

УДК 628.3

DOI: 10.15372/KhUR2022366

EDN: ODCYHW

Извлечение ионов никеля из сточных вод и промышленных растворов (обзор)

В. Р. КУРДЮМОВ^{1,2}, Г. И. МАЛЬЦЕВ^{1,2}, К. Л. ТИМОФЕЕВ^{2,3}¹АО “Уралэлектромедь”,
Верхняя Пышма (Россия)

E-mail: vasily.kurdyumov@gmail.com

²Уральская горно-металлургическая компания,
Верхняя Пышма (Россия)³Технический университет УГМК,
Верхняя Пышма (Россия)

(Поступила 25.03.21; после доработки 10.06.21)

Аннотация

В обзоре представлены традиционные и новые технологии очистки сточных вод и промышленных растворов от ионов Ni^{2+} и сопутствующих цветных металлов, основанные на способах химического, сорбционного, экстракционного, мембранного, флотационного, электрохимического, микробиологического выделения примесей из жидкой фазы. Химические способы сводятся к осаждению никеля в виде нерастворимых соединений (гидроксид, карбонат, гидрокарбонат, сульфид, диметилглиоксимат) либо металлического порошка после введения некоторых реагентов. Сорбционная очистка протекает на углеродных, алюмосиликатных и некоторых других неорганических материалах, исходных и предварительно подвергнутых модификации, а также на слабокислотных, сильнокислотных, слабоосновных, в том числе хелатных, ионообменных смолах и волокнах. Экстракцию никеля из жидкой фазы осуществляют производными фосфорорганических, карбоновых кислот, а также материалами, сочетающими свойства твердых сорбентов и жидких экстрагентов. Среди мембранных способов очистки наиболее востребованы баромембранные – нанофильтрация и обратный осмос. Флотационное выделение никеля в пенный продукт проводят с помощью анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ. Электрохимические способы очистки включают в себя электрокоагуляцию, электроэкстракцию, электрофлотацию и электродиализ с использованием растворимых и нерастворимых электродов, а также гальванокоагуляцию без подвода внешнего источника электроэнергии. Микробиологическое извлечение никеля из водных сред возможно на живой и неживой биомассе некоторых видов бактерий, грибов, водорослей, а также их комплексной смесью в виде активного ила. Указанные способы очистки рассмотрены на конкретных примерах как общеприменимых, так и специфичных; кратко приведены их достоинства и недостатки.

Ключевые слова: никель, извлечение, очистка вод, сточные воды, промышленные растворы

Оглавление

Введение	124
Реагентное осаждение	124
Сорбционное извлечение	126
Экстракционное извлечение	129
Мембранное разделение	130
Флотационное извлечение	132

Электрохимическая очистка	133
Микробиологическая очистка	136
Заключение	139

ВВЕДЕНИЕ

Проблема доступа к чистой воде – одна из наиболее актуальных в современном мире: около миллиарда человек не имеет его, а более двух миллиардов вынуждено употреблять недостаточно чистую воду. Проблема вызвана не только истощением природных запасов пресной воды, но и их загрязнением сточными водами и растворами, образующимися в результате хозяйственной деятельности человека.

Одним из основных видов загрязняющих веществ, встречающихся в сточных водах и обладающих биологической активностью с выраженными токсическими свойствами, являются ионы тяжелых металлов, в особенности ионы Ni^{2+} . Антропогенные источники поступления ионов этого металла в водные объекты – сточные воды гальванических производств, никелевых обогащательных фабрик, горнодобывающих производств на месторождениях медно-никелевых и железо-никелевых сульфидных руд, предприятий по производству каучука. Содержание ионов Ni^{2+} в антропогенных источниках варьируется: от 1 до 30 мг/дм³ – в шахтных водах, контактирующих с никельсодержащими горными породами; от 5 до 100 г/дм³ – в отработанных растворах и сточных водах предприятий электрохимического никелирования [1].

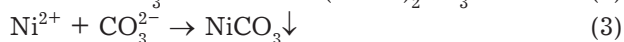
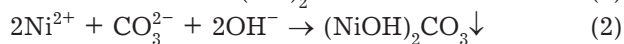
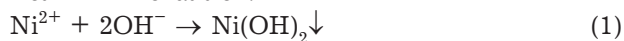
Очистку сточных вод и растворов от ионов Ni^{2+} и других примесей, как правило, осуществляют комплексно в несколько стадий. На первой стадии применяют механические методы очистки (процеживание, осветление, фильтрование, центрифугирование), позволяющие отделить от жидкой фазы грубодисперсные механические примеси. Далее используют химические, физико-химические, биологические методы очистки воды. Первые основаны на введении в жидкую фазу определенных реагентов, позволяющих снизить ее кислотность или щелочность, перевести различные примеси в нерастворимые формы. Вторые включают в себя большое количество способов (флотация, коагуляция, сорбция, экстракция, баромембранные технологии и т. п.), позволяющих выделить из воды растворенные газы, тонкодисперсные жидкие и твердые частицы, ионы тяжелых металлов и соли. Третьи заключаются в биологическом аккумулировании или окислении примесей специфическими мик-

роорганизмами. Обязательная конечная стадия в случае сброса очищенных вод в водоемы – обеззараживание, проводимое дезинфицирующими веществами или УФ-излучением [2].

В представленной работе рассмотрены традиционные и новые способы выделения ионов Ni^{2+} из сточных вод и растворов; приведены их основные достоинства и недостатки.

РЕАГЕНТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ

Наиболее известным способом реагентной очистки сточных вод и растворов от ионов Ni^{2+} является обработка гидроксидами, карбонатами щелочных металлов, гидроксидами щелочноземельных металлов:

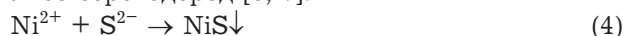


Произведения растворимости $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – $2.0 \cdot 10^{-15}$, $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$ – $3.0 \cdot 10^{-16}$, NiCO_3 – $1.3 \cdot 10^{-7}$, поэтому для наиболее полного выделения катионов никеля из жидкой фазы предпочтительно использование извести, содержащей недожог. Применение щелочей, карбонатов кальция, магния и натрия менее целесообразно. Так, например, при содержании Ni^{2+} в очищаемой воде около 25 мг/дм³ оптимальная доза извести составляет от 75 до 100 мг/дм³ по активному оксиду кальция. Образующаяся взвесь трудно поддается отстаиванию, поэтому для ее осаждения необходимо использовать коагулянты [2].

Несмотря на некоторую растворимость $\text{Ni}(\text{OH})_2$, применение щелочей оправданно при очистке растворов с большим содержанием никеля. Как правило, отработанные растворы химического никелирования, кислые полиметаллические растворы медерафинировочных производств обрабатывают гидроксидом натрия при pH от 10 до 11.5 [3, 4].

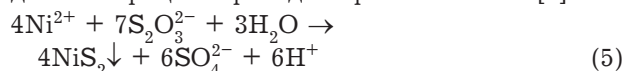
Интерес может представлять способ, который заключается в многократном контакте осадка, полученного после обработки никельсодержащего раствора щелочью, со следующими порциями исходного раствора. Реагент вводят до значений pH 9–13, а осаждение и отстаивание осуществляют при температуре от 30 до 100 °С. Это позволяет повысить извлечение никеля по сравнению со стандартной щелочной обработкой [5].

Другим способом реагентного осаждения ионов никеля(II) из растворов является их перевод в сульфидную форму NiS , которая обладает еще меньшим значением произведения растворимости по сравнению с гидроксидными и карбонатными формами – $3.2 \cdot 10^{-19}$. Для выделения никеля в виде NiS используют сульфид натрия либо сероводород [6, 7]:



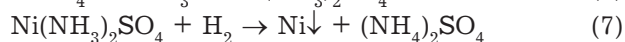
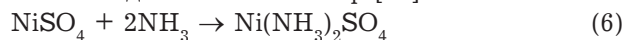
Процесс перевода никеля в сульфидную форму указанными реагентами проводят при $\text{pH} > 10$, что обусловлено необходимостью удаления сероводорода из жидкой фазы (растворенного либо образующегося в процессе гидролиза сульфида натрия). Для проведения процесса осаждения при более низком значении pH рекомендуется заполнять нижние слои зернистой загрузки, используемой для улавливания сульфида никеля, суспензией гидроксида железа. Это обеспечивает связывание сероводорода в сульфиды железа(II) и (III) в нейтральной и щелочной средах соответственно [8].

Катионы никеля возможно осадить и в виде дисульфида NiS_2 при введении в жидкую фазу раствора тиосульфата натрия (или кальция) в количестве 110–130 % от стехиометрически необходимого. Процесс проводят при 130–170 °С [9]:



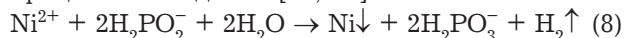
Осаждение никеля в виде дисульфида можно осуществить и элементарной серой в таком же температурном диапазоне и при $\text{pH} < 2$, однако в раствор предварительно потребуется ввести затравку NiS_2 , количество которой от 3 до 5 раз превышает количество осаждаемого сульфида [10].

