (среднее значение 13,6 %) и минимальной при pH 8 (среднее значение 8,4 %), т. е. в последнем случае очень близка десорбции в дистиллированной воде. Наблюдаемая зависимость от pH опять-таки свидетельствует о преимущественной десорбции ионообменно поглощенных ионов Ni^{2+} , которая увеличивается в кислой среде. Степень десорбции из ФД немного возрастает в кислом растворе, поскольку увеличивается растворимость гидрофосфатов, и практически не изменяется в растворе с pH 8. При этом сохраняется увеличение концентрации ионов Ni^{2+} до 5,5–6,2 мг/л в первые сутки и постепенное снижение в течение 7 суток до 0,6–0,8 мг/л. Такую закономерность можно объяснить десорбцией на первом этапе физически связанных с поверхностью ионов Ni^{2+} и их вторичной адсорбцией с формированием гидрофосфата Ni^{2+} . Интересные результаты получены по зависимости десорбции от pH для Д-800. Наблюдается снижение десорбции и в кислой и в щелочной среде, что очевидно свидетельствует о химических трансформациях насыщенного сорбента при подкислении раствора. Но в целом значения степени десорбции в интервале pH 3–8 для ФД и Д-800 не превышают 1 %. Значительно более высокая степень десорбции Ni^{2+} и Zn^{2+} , наблюдаемая в [12] для доломита, очевидно обусловлена более низкими значениями pH раствора, приводящими к растворению карбонатов.

Представленные в работе данные свидетельствуют о том, что небольшая сорбционная емкость по Ni природного и термоактивированного доломита, отмеченная во многих работах, связана с недостижением нужной активности (щелочности) термообработанного доломита, ввиду недостаточно высокой температуры или времени термообработки.

Заключение. Таким образом, адсорбция/десорбция ионов Ni^{2+} в водных растворах зависит от химического состава сорбента и реализуемого механизма поглощения. Установлено, что термически активированный при 800 °С доломит (Д-800) характеризуется наиболее высокой сорбционной емкостью (364 мг/г), при этом при исходной концентрации ионов Ni^{2+} 50 мг/л достигается очистка водных растворов до минимальных норм ПДК (для водоемов рыбохозяйственного назначения менее 0,01 мг/л). Выявлено, что поглощение ионов Ni^{2+} сорбентом Д-800 обусловлено гетерогенным осаждением основного карбоната никеля, а в случае фосфатированного доломита ФД образуется гидрофосфат Ni. Результаты десорбции ионов Ni^{2+} из насыщенных сорбентов свидетельствуют о протекании ионного обмена с участием аморфного фосфата Zr для образца ФД-Zr. При этом наименьшую степень десорбции (<1 %) показали образцы Д-800 и ФД. В динамической сорбции гранульный сорбент Д-800 обеспечивает очистку до уровня ПДК питьевой воды (менее 0,1 мг/л) более 1000 колоночных объемов растворов с $C_0 = 10$ мг/л при линейной скорости фильтрации 20 м/ч.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект X25КИ-019).

Acknowledgments. This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project X25КИ-019).

Список использованных источников

1. Vareda, J. P. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review / J. P. Vareda, A. J. M. Valente, L. Duraes // *Journal of Environmental Management*. – 2019. – Vol. 246. – P. 101–118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>
2. Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: Implications for dissemination of heavy metals / Q. Wu, J. Y. S. Leung, X. Geng [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2015. – Vol. 506–507. – P. 217–225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.121>

3. An overview of removing heavy metals from sewage sludge: Achievements and perspectives / H. Geng, Y. Xu, L. Zheng [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2020. – Vol. 266, part 2. – Art. 115375. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115375>
4. Removal of heavy metals from wastewaters: a challenge from current treatment methods to nanotechnology applications / R. Vidu, E. Matei, A. M. Predescu [et al.] // *Toxics*. – 2020. – Vol. 8, N 4. – Art. 101. <https://doi.org/10.3390/toxics8040101>
5. Qasem, N. A. A. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review / N. A. A. Qasem, R. H. Mohammed, D. U. Lawal // *Npj Clean Water*. – 2021. – Vol. 4. – Art. 36. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
6. Vardhan, K. H. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives / K. H. Vardhan, P. S. Kumar, R. C. Panda // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 290. – Art. 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>
7. Khoshraftar, Z. An insight into the potential of dolomite powder as a sorbent in the elimination of heavy metals: A review / Z. Khoshraftar, H. Masoumi, A. Ghaemi // *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. – 2023. – Vol. 7. – Art. 100276. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100276>
8. Сорбент на основе природного доломита для извлечения радионуклидов кобальта / А. И. Ратько, А. И. Иванец, И. О. Сахар [и др.] // *Радиохимия*. – 2011. – Т. 53, № 6. – С. 534–537.
9. Using of phosphatized dolomite for treatment of real mine water from metal ions / A. I. Ivanets, N. V. Kitikova, I. L. Shashkova [et al.] // *Journal of Water Process Engineering*. – 2016. – Vol. 9. – P. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.005>
10. Facile synthesis of calcium magnesium zirconium phosphate adsorbents transformed into $\text{MZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ (M: Ca, Mg) ceramic matrix for radionuclides immobilization / A. Ivanets, I. Shashkova, N. Kitikova [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – Vol. 272. – Art. 118912. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118912>
11. Imen, Z. Comparison of the effectiveness of natural dolomite and modified dolomite in the removal of heavy metals from aqueous solutions / Z. Imen, A. H. Hassani, S. M. Borghaei // *Journal of Advances in Environmental Health Research*. – 2019. – Vol. 7, N 1. – P. 61–74. <https://doi.org/10.22102/jaehr.2019.148713.1102>
12. Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage / I. L. Calugaru, C. M. Neculita, T. Genty [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2016. – Vol. 310. – P. 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.069>
13. Characteristics of adsorption/desorption process on dolomite adsorbent in the copper(II) removal from aqueous solutions / E. Sočo, A. Domoń, D. Papciak [et al.] // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, N 13. – Art. 4648. <https://doi.org/10.3390/ma16134648>
14. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review / H. N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharaei, H.-P. Chao // *Water Research*. – 2017. – Vol. 120. – P. 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
15. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement / G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet [et al.] // *Applied Geochemistry*. – 2007. – Vol. 22, N 2. – P. 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>