Из отработанных серноокислых растворов никелирования ионы Ni^{2+} восстанавливают до металлического никеля при помощи водорода. Для проведения процесса необходима температура около 200 °С и давление от 24 до 31 бар, поэтому его осуществляют в автоклавах [11]. Более эффективна двухстадийная обработка раствором аммиака и водородом при температуре 80–180 °С и давлении 1–20 бар [12]:

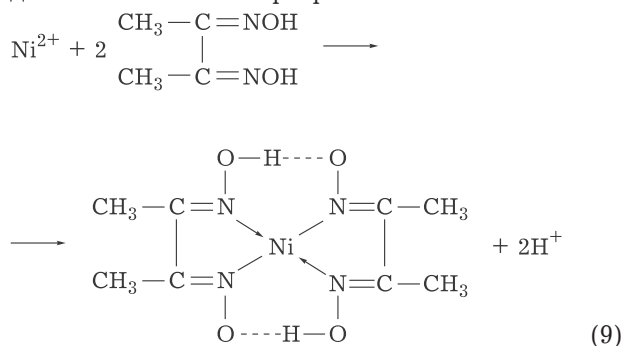


Из отработанных кислых гипофосфитных растворов никелирования металл выделяют путем добавления нейтрализатора – сухого карбоната натрия, при температуре от 55 до 65 °С и pH 6–7, а также катализатора – мелкодисперсного никелевого порошка. Выделенный порошок с содержанием никеля более 99 % можно по-

вторно использовать в качестве инициатора процесса осаждения [13, 14]:



Известен способ очистки сточных вод предприятий химического никелирования и цветной металлургии с помощью щелочного раствора диметилглиоксима при pH 8–9:



Образующийся диметилглиоксимат никеля выделяют из водной фазы перфторированным спиртом и затем отделяют первый от второго в полученной спиртовой фазе дистилляцией или флотацией. Остаточные концентрации Ni^{2+} – менее десятых долей мг/дм^3 [15]. Произведение растворимости диметилглиоксимата никеля ($\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$) равно $2.3 \cdot 10^{-25}$.

Близкий по сути способ заключается во введении в обрабатываемый раствор с содержанием Ni^{2+} до 1 г/дм^3 при температуре до 105 °С пероксида водорода, формальдегида или растворимого полисульфида натрия. При этом создается кислая среда, пригодная для выделения оксида никеля. Затем добавляют диметилглиоксим, исходя из соотношения к ионам Ni^{2+} от 2 : 1 до 5 : 1. Процесс образования диметилглиоксимата никеля проводят при pH 7–11, поэтому для повышения щелочности в раствор вводят гидроксид натрия или калия. Отделение продукта реакции в отличие от предыдущего способа производят механическими способами. Остаточное содержание Ni^{2+} – до 1 мг/дм^3 [16].

Способы реагентного осаждения ионов Ni^{2+} из сточных вод и промышленных растворов достаточно просты в реализации, поскольку позволяют получить нерастворимые соединения металла, удаляемые в ходе отстаивания и фильтрации. Однако реагентные методы не всегда обеспечивают достижение требуемой глубины очистки. Кроме того, их существенным минусом является дополнительное привнесение в обрабатываемую воду различных химических соединений, что приводит к возникновению других проблем, связанных, например, с высоким солесодержанием, щелочностью или жесткостью.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ

Практика использования углеродсодержащих материалов для извлечения Ni^{2+} из жидкой фазы не получила промышленного применения из-за крайне низкой сорбционной емкости подобных сорбентов по ионам металла. По результатам испытаний антрацита, углей, кокса, полукокса, термообработанных фитосорбентов (древесные опилки, кора, лигнин) было установлено, что их емкость по Ni^{2+} не превышает 1.2 мг/г [17–19].

Сорбционную емкость углеродных сорбентов по Ni^{2+} можно повысить посредством их модифицирования водонерастворимыми органическими агентами, избирательно взаимодействующими с никелем (например, диметилглиоксимум или ацетгидразицином). Модифицирование первым проводят из 10 % раствора гидроксида натрия и 96 % этилового спирта, вторым – из 40 % раствора ацетона, с последующей сушкой сорбента до постоянной массы. Сорбционная емкость модифицированных углеродных сорбентов в нейтральной среде повышается до 4 мг/г, в слабощелочной – до 20 мг/г [1, 20].

Известны способы извлечения никеля алюмосиликатными сорбентами на основе природных минералов и отходов горнодобывающих и обогащательных фабрик. Емкость подобных сорбентов по Ni^{2+} изменяется в широких пределах в зависимости от минерального состава: у природных цеолитов клиноптилолитового типа – до 5 мг/г; алюмосиликатных глин, состоящих преимущественно из монтмориллонита, – до 30 мг/г; материалов на основе глауконита – около 8 мг/г; опоки – около 3 мг/г [21–26].

Перспективным направлением является очистка никельсодержащих растворов при помощи модифицированных алюмосиликатных сорбентов, позволяющих извлекать ионы металла в широком диапазоне значений pH без изменения солевого состава жидкой фазы. Так, к примеру, сорбционная емкость природных цеолитов по ионам Ni^{2+} после обработки раствором гексаметилдисилазана в толуоле возрастает до 94 мг/г [27]. Однако такой модификатор весьма дефицитен, что делает производство сорбента на его основе в промышленном масштабе малоэкономичным. Более доступный модификатор – хитозан. Обработанный им сорбент на основе клиноптилолита обладает емкостью до 250 мг/г [28]. Существуют примеры использования поливинилимидазола и поливинилпиридина для модификации природных алюмосиликатных минералов.

Установлено, что емкость обработанных данными веществами сорбентов по ионам Ni^{2+} в три раза выше, чем у исходных материалов, однако по сравнению с предыдущими примерами невысокая: 15–17 мг/г [29]. Также известно, что при модифицировании природных цеолитов фосфорной кислотой можно достичь двукратного повышения их сорбционной емкости [30].

В ряде работ было экспериментально показано, что при переводе природных сорбентов из Mg^{2+} - и Ca^{2+} -форм в Na^{+} -форму происходит существенное увеличение их емкости и глубины извлечения Ni^{2+} [31–33]. Это связано с тем, что замещение противоионов Na^{+} на ионы Ni^{2+} протекает с меньшими энергетическими затратами по сравнению с аналогичными процессами для Mg^{2+} и Ca^{2+} . Для перевода в Na^{+} -форму сорбент подвергают кислотной и щелочной обработке, а затем выдерживают в растворе хлорида натрия. Предельная сорбционная емкость сорбентов на основе монтмориллонита и глауконита после подобной модификации достигает 50 мг/г по Ni^{2+} . Возможна дальнейшая модификация минеральных сорбентов в Na^{+} -форме, например, интеркаляционным внедрением алюмината натрия, способствующего росту емкости по никелю до 180 мг/г [34].

Среди отходов горнодобывающих и обогащательных фабрик, пригодных для извлечения никеля из сточных вод, следует отметить хвосты обогащения медно-никелевых руд, состоящие на 60 % из серпентина. Их подвергают обжигу при 650–700 °С, после чего модифицируют спиртовым раствором диметилглиоксима методом нековалентной иммобилизации, что позволяет увеличить емкость сорбента по ионам Ni^{2+} до 4 раз – до 190 мг/г в нейтральной и щелочной средах [35].

Никель образует прочные водонерастворимые соединения с ионами серы (сульфиды) и устойчивые комплексы с серосодержащими лигандами, поэтому для увеличения сорбционной емкости природных цеолитов по ионам металла целесообразно введение в их структуру атомов серы. Для этого используют следующий способ: растворение серы в системе “гидразингидрат – моноэтанолламин”; введение в раствор цеолита (5-кратный избыток по сере); обработка смеси трихлорпропаном; фильтрация, промывка и сушка продукта. В результате на поверхности цеолита формируются макро- и мезопоры сетки серосодержащего полимера, а его емкость по Ni^{2+} достигает 500 мг/г [36, 37].

В качестве основы для нанесения серосодержащего полимера могут выступать гранулированные сорбенты, образующиеся в результате взаимодействия элементарной серы и гидроксида натрия в водном растворе с гидразингидратом, с последующей поликонденсацией в присутствии хлорлигнина и хлорорганических отходов производства эпихлоргидрина. Емкость сорбента по ионам Ni^{2+} составляет от 330 до 450 мг/г [38].

Среди природных минералов для извлечения ионов Ni^{2+} из жидких сред перспективен брусит, состоящий в основном из гидроксида магния. При сопоставимых условиях применения сорбционная емкость данного минерала в десятки и сотни раз выше, чем у других природных минеральных и углеродных сорбентов. Неэквивалентное поглощение бруситом ионов Ni^{2+} и других тяжелых металлов обусловлено протеканием процессов ионообменной адсорбции и хемосорбции, характеризующихся замещением ионов Mg^{2+} в структуре минерала катионами металлов, разрывом химических связей на поверхности минерала и появлением на боковых гранях гидроксильных групп, образованием аква- и гидроксокомплексов посредством присоединения ионов металлов к свободным ОН-группам. Сорбционная емкость брусита по ионам Ni^{2+} достигает 190 мг/г, однако она может быть увеличена в 3,5–4 раза путем термического модифицирования минерала: прокаливанием при 600–700 °С в течение 1 ч. Оптимальная температура для сорбции никеля бруситом – от 20 до 30 °С [39]. Наибольшую эффективность брусит демонстрирует при извлечении ионов Ni^{2+} из хлоридных растворов, нежели из сульфатных. Известно, что минерал в большей степени селективен к ионам меди и цинка, поэтому в случае их присутствия в обрабатываемых растворах в значимых количествах извлечение никеля может быть затруднено [40, 41].

Известен способ очистки сточных и ливневых вод от ионов Ni^{2+} суспензией смеси алкилкарбоксилосилоксанов, которую получают в результате взаимодействия высокодисперсных силикатов в водной среде с органическим модификатором в присутствии катализатора. Образующаяся нерастворимая коллоидная структура содержит карбоксильные группы и обладает развитой поверхностью за счет малого радиуса частиц реагента [42].

Адсорбентами никеля могут выступать природные и синтезированные магнитные оксиды

железа. Для перевода природного оксида железа в магнитную форму требуется его обработка анилином и серной кислотой с последующим обжигом при 800 °С. Синтезированный магнитный оксид железа получают осаждением из раствора сульфата железа(II) и хлорида железа(III) при помощи гидроксида аммония при 100 °С. Максимальная емкость магнитных оксидов железа по ионам Ni^{2+} достигает 250 мг/г [43].

Существуют сорбенты широкого спектра действия, совмещающие в себе свойства углеродных и минеральных материалов, однако без дополнительной модификации они обладают невысокой емкостью по ионам Ni^{2+} . Так, углеродно-минеральный сорбент, состоящий из цеолита, активного угля, бентонитовой глины и термореактивного синтетического органического материала (фенолформальдегидная смола, резол, аминопласты и др.) после термообработки при 750 °С в потоке диоксида углерода обладает емкостью по Ni^{2+} около 35 мг/г [44]. Сорбент, полученный термообработкой сапропеля при 350 °С, имеет емкость по ионам металла до 50 мг/г [45].

Наибольшее распространение при сорбционном извлечении ионов никеля получили синтетические ионообменные смолы, обладающие важным преимуществом по сравнению с большинством минеральных сорбентов – возможностью многократной регенерации и повторного использования.

Долгое время в отечественной практике для извлечения ионов Ni^{2+} из сточных вод и технологических растворов использовали макропористые слабокислотные катиониты с полиакриловой матрицей и карбоксильными функциональными группами (СГ-1, КБ-4П, КМ-2П и т. п.). Данный тип смол обладает малой селективностью по Ni^{2+} , поэтому в настоящее время для его сорбции из водных сред применяют другие иониты.

Для глубокого извлечения Ni^{2+} эффективны макропористые хелатные иониты с функциональными группами иминодиуксусной кислоты на базе матрицы из сшитого полистирола (Lewatit MonoPlus TP 207, Purolite S930, Amberlite IRC 748, Chelex 100, АНКБ-35). Установлено, что наибольшую емкость данные смолы демонстрируют в области значений pH 4–5 при 40 °С. Для Lewatit MonoPlus TP 207 в зависимости от условий проведения сорбционных исследований встречаются значения обменной емкости по ионам Ni^{2+} от 74 до 157 мг/г; при оптимальных условиях предельная емкость Purolite S930 достигает 150 мг/г, Chelex 100 – 126 мг/г,

АНКБ-35 – 116 мг/г [46–50]. Чем больше в катионите доля иминодиацетатных групп, тем выше его обменная емкость в кислых средах. Ионит АНКБ-35 обладает наименьшей емкостью по Ni^{2+} , поскольку содержит глициновые и аминокислотные группы.

В некоторых исследованиях утверждается, что катиониты, подобные Lewatit MonoPlus TP 207, наиболее эффективны в диапазоне значений pH 4.5–5.5, а в нейтральной и слабощелочной средах (pH 7–9) целесообразно использовать макропористые слабокислотные иониты с функциональными группами карбоновых кислот на основе сшитого полиакрилата, например Lewatit CNP 80 с обменной емкостью по ионам Ni^{2+} до 135 мг/г [51].

Сильнокислотные макропористые катиониты в процессах извлечения никеля применяют значительно реже, чем слабокислотные, что связано с их малой селективностью к ионам металла и снижением емкости в условиях повышенной минерализации. Такие смолы пригодны для сорбции Ni^{2+} из растворов с малым солесодержанием и pH, близким к нейтральному. Примером подобных сорбентов является катионит с функциональными группами сульфокислоты на базе матрицы из сшитого полистирола – Lewatit MonoPlus SP 112. Его максимальная емкость по ионам Ni^{2+} составляет 171 мг/г [52].

Слабоосновные иониты также иногда применяют для извлечения никеля. К данному классу смол относится Dowex M4195 с хелатными группами биспиколиламина, привитыми на матрицу из сшитого полистирола. Его обменная емкость по ионам Ni^{2+} сравнительно невысокая – около 59 мг/г, однако данный сорбент способен извлекать их из растворов с экстремально низким pH – около 1 [53]. Аналог Dowex M4195 – Lewatit MonoPlus TP 220 [54]. Другим примером слабоосновных ионитов, пригодных для сорбции ионов металла, является Purolite S950 с хелатными группами аминифосфоновой кислоты и емкостью до 160 мг/г [55].

Из вышеизложенного следует, что чаще всего в процессах сорбционного извлечения никеля используют макропористые смолы. Иониты гелевого типа применяют реже, поскольку для них характерна низкая скорость обмена ионами. В качестве примера таких смол можно привести Amberlite IR120 – сильнокислотный катионит с функциональными сульфогруппами на базе сшитого полистирола, максимальная емкость которого по Ni^{2+} достигает 161 мг/г [56]. Его аналогом является смола Dowex HCR-S с

емкостью по Ni^{2+} до 156 мг/г [57]. Оптимальный диапазон значений pH для применения данных ионитов составляет 4–6.

Среди ионообменных смол, синтезированных в лабораторных условиях и пока не выпускаемых в промышленности, следует обратить внимание на следующие (в скобках указана емкость по Ni^{2+}): 1) на основе глицидиловых производных ароматических соединений и поливинилпиридина (60 мг/г); 2) на основе гидролизованного полиакрилонитрила и эпихлоргидрина (55 мг/г); 3) на основе гранул поливинилхлорида, модифицированных аминами с последующей обработкой фосфорной кислотой в присутствии формальдегида (132 мг/г); 4) на основе салициловой кислоты, конденсированной с пирокатехином в присутствии формальдегида (96 мг/г); 5) на основе сшитого поливинилпиридина с привитыми группами дифенилтиокарбазона (35 мг/г); 6) на основе стирольно-фурфурольного полимера с фосфорнокислыми группами (106 мг/г) [58–64]. В случае с последним интерес представляет его высокая селективность по ионам Ni^{2+} в присутствии Cu^{2+} и Co^{2+} .

Известно, что извлечение никеля можно осуществлять не только зернистыми сорбентами, но и волокнистыми ионообменными материалами. Главными преимуществами подобных сорбентов по сравнению с первыми являются: возможность работы при больших скоростях потока; низкое гидравлическое сопротивление; более интенсивная кинетика сорбции из-за малого диаметра элементарного волокна; высокая механическая стабильность; разнообразие форм (жгут, ткань, пряжа, нетканые материалы) [65]. Среди недостатков, ограничивающих в настоящее время их широкое распространение, можно выделить: сложность синтеза; неоднородность распределения функциональных групп по волокну; ограничения в применении по показателям pH, общей минерализации и содержанию взвешенных веществ в растворах.

Среди коммерческих волокнистых ионообменных материалов для извлечения никеля применяют Фибан X-1, изготавливаемый из волокон полипропилена и нитрона, модифицированных функциональными группами иминодиуксусной кислоты. Его обменная емкость по ионам Ni^{2+} – 137 мг/г, что выше, чем у большинства зернистых ионитов с такими же группами [66]. Другой пример волокнистых ионитов – Вион КН-1 с карбоксильными функциональными группами с емкостью по Ni^{2+} до 106 мг/г [67].

Никель из водных сред возможно извлечь волокнистым комплекситом на основе сополимера поликапроамида и полиглицидилакрлата, содержащего гидразидные группы, а также материалом на основе полиакрилонитрила с амино- и карбоксильными группами. Обменная емкость первого по ионам Ni^{2+} – 112, второго – 125 мг/г [68, 69].

Способы сорбционного извлечения никеля из сточных вод и технологических растворов в настоящее время получили широкое распространение, что связано с возможностью повторного применения фильтрующего материала после регенерации, а также с высокой эффективностью извлечения ионов (вплоть до предельно допустимых концентраций). При этом существуют ограничения, связанные с их использованием: необходимость предварительной подготовки обрабатываемой воды (иониты чувствительны к наличию нефтепродуктов, а минеральные сорбенты сохраняют работоспособность в относительно узком диапазоне pH) и малая эффективность при очистке сильнозагрязненных растворов.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ

При относительно высоком содержании ионов Ni^{2+} в производственных сточных водах и технологических растворах эффективным методом очистки является экстракция. В литературе чаще всего приводят описания способов экстракционного совместного выделения либо разделения никеля и кобальта. Это связано с тем, что оба металла очень схожи по свойствам, а их соединения обладают близкой растворимостью в жидких средах. Если в случае совместного выделения никеля и кобальта достаточно подобрать лишь один тип экстрагента, то для их разделения часто используют два экстрагента с разной селективностью по металлам.

Известным экстрагентом, применяемым для извлечения никеля, является Cyanex 272 – бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота. В случае совместного присутствия в обрабатываемом растворе ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} практикуют их дробную селективную экстракцию с постепенным изменением значений pH: для Cu^{2+} – от 4 до 5, для Co^{2+} – от 5 до 6, и для Ni^{2+} – от 6 до 7. При поддержании оптимальных условий процесса в течение не более 30 мин извлечение никеля достигает 99.8 % [70]. Cyanex 272 и TOPS-99 (натриевая соль ди-2-этил-

гексилфосфорной кислоты) в керосине при последовательном введении в никель-кобальтовый раствор позволяют достичь степени извлечения никеля в TOPS-99 до 99.8 % [71]. Встречаются данные об эффективности Cyanex 272 и LIX 84-1 (ацетофеноноксим 2-гидроксил-5-нонил) в синтине для совместного выделения никеля и кобальта при pH ~ 4.5 [72].

Экстрагент TOPS-99 является производным широко используемой ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК), применяемой в основном в составе синергетических смесей. Среди таких смесей, пригодных для извлечения никеля, следует выделить: Д2ЭГФК и Cyanex 272; Д2ЭГФК и Mextral 84 (аналог LIX 84-1); Д2ЭГФК и пальмовое масло в октаноле. Извлечение никеля в указанных смесях превышает 90 % [73–75].

Другой фосфорорганический экстрагент, пригодный для совместного извлечения никеля и кобальта, – Cyanex 301 на основе бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты. Смесью Cyanex 301 с триалкиламином и трибутилфосфатом позволяет достичь извлечения никеля и кобальта более 98 % в диапазоне pH от 6.2 до 6.8 [76, 77].

Среди карбоновых кислот следует отметить 2-этил-2,5-диметилгексановую (неодекановую) или Versatic 10. При использовании синергетической смеси Versatic 10 с алкилпиридинами при pH ~ 5.8 совместное извлечение Ni^{2+} и Co^{2+} превышает 99 % [78]. При экстракции данных примесей из соляно- и азотнокислых сред целесообразно применять смесь Versatic 10 с Cyanex 272 при pH ~ 5 [79]. Установлено, что неодекановая кислота образует синергетическую смесь с LIX 63 (5,8-диэтил-7-гидроксидодекан-6-оксим) в трибутилфосфате [80]. Среди недостатков Versatic 10, по сравнению с другими экстрагентами, необходимо отметить высокую растворимость в воде (0.5 г/дм³).

Существуют способы выделения никеля из сульфатных растворов со значительными содержаниями кальция и магния при pH 6.1–6.5 высшими изокарбоновыми кислотами с числом атомов углерода не менее 5 в разбавителе (декан, керосин, нефтяные парафины и т. д.) и в присутствии со-экстрагента LIX 54 (1-фенил-1,3-декандион). Извлечение Ni^{2+} составляет не менее 99.7 % в течение 1 ч за 2–3 ступени экстракции [81].

Селективную экстракцию никеля из кислых растворов, содержащих ионы других металлов, можно осуществить гидразидами третичных карбоновых кислот с числом атомов углерода от 10

до 19 в органическом разбавителе (керосин, нонан) с добавкой 2-этилгексанола. При использовании такой смеси процесс протекает достаточно эффективно и быстро: извлечение Ni^{2+} на уровне 99 % достижимо в первые 5–10 мин [82].

Среди жирных кислот на практике часто применяют олеиновую. Известен способ экстракции Ni^{2+} смесью, содержащей указанную кислоту, триэтаноламин и машинное масло, при $\text{pH} \sim 8$ в течение 2 ч. Предельное извлечение никеля при этом составляет 80.6 % [83]. Данный способ продолжителен по времени и чувствителен к изменению величины pH . Замена машинного масла на керосин или бензин позволяет устранить данные недостатки: экстракция протекает в течение 5 мин, а рабочий диапазон значений pH расширяется от 5 до 9. Керосин при этом более предпочтителен, чем бензин: извлечение Ni^{2+} при использовании первого достигает 96.6 %, второго – 76.2 % [84].

Перспективна экстракция ионов Ni^{2+} совместно с ионами других тяжелых металлов смесью гуминовых кислот и изоамилового спирта при $\text{pH} 7\text{--}9$. Процесс протекает в течение первых 5 мин, а максимальное извлечение Ni^{2+} , равное 77.8 %, происходит при $\text{pH} 8.8$. Ионы других металлов извлекаются лучше: Cu^{2+} – до 95 % (при $\text{pH} 8.6$), Zn^{2+} – до 93.5 % (при $\text{pH} 8.2$) [85]. Использование гуминовых кислот в качестве экстрагента привлекательно из-за их безопасности для здоровья человека и окружающей среды.

Кетоны в экстракционных процессах применяются реже, что обусловлено их высокой стоимостью по сравнению с традиционными экстрагентами. Среди известных составов можно привести пример смеси пентан-2,4-диона (ацетилацетон) и 4-фенилбутан-2,4-диона в хлороформе. Длительность экстракции достигает 30 мин, а извлечение Ni^{2+} – 98 % [86].

Приведенные выше примеры относятся к процессу жидкостной экстракции, когда обрабатываемый раствор и экстрагент контактируют друг с другом напрямую. В последние 15–20 лет появился интерес к материалам, совмещающим в себе свойства твердых сорбентов и жидких экстрагентов: импрегнатам и твэксам. Первые получают импрегнированием экстрагента в пористую матрицу сорбента (активированный уголь, силикагель, органические и минеральные материалы-носители), вторые – введением экстрагента при синтезе полимерной матрицы. Характерная особенность импрегнатов и твэксов – отсутствие химической связи между экстрагентом

и матрицей, что обуславливает подвижность жидкой фазы в твердой [87, 88].

Для извлечения Ni^{2+} из сернокислых растворов используют импрегнат на основе ионита Amberlite 200 с ДЭГФК, поверхность зерен которого для гидрофобизации обработана додецилсульфатом натрия [89]. Кроме макропористых смол данным экстрагентом на практике пропитывают природные и синтетические волокна, а для увеличения эффективности экстракции ионов Ni^{2+} к нему добавляют LIX 860 (5-нонилсалицилальдоксим) [90]. При совместном извлечении Ni^{2+} и Co^{2+} возможно использовать импрегнат на основе Lewatit TP 272 с Cyanex 272, эффективный в диапазоне pH от 5.0 до 5.5 [91]. Носителем Cyanex 272 могут также выступать гранулы полистирола [92]. Существуют импрегнаты на основе макропористых смол и Cyanex 301 [93]. Примером твэкса может служить материал, полученный при синтезе стирол-дивинилбензольной матрицы в присутствии Cyanex 272, позволяющий разделять ионы Ni^{2+} и Co^{2+} в нитратных и аммонийных растворах [94].

Способы экстракционного извлечения Ni^{2+} из сточных вод и растворов привлекательны низкими рабочими температурами, возможностью селективного выделения ионов металла в фазу экстрагента, простотой аппаратного оформления и автоматизации. Однако они эффективны и экономически оправданы при высоких содержаниях Ni^{2+} (сотни мг/дм^3 и больше). Кроме того, многие экстрагенты являются токсичными веществами, отделение которых от водной фазы затруднительно.

МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

Среди мембранных методов очистки сточных вод и технологических растворов наиболее востребованы баромембранные: микро-, ультра-, нанофильтрация и обратный осмос. Из-за достаточно больших размеров пор микро- и ультрафильтрационные мембраны (0.1–100 и 0.01–0.1 мкм соответственно) неэффективны для очистки вод и растворов от ионов Ni^{2+} без их предварительного перевода в нерастворимую форму. Нанофильтрационные и обратноосмотические мембраны (с порами 0.001–0.01 и 0.0001–0.001 мкм соответственно) справляются с этой задачей, однако требуют поддержания значений pH водной фазы в диапазоне от 4 до 9 (оптимально – от 6 до 8), а также предварительной

подготовки обрабатываемых вод и растворов путем механической, сорбционной очистки, введения антискаланта и биоцида.

В процессе разработки в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева (Москва) комбинированной технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}), включающей в себя стадии флотации, ультра- и нанофильтрации, а также обратного осмоса, был установлен ряд закономерностей. Во-первых, важным фактором, определяющим степень очистки растворов от ионов металлов на ультрафильтрационных мембранах, является показатель pH. С его возрастанием до значений, при которых образуются нерастворимые гидроксиды, степень извлечения металлов также увеличивается и может достигать 90–99 %. Во-вторых, селективность нанофильтрационных мембран возрастает при уменьшении величины поверхностного заряда. Так, на примере полиамидных мембран Владипор ЭРН-Б-45-300 и Filmtec NF 270-400 было показано, что селективность первой по солям тяжелых металлов выше, чем у второй, так как среднее значение заряда ее поверхности составляет -3.3 против -6.9 мКл/м² у второй. Минимум селективности нанофильтрационных мембран совпадает с прохождением изоэлектрической точки (у полиамидных – при pH 5.4). В-третьих, селективность мембран обратного осмоса возрастает при введении в систему ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и двухвалентных катионов с большей теплотой гидратации. Зарядовые явления на поверхности мембран в обратном осмосе оказывают меньшее влияние на извлечение примесей, чем в нанофильтрации [95, 96].

В качестве альтернативы сорбции для очистки промывных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов в АО ХК “Барнаултрансмаш” (Барнаул) была разработана технология, включающая микрофильтрацию, сорбцию на углеродном сорбенте и двухступенчатый обратный осмос на ацетатцеллюлозных мембранах. В нейтральной среде для них характерен рост селективности по Ni^{2+} с 76 до 98 % с повышением давления от 0.2 до 1 МПа, а в интервале от 2 до 4 МПа – спад до 88 %. В кислой среде селективность мембран по Ni^{2+} уменьшается с 92 до 75 % при росте давления от 0.2 до 1 МПа, а в диапазоне от 3 до 4 МПа – до 55 %. Это свидетельствует о проникании ионов через мембрану при достижении определенного давления [97].

На ряде машиностроительных заводов России (АО «СПО “Арктика”» (Северодвинск); ПАО «АК “Рубин”» (Балашиха); АО “Орбита” (Воронеж); АО “Северный пресс” (Санкт-Петербург) и др.) для очистки сточных и оборотных вод от цветных металлов используют технологию, сочетающую корректировку pH, электрофлотацию, ультрафильтрацию и обратный осмос. При исходных содержаниях Ni^{2+} в обрабатываемых водах от 5 до 30 мг/дм³ эффективность их извлечения на стадии электрофлотации составляет от 96 до 98 %, что существенно снижает нагрузку на мембраны. На стадии ультрафильтрации извлекают от 80 до 94 % от остаточного количества никеля [98].

Для очистки шахтных вод от ионов цветных металлов, железа, марганца в АО “Уралэлектро-медь” (Верхняя Пышма) была испытана технология, сочетающая ультрафильтрацию на мембранах из поливинилдифторида (Microza UNA 620A) и обратный осмос на мембранах из полиамида (Filmtec BW30-4040). В условиях нейтральных значений pH на стадии ультрафильтрации эффективно отделяется железо, а полное выведение из воды ионов Ni^{2+} , Mn^{2+} и других металлов с эффективностью более 99 % происходит на стадии обратного осмоса. В случае добавления KMnO_4 перед ультрафильтрацией происходит окисление ионов Mn^{2+} с образованием легко улавливаемой взвеси MnO_2 . Выведение марганца перед обратным осмосом выгодно для повышения селективности мембран по ионам Ni^{2+} [99].

Интерес представляет практика интегрирования микро- и ультрафильтрационных мембранных модулей во флотационные камеры, получившая развитие за рубежом. В подобных системах исходную воду изначально обрабатывают реагентом, переводящим ионы Ni^{2+} и прочих металлов в нерастворимую форму. Во флотационно-мембранной камере параллельно происходят процессы выделения взвеси на поверхность и фильтрации ее остаточных количеств из объема раствора. Высокая степень очистки от металлов (>90 %) наблюдается при достижении уровня pH, соответствующего образованию их гидроксидов. Пузырьки воздуха, поднимающиеся вверх, удаляют осадок с поверхности мембран, увеличивая тем самым фильтроцикл последних [100, 101]. Использование флотационно-мембранной очистки совместно с электрофлотацией позволяет извлекать ионы Ni^{2+} с эффективностью более 95 %, при этом снижая потребную силу тока с 1.6 до 1.2 А [102].

Главная проблема обратного осмоса и нанофильтрации – утилизация концентрата, выход которого со ступени может варьироваться от 20 до 60 % в зависимости от солевого содержания исходной воды или раствора. Для сокращения выхода концентрата до 2–5 % целесообразно проводить мембранную очистку в несколько этапов, а конечный концентрат направлять на извлечение ценных примесей (сорбцией, осаждением) и упаривание с выводом солей [99]. Подобное технологическое решение было реализовано в составе комплексной технологии очистки стоков никелирования в ОАО “ЗАЭС” (г. Энгельс), включающей в себя трехступенчатый обратный осмос, реагентную обработку и упаривание концентрата. После реагентной обработки образуется осадок, пригодный для использования в качестве никельсодержащего сырья [103].

Мембранные способы очистки сточных вод и растворов по сравнению с традиционными обладают рядом преимуществ: высокой эффективностью, отсутствием их вторичного загрязнения, универсальностью, компактностью, высокой степенью автоматизации. При этом среди недостатков: чувствительность мембран к pH, температуре и наличию примесей, приводящих к образованию отложений и пленок; низкая скорость и высокая стоимость очистки, в том числе из-за цены мембран и необходимости утилизации концентрата.

ФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ

Для флотационного извлечения Ni^{2+} из разбавленных водных растворов в качестве реагента-собирателя часто применяют додецилсульфат натрия (анионное поверхностно-активное вещество (ПАВ)), позволяющий провести концентрирование ионов металла в пенный продукт с эффективностью не менее 95 % при pH ~ 9. Для достижения наибольшего коэффициента разделения (170) достаточно проводить флотацию в течение 3 мин [104, 105]. В кислой среде (pH ~ 3) додецилсульфат натрия можно применять в сочетании с бромидом диметилдиоктадециламмония (собиратель), Dowfroth 250 (эфир полипропиленгликольметиловой кислоты) и метилизобутиловым кетоном (оба – пенообразователи). Степень извлечения Ni^{2+} из кислых растворов достигает 88 % [106].

Известен способ флотационной очистки растворов от ионов никеля, других цветных металлов и железа, проводимый в одну стадию при

pH 7.5–8, с использованием смеси гидразидов высших карбоновых кислот с числом атомов углерода в алифатической цепи от 6 до 8 в качестве собирателя. Подобный флотореагент вводят в раствор в виде 0.5 % водной эмульсии, приготовленной с добавлением соляной кислоты в эквивалентном соотношении; достаточная продолжительность флотации при этом – 5 мин [107].

Встречаются сведения об эффективности извлечения ионов Ni^{2+} , а также Co^{2+} и Cu^{2+} из аммиачных растворов в процессе флотации с N-(2-гидроксиэтил)алкиламинами (например, N-(2-гидроксиэтил)додециламином); при этом наиболее полное выделение ионов металла в пенный продукт происходит в диапазоне значений pH 10.6–11.3 [108].

Для выделения Ni^{2+} из щелочных растворов применяют Синтаמיד-5 (неионогенный ПАВ) – смесь полиоксиэтилированных эфиров моноэтаноламидов жирных кислот кокосового масла с количеством атомов углерода в алифатической цепи от 7 до 17; при этом максимальное извлечение ионов металла достигается при pH ~ 11 в течение 10 мин [109].

В большинстве случаев наиболее эффективное удаление Ni^{2+} из сточных вод и растворов происходит в области значений pH, соответствующей образованию нерастворимого гидроксида никеля, поэтому для интенсификации процесса флотации и сокращения расхода флотореагента нередко в жидкую фазу предварительно вводят коагулянт (соединения железа, алюминия) и флокулянт. Например, в сточные воды, содержащие ионы Ni^{2+} и других цветных металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+}), перед флотацией с олеатом натрия и сосновым маслом в машине Джеймсона целесообразно вводить коагулянт в виде коллоидного $Fe(OH)_3$ при pH ~ 11 и полиакриламидный флокулянт (например, анионный Praestol 2530); это обеспечивает извлечение ионов на уровне 98 % [110].

Для повышения степени и скорости извлечения ионов Ni^{2+} и других цветных металлов очистку вод и растворов нередко проводят последовательно в коагуляторах и пневматических колонных флотоаппаратах. Установлено, что при реализации подобных схем продолжительность флотационной очистки снижается до 2–3 мин, расход реагентов – в 2–3 раза по сравнению с обычной ионной флотацией, а степень извлечения металлов составляет не менее 98 %. В качестве флотореагента в подобных схемах можно использовать 2–5 % водные растворы следующего состава: натриевые мыла синтетических

жирных кислот с числом атомов углерода в цепи не менее 21 (85–95 мас. %), спирты пиранового и диоксанового рядов (5–15 мас. %) [111, 112].

Среди новых типов флотореагентов стоит выделить “нанособиранитель” ионов Ni^{2+} , представляющий собой амино-функционализированный оксид графена (АФОГ). Для создания на нем отрицательного заряда и улучшения извлечения положительно заряженных ионов дополнительно с АФОГ вводят 2,6-диаминопиридин. Образование координационных связей между Ni^{2+} и АФОГ наступает при $\text{pH} \sim 9$. Заявляемая эффективность извлечения металла в пенный продукт достигает 100 % [113].

Весьма перспективен флотореагент для очистки сточных вод от ионов Ni^{2+} и других цветных металлов на основе отходов полиэтилена, которые растворяют в глицерине в соотношении от 1 : 1 до 1 : 3. В результате этого полиэтилен подвергается деструкции с образованием соединений, содержащих нуклеофильные реакционные центры: гидроксильные, сложноэфирные, карбоксильные группы, а также ароматические структуры. Молекулы продуктов деструкции формируют хелатные комплексные соединения с ионами Ni^{2+} . Техногенную воду флотируют с данной смесью в течение 5 мин при pH 7–8 до получения пенного продукта [114].

Определенный интерес для флотационного выделения Ni^{2+} может представлять смесь на основе моно- или дисахаридов (глюкоза, фруктоза, сахароза) в количестве 25–50 мас. %, аминов (метиламин, этилендиамин, полиэтилендиамин, бутандиамин) в количестве 15–45 мас. %, кетонов (ацетофенон, метилацетон, калон) в количестве 15–65 мас. %. При введении данной смеси в обрабатываемую воду в соотношении с последней от 1 : 100 до 1 : 1000 выход Ni^{2+} в пенный продукт может достигать 99.9 % [115].

В последние годы за рубежом проводятся исследования по поиску альтернативных флотореагентов, обладающих свойствами биоразлагаемости, безопасности для здоровья человека и окружающей среды. К подобным реагентам относится ПАВ, получаемое в результате реакции между цистеином и октаноилом. Синтезируемое вещество хорошо растворимо и вспенивается в широком диапазоне значений pH . За одну стадию флотации оно позволяет удалить из воды от 97 до 99 % ионов Ni^{2+} и других тяжелых металлов, мышьяка [116].

Ионную флотацию иногда комбинируют с жидкостной экстракцией, а совмещенный процесс называют флотоэкстракцией. При этом из-

влекаемая примесь концентрируется в тонком слое органического растворителя на поверхности водной фазы, что облегчает ее дальнейшее выведение и получение достаточно чистого товарного продукта. При флотоэкстракции используются классические колонны и однокамерные флотомашинны.

Примером флотоэкстракционного процесса может служить обработка вод и растворов додецилсульфатом натрия в смеси с гептановой кислотой. Оптимальное значение pH для проведения операции, как и в случае с ионной флотацией, равно 9. Выход никеля в конечный продукт превышает 95 % [105].

Для выделения ионов металла из “бедных” технологических растворов (содержание Ni^{2+} около 1 г/дм³) флотоэкстракцию проводят с раствором нафтеновой кислоты в керосине при pH от 8.0 до 8.3. Получаемый нафтенат никеля в составе пенного продукта поступает на разделение водной и органической фаз: первую промывают керосином и направляют на кристаллизацию с получением сульфата никеля(II); из второй после промывки от примесей серной кислотой реэкстрагируют никель при pH 3.5–4, а затем регенерируют нафтеновую кислоту. Подобное комбинирование флотации и экстракции позволяет получить товарный сульфат никеля(II) [117].

Несомненными преимуществами флотационных способов, и в частности ионной флотации, являются: простота и эффективность, низкие энергетические потребности, малая остаточная концентрация ионов металла, высокая скорость процесса, небольшие размеры аппаратов, образование малого объема осадка и хорошая сочетаемость с другими методами очистки. Однако флотационные способы нецелесообразно применять при высоких содержаниях ионов Ni^{2+} в обрабатываемой среде. Кроме того, многие флотореагенты являются токсичными веществами. Одна из главных проблем флотационной очистки – регенерация собирателя, поскольку он может образовывать прочные комплексные соединения с извлекаемым металлом.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА

Электрохимические способы очистки промышленных растворов и сточных вод от цветных металлов на практике являются одними из наиболее распространенных физико-химических методов. Среди них выделяют электрокоагуляцию,

гальванокоагуляцию, электроэкстракцию, электрофлотацию, электродиализ.

Электрокоагуляционную очистку вод и растворов от никеля проводят с использованием растворимых алюминиевых или железных электродов при концентрации ионов не менее 0.15 мг/дм^3 . Так, при испытании способа на растворах, содержащих $10\text{--}50 \text{ мг/дм}^3$ ионов Ni^{2+} , их наибольшее извлечение ($>96.5 \%$) достигается при pH 7.6, плотности тока $6\text{--}9 \text{ А/м}^2$ в течение 10 мин. Адсорбционная емкость образующихся хлопьев гидроксида алюминия по ионам металла составляет 310 мг/г [118, 119].

При использовании парных электродов из железа и алюминия с монополярной конфигурацией для очистки сточных вод электрохимического никелирования можно добиться эффективности извлечения Ni^{2+} около 98 %, а ионов других цветных металлов (медь, хром) – около 99 %, при более низком значении pH среды (~ 3). Плотность тока для достижения таких показателей увеличивается до 100 А/м^2 , а достаточная продолжительность электрокоагуляции составляет 20 мин. Расходные нормы электроэнергии при очистке данного вида стоков – $10.1 \text{ (кВт} \cdot \text{ч)/м}^3$, а металла электродов – 1.08 кг/м^3 [120].

В щелочной области значений pH ($8\text{--}10$), например, в цианистых сточных водах гальванических цехов, при использовании железных электродов и плотности тока 10 А/м^2 можно достичь извлечения Ni^{2+} около 90 % за 60 мин; при повышении значения параметра до 60 А/м^2 эффективность извлечения катионов составляет 99.1 % за 80 мин. В последнем случае наиболее полно протекает очистка стоков и от цианидов – на 99.7 %. Установлено, что потребность в более длительной очистке никель-цианистых растворов при высокой плотности тока связана с практически 10-кратным замедлением осаждения никеля из-за его комплексообразования с цианидами. Это сказывается и на удельном расходе электроэнергии. Так, при содержании ионов Ni^{2+} в растворе около 20 мг/дм^3 в случае отсутствия цианидов значение показателя составляет $1.36 \text{ (кВт} \cdot \text{ч)/м}^3$, а в случае их наличия – $4.8 \text{ (кВт} \cdot \text{ч)/м}^3$ [121, 122].

В нейтральной области значений pH при помощи железных электродов с моно- и биполярными конфигурациями можно достичь извлечения никеля до 99.9 % при исходном содержании ионов металла в растворе $250\text{--}500 \text{ мг/дм}^3$. Оптимальная длительность электрокоагуляции при данных условиях составляет 25 мин. Увеличение времени контакта приводит к падению на-

пряжения из-за образования отложений на катодах [123].

Гальванокоагуляция, в отличие от электрокоагуляции, проводится без приложения внешнего источника электроэнергии – за счет образования короткозамкнутой гальванопары при введении в очищаемый раствор смеси токопроводящих материалов. Для осаждения никеля в основном используют следующие смеси: железо-уголь, алюминий-уголь. Процесс проводят в гальванокоагуляторах колонного, барабанного и пульсационного типов. Наиболее эффективным аппаратом считается последний, поскольку при его работе не возникает пассивации поверхности элементов гальванопары и цементации [39]. Степень очистки растворов от никеля повышается в случае присутствия в них ионов других тяжелых металлов, а также при увеличении pH и температуры жидкой фазы. Гальванокоагуляция наиболее эффективна при содержании Ni^{2+} до 100 мг/дм^3 [124].

При использовании смеси железной стружки и графита в массовом соотношении 4 : 1 и барботаже воздухом показана возможность осаждения до 99.7 % никеля в виде соединения $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ в течение 20 мин при исходном содержании ионов металла около 30 мг/дм^3 . При этом эффективность очистки раствора от ионов других металлов (медь, цинк, кадмий, кобальт, хром) достигает 99.9 % при их исходных содержаниях от 80 до 130 мг/дм^3 [125]. Экспериментально установлено, что при использовании смеси железо-уголь в соотношении 4 : 1 целесообразно осуществлять рециркуляцию образующегося осадка в количестве 5–7 % от объема поступающих стоков, что позволяет вдвое сократить продолжительность очистки за счет образования более крупных хлопьев метацианооксида железа [126].

Гальванокоагуляция пригодна для извлечения никеля со значительно более низкими исходными концентрациями – на уровне десятых долей мг/дм^3 . Это может быть актуально при очистке малозагрязненных сточных вод, например, перед стадией сорбционной очистки с целью увеличения фильтроцикла загрузки. Так, при содержании Ni^{2+} около 0.5 мг/дм^3 и общем содержании ионов цветных металлов около 8 мг/дм^3 эффективность осаждения первых при использовании смеси алюминиевой стружки с активированным углем в массовом соотношении 3 : 1 достигает 80 % за 30 мин [127, 128].

В схемах с проточной очисткой воды (раствора) от ионов тяжелых металлов в гальванокоагуляторе оптимальный диапазон линейной

скорости ее пропускания через загрузку железно-уголь и алюминий-уголь составляет от 0.5 до 1.5 м/ч [127].

В некоторых технологических схемах гальванокоагулятор используется для подготовки пульпы, подаваемой далее в отдельный реактор, в который также поступает обрабатываемая вода. В таких схемах исключен прямой контакт воды со скрапом, что оправданно при ее высоких расходах. В этом случае целесообразно осуществлять обработку пульпы на выходе из гальванокоагулятора ультразвуком около 25 кГц интенсивностью 30–40 В/см². В результате этого размер частиц в пульпе уменьшается с 8.5 до 5 мкм. Это приводит к увеличению удельной поверхности твердой фазы и, как следствие, к росту сорбционной емкости, что позволяет сократить продолжительность очистки воды (раствора) в реакторе на 20–25 % и увеличить эффективность извлечения примесей на 10–15 % [129].

Электроэкстракция Ni²⁺ из водных сред возможна с использованием катодов из активированного угля и свинцовых анодов при добавлении сульфата натрия с расходом 10–20 г/дм³ (по декагидрату соли). Процесс извлечения металла проводят при pH 6–8 и плотности тока около 500 А/м². На поверхности катодов формируется оболочка, в которую переходит более 99 % никеля, содержащегося в исходном растворе. После завершения электроэкстракции катоды переносят в раствор минеральной кислоты (соляная, серная, азотная кислоты) и получают раствор соответствующей никелевой соли, который подвергают дополнительной очистке, упариванию и кристаллизации [130].

В химическом и гальваническом никелировании применяется способ извлечения Ni²⁺ из отработанных технологических растворов, заключающийся в их обработке щелочью с получением гидроксида никеля(II) и последующей электроэкстракции металла. Установка для электроэкстракции представляет собой ванну, разделенную диафрагмой на три секции: в первой (анодной) находятся растворы NiSO₄, H₃BO₃ и Na₂SO₄; во второй (средней) – те же реагенты, что и в первой, но дополнительно с Ni(OH)₂; в третьей (катодной) – аналогично, но дополнительно с раствором H₂SO₄. Температура растворов поддерживается в пределах 20–60 °С, pH в анодной секции составляет от 4 до 5, в средней – от 8 до 9, в катодной – от 1 до 2. Для электроэкстракции никеля используют титановые катоды и свинцовые аноды при плотностях тока от 2 до 6 А/м² на первых и от 3 до 9 А/м²

на вторых. Выход никеля по току при таких условиях достигает около 97 % в течение 5 ч [131].

Известен способ электроэкстракционного выделения никеля из сульфатных и хлоридно-сульфатных отработанных растворов, содержащих также ионы Mn²⁺. Никель при этом селективно осаждают на никелевом катоде, а марганец удаляют со шламом, образующимся на свинцовом аноде. Способ эффективен при высоком содержании Ni²⁺ в растворе (10–50 г/дм³). Наилучшие результаты по выходу катодного металла чистотой до 95 % получены при плотности тока около 70 А/м² и температуре 50–60 °С [132].

При электрофлотационной очистке сточных вод и растворов от ионов Ni²⁺ зачастую используют ПАВ и/или флокулянт. В ряде экспериментов было установлено, что введение анионных ПАВ способствует росту размеров образующихся частиц гидроксида никеля(II) с 50 до 110 мкм, неионных ПАВ – до 125 мкм, а добавление катионных ПАВ ведет к их уменьшению до 35 мкм. При введении флокулянтов любого заряда частицы Ni(OH)₂ увеличиваются с 50 до 80 мкм. Таким образом, наиболее эффективное и быстрое извлечение никеля из растворов в процессе электрофлотации происходит совместно с ПАВ анионного типа. Установлено, что с подобными веществами извлечение никеля составляет: через 5 мин – 74 %, через 30 мин – 95 %; без ПАВ: через 5 мин – 45 %, через 30 мин – 92 % [133].

Для очистки вод и растворов от ионов Ni²⁺ по способу электрофлотации рекомендуется предварительно вводить в них хлоридные, фторидные, фосфатные, нитратные соли натрия или калия при массовом соотношении Ni²⁺/анион = 1 : (0.3–1.5). Для образования частиц Ni(OH)₂ к раствору добавляют щелочь до получения значений pH 9–10. После этого вводят ПАВ, исходя из соотношения Ni²⁺/ПАВ = 1 : (0.002–0.003), либо флокулянт из класса полиакриламидов при соотношении Ni²⁺/флокулянт = 1 : (0.005–0.008). При использовании ПАВ электрофлотацию проводят в течение 7 мин при плотности тока 10 А/м², а в случае применения флокулянта – в течение 4 мин при плотности 8 А/м². Процесс протекает с нерастворимыми электродами, например: катодами из нержавеющей стали и оксидно-рутениево-титановыми анодами. Степень очистки растворов от Ni²⁺ – до 99 % [134, 135].

Как показывает практика, наличие нефтепродуктов в обрабатываемых растворах в некоторой степени способствует увеличению из-

влечения ионов никеля в сублат. Так, например, при электрофлотационной очистке фосфатных растворов, содержащих нефтепродукты, с использованием анионного ПАВ (додецилбензол-сульфонат натрия) извлечение Ni^{2+} возрастает на 5–7 % (до 98 % в течение 5 мин) [136].

Для очистки никельсодержащих растворов (промывных вод электрохимического никелирования) по способу электродиализа применяют титановые электроды, катионо- (например, Ионас МС-3470) и анионообменные (например, Ионас МА-3475) мембраны в количественном соотношении 1 : 3. Так, при содержании хлорида никеля около 0.7 г/дм³ и сульфата никеля около 2.8 г/дм³ в промывных водах электродиализ проводят в 5-камерном аппарате при плотности тока 18 А/м² и рН 2–4. Процесс характеризуется низкой удельной скоростью извлечения металла – 90 мг/(А · ч · см²); 95 % ионов Ni^{2+} извлекаются при электродиализе лишь за 40 ч [137].

Для извлечения никеля из водных сред нередко применяют электродеионизацию. В установках электродеионизации, как и в установках электродиализа, используют ионообменные мембраны. Пространство между ними заполнено ионообменной смолой (как правило, смесью катионита и анионита), обеспечивающей трансфер одноименно заряженных ионов через мембрану и далее в катодные либо анодные камеры. В качестве примера можно привести смесь КУ-2-8 и АВ-17 с динамическими обменными емкостями 450 и 700 ммоль/дм³ соответственно, в соотношении 1 : 1.4 по массе. Параллельно процессу сорбции и мембранного переноса происходит регенерация ионитов за счет диссоциированной под действием электрического тока воды [138].

При использовании зарубежных сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов с динамическими обменными емкостями около 1500 и 1000 ммоль/дм³ соответственно, в соотношении 1.5 : 1, а также ионообменных мембран с малой водопроницаемостью при напряжении 12 В можно за 7 мин достичь извлечения никеля около 99.8 % из сульфатных (хлоридных) растворов, содержащих десятки миллиграмм ионов Ni^{2+} . Перед загрузкой смол для ускорения процесса рекомендуется перевести катионит в никелевую форму, а анионит – в сульфатную (хлоридную) путем обработки раствором сульфата (хлорида) никеля [139].

Отдельно следует упомянуть о цементации, которая по своей природе является осадительным методом, основанным на разности электро-

химических потенциалов металла-осадителя и осаждаемого металла. Зачастую в качестве первого применяют железо в виде пластин, стружки или порошка. Для эффективной цементации металла железом необходимо, чтобы разность потенциалов между ним и осаждаемым металлом превышала 0.3 В. Разность же потенциалов между никелем (–0.25 В) и железом (–0.44 В) составляет всего 0.19 В, поэтому технологический выход процесса по никелю невысокий [140]. Эффективная цементация никеля на железной основе возможна при воздействии на реакционную смесь СВЧ-излучения частотой 7.5–10.5 ГГц при температуре 20–30 °С. Так, после однократного пропускания раствора с содержанием Ni^{2+} около 6 г/дм³ его выход в осадок может составить 58 %, при двукратном – 75 %, при трехкратном – 85 %. Для сравнения: без воздействия СВЧ-излучения извлечение никеля из такого же раствора не превышает 26 % при любом количестве пропусков через железную основу [141].

Электрохимические методы очистки позволяют максимально концентрировать и извлекать никель из растворов. При этом они являются экологически чистыми, исключаящими вторичное загрязнение воды анионными и катионными остатками. Установки электрохимической очистки отличаются компактностью, простотой управления и автоматизации. Несмотря на указанные достоинства, данные методы характеризуются существенными затратами электроэнергии и использованием (в ряде случаев) нерастворимых анодов, что ведет к значительной металлоемкости процесса извлечения.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА

Среди микробиологических способов очистки сточных вод от ионов Ni^{2+} наибольшее распространение в производственной практике получило анаэробное осаждение с использованием сульфатредуцирующих бактерий (СРБ). Данный вид бактерий восстанавливает сульфат-ионы до сероводорода:



который, в свою очередь, взаимодействует с ионами никеля, образуя нерастворимые сульфиды [142]:



В качестве СРБ применяют бактерии *Desulfobulbus* sp., *Desulfovibrio desulfuricans*, *Desulfomonas pigra*. Скорость осаждения никеля в

виде NiS зависит от аппаратного оформления процесса очистки. Так, в статических условиях бактерии *Desulfohalobium* sp. осаждают никель при его исходной концентрации от 5 до 30 мг/дм³ на 99 % за 30 сут, а в биореакторе при исходной концентрации 100 мг/дм³ – в 5 раз быстрее. При этом через первые 2 сут выход металла в осадок составляет 60 %, а через 4 сут – 85 % [142]. Наивысшая эффективность сульфатредуцирования и, соответственно, вывода никеля в NiS достигается при соотношении ХПК (химическое потребление кислорода)/сульфаты, равном 2 : 1 [143].

Большинство СРБ сохраняет жизнеспособность в узком диапазоне значений pH – от 6.5 до 8.5, а также чувствительно к высоким содержаниям ионов цветных металлов. Существуют культивированные штаммы бактерий, устойчивые к более жестким условиям эксплуатации. Так, штамм *Desulfovibrio* sp. VK-9 способен к росту при pH 2.7–7.5 и концентрациях ионов Ni²⁺ до 250 мг/дм³, Cu²⁺ – 125 мг/дм³, Co²⁺ – 350 мг/дм³, Cd²⁺ – 60 мг/дм³ [144].

Некоторыми зарубежными исследователями утверждается, что предварительное пропускание обрабатываемой воды через фильтр с железом нулевой валентности способствует изменению ее окислительно-восстановительного потенциала и pH, что обеспечивает благоприятные анаэробные условия для роста СРБ. Так, при контакте никельсодержащего раствора (150 мг/дм³) с биопленкой СРБ в биофильтрах после его предварительного пропускания через железо эффективность осаждения никеля через 6 ч повышается на 15.1 % (до 96.5 %) [145].

Многие микроорганизмы склонны к биоконцентрированию (адсорбции или аккумуляции) ионов металлов. Биосорбция (пассивная сорбция) обусловлена наличием в их клеточной оболочке специфических функциональных групп (например, –COOH, –SH, –OH, –C=O, –C–NH₂); она протекает как в живых, так и в мертвых особях. Биоаккумуляция (активная сорбция) – более сложный процесс поглощения примесей, в котором задействованы метаболические процессы живых микроорганизмов [146].

Поскольку в процессы биоконцентрирования вовлекается клеточная мембрана, очевидно, что при ее модификации можно повысить извлечение примесей из жидкой фазы. Наиболее простые способы модификации: нагревание, сушка, замораживание, автоклавирование, лиофилизация. В целях изменения поверхности клеточной мембраны и обеспечения доступа к функ-

циональным группам, ответственным за биосорбцию, может быть проведена химическая обработка: специфическая отмывка (деионизованной водой, спиртами, детергентами); поперечная сшивка (с альдегидами); щелочной или кислотный гидролиз. Посредством иммобилизации микроорганизмов в инертной водонерастворимой матрице придается механическая прочность аморфному биосорбенту, что обеспечивает возможность его использования при интенсивных гидродинамических режимах [146].

В течение последних 10–15 лет достаточно активно проводятся исследования микробиологической очистки вод и растворов от никеля с использованием бактерий. Разные виды бактерий демонстрируют и различные сорбционные свойства по отношению к ионам металла в жидкой фазе: сорбционная емкость *Rhodococcus opacus* достигает 7.6 мг/г, *Acinetobacter baumannii* (штамм UCR-2971) – 8.8 мг/г, *Pseudomonas aeruginosa* (штамм UCR-2957) – 5.7 мг/г, *Bacillus* sp. – 2.5 мг/г, *Serratia marcescens* (штаммы C-1, C4, 16) – 12.9 мг/г, *Kluyvera* sp. (штамм Nic3) – 6.5 мг/г [147–150]. Установлено, что для большинства бактерий оптимальный диапазон значений pH 4–6, а их использование наиболее целесообразно при исходных концентрациях Ni²⁺ на уровне десятков мг/дм³. Определенный интерес также представляют цианобактерии (сине-зеленые водоросли) *Phormidium ambiguum*, *Phormidium boryanum*, *Leptolyngbya foveolarum* и *Plectonema boryanum*, которые добавляют в обрабатываемую воду в виде суспензии с расходом около 0.2 г/дм³. Сорбционная емкость данных бактерий по Ni²⁺ достигает 42.1 мг/г [151, 152].

Другой группой микроорганизмов, применяемых в процессах биохимической очистки вод и растворов от ионов металлов, являются грибы: мицелиальные (с развитым вегетативным телом) и дрожжевые (одноклеточные).

Биоконцентрирование ионов Ni²⁺ мицелиальными грибами изучено наиболее широко, что связано с их видовым разнообразием. Установлены сорбционные емкости по Ni²⁺ для биомасс следующих грибов: *Aspergillus terreus* – 3.9 мг/г, *Aspergillus niger* – 2 мг/г, *Rhizopus* sp. – от 22.2 до 45 мг/г (в зависимости от конкретного штамма), *Trichoderma viride* – 47.6 мг/г, *Eupeenicillium ludwigii* – 5.2 мг/г [149, 153–156]. При культивировании мицелиальных грибов с изначально невысокими значениями биосорбционной емкости по Ni²⁺ на почвах, подверженных длительному воздействию никельсодержащих

сточных вод, возможно выведение особо стойких штаммов с высокой сорбционной емкостью: так, например, для *A. niger* – до 25.1 мг/г, а для *Penicillium* sp. – до 17.9 мг/г [157]. Предварительная обработка биомассы грибов раствором щелочи может привести к росту ее биосорбционной емкости более чем вдвое, что может быть связано с активацией гидроксильных групп в грибном мицелии [156].

У большинства видов мицелиальных грибов оптимальный диапазон значений pH для биоконцентрирования ионов Ni^{2+} составляет 4–7. При этом отмечают, что влияние температуры в диапазоне от 5 до 40 °C на процесс поглощения данных ионов незначительно.

Среди дрожжевых грибов внимание исследователей в процессах извлечения никеля из вод и растворов привлекали распространенные виды *Saccharomyces cerevisiae* и *Schizosaccharomyces pombe*. Максимальная сорбционная емкость первых по Ni^{2+} достигает 9.8 мг/г при pH ~ 7, вторых – 33.8 мг/г при pH ~ 5. Для обоих видов дрожжей оптимальное значение температуры – 25 °C [158, 159]. Химическим модифицированием дрожжевой биомассы можно добиться увеличения ее сорбционной емкости до 46.3 мг/г [160]. Внимания заслуживают непатогенные дрожжеподобные грибы рода *Candida* sp. – их сорбционная емкость по ионам Ni^{2+} составляет от 30.8 до 46.8 мг/г в зависимости от типа штамма (адаптированного либо неадаптированного к высоким содержаниям цветных металлов). Данные микроорганизмы можно использовать при содержании никеля(II) в жидкой среде до 500 мг/дм³, выше этого значения наблюдается ингибирование их роста и развития. Оптимальное значение pH для извлечения Ni^{2+} грибами рода *Candida* sp. – 4 [161].

Биомассу грибов после нескольких циклов использования в процессе очистки вод от ионов никеля можно обрабатывать известковым молоком, исходя из соотношения первых ко второму 1 : (5–8). Полученную смесь далее подвергают влажной обработке при 90 °C и изолируют в известковом тесте [162].

В приморских регионах большой интерес вызывает возможность очистки сточных вод и растворов от ионов никеля местными водорослями. Установлены сорбционные емкости по Ni^{2+} для следующих видов, мг/г: *Chlorella kessleri* 29.3; *Durvillaea antarctica* 32.9; *Dunaliella salina* 76.3; *Oocystis* sp. 35.3; *Porphyridium cruentum* 47; *