References

1. Vareda J. P., Valente A. J. M., Duraes L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of Environmental Management*, 2019, vol. 246, pp. 101–118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>
2. Wu Q., Leung J. Y. S., Geng X., Chen S., Huang X., Li H., Huang Z., Zhu L., Chen J., Lu Y. Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: Implications for dissemination of heavy metals. *Science of the Total Environment*, 2015, vol. 506–507, pp. 217–225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.121>
3. Geng H., Xu Y., Zheng L., Gong H., Dai L., Dai X. An overview of removing heavy metals from sewage sludge: Achievements and perspectives. *Environmental Pollution*, 2020, vol. 266, part 2, art. 115375. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115375>
4. Vidu R., Matei E., Predescu A. M., Alhalaili B., Pantilimon C., Tarcea C., Predescu C. Removal of heavy metals from wastewaters: a challenge from current treatment methods to nanotechnology applications. *Toxics*, 2020, vol. 8, no. 4, art. 101. <https://doi.org/10.3390/toxics8040101>
5. Qasem N. A. A., Mohammed R. H., Lawal D. U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, 2021, vol. 4, art. 36. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
6. Vardhan K. H., Kumar P. S., Panda R. C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 290, art. 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>
7. Khoshraftar Z., Masoumi H., Ghaemi A. An insight into the potential of dolomite powder as a sorbent in the elimination of heavy metals: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2023, vol. 7, art. 100276. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100276>
8. Rat'ko A. I., Ivanets A. I., Sakhar I. O., Davydov D. Yu., Toropova V. V., Radkevich A. V. A sorbent based on natural dolomite for recovery of cobalt radionuclides. *Radiochemistry*, 2011, vol. 53, pp. 633–637. <https://doi.org/10.1134/S1066362211060105>
9. Ivanets A. I., Kitikova N. V., Shashkova I. L., Oleksiienko O. V., Levchuk I., Sillanpää M. Using of phosphatized dolomite for treatment of real mine water from metal ions. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, vol. 9, pp. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.005>
10. Ivanets A., Shashkova I., Kitikova N., Radkevich A., Venhlinkaya E., Dzikaya A., Trukhanov A. V., Sillanpää M. Facile synthesis of calcium magnesium zirconium phosphate adsorbents transformed into $\text{MZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ (M: Ca, Mg) ceramic matrix for radionuclides immobilization. *Separation and Purification Technology*, 2021, vol. 272, art. 118912. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118912>

11. Imen Z., Hassani A. H., Borghae S.M. Comparison of the effectiveness of natural dolomite and modified dolomite in the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 2019, vol. 7, no. 1, pp. 61–74. <https://doi.org/10.22102/jaehr.2019.148713.1102>
12. Calugaru I. L., Neculita C. M., Genty T., Bussiere B., Potvin R. Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, vol. 310, pp. 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.069>
13. Sočo E., Domoń A., Papciak D., Michel M. M., Pająk D., Cieniek B., Azizi M. Characteristics of adsorption/desorption process on dolomite adsorbent in the copper(II) removal from aqueous solutions. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 13, art. 4648. <https://doi.org/10.3390/ma16134648>
14. Tran H. N., You S.-J., Hosseini-Bandegharai A., Chao H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 2017, vol. 120, pp. 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
15. Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 2007, vol. 22, no. 2, pp. 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>

Информация об авторах

Шашкова Ирина Лукинична – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shashkova@igic.bas-net.by. ORCID: 0000-0002-3448-7887.

Китикова Наталья Владиленовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kitikova@igic.bas-net.by. ORCID: 0000-0001-5608-773X.

Иванец Андрей Иванович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, научный руководитель лаборатории. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreiivanets@yandex.ru. ORCID: 0000-0002-3053-317X.

Кузнецова Татьяна Федоровна – канд. хим. наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatyana.fk@gmail.com. ORCID: 0000-0002-8598-2079.

Прозорович Владимир Геннадиевич – ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vladimirprozorovich@yahoo.com. ORCID: 0000-0002-6532-9427.

Information about the authors

Shashkova Irina L. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashkova@igic.bas-net.by. ORCID: 0000-0002-3448-7887.

Kitikova Natalja V. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kitikova@igic.bas-net.by. ORCID: 0000-0001-5608-773X.

Ivanets Andrei I. – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Professor, Science Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreiivanets@yandex.ru. ORCID: 0000-0002-3053-317X.

Kouznetsova Tatyana F. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatyana.fk@gmail.com. ORCID: 0000-0002-8598-2079.

Prozorovich Vladimir G. – Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vladimirprozorovich@yahoo.com. ORCID: 0000-0002-6532-9427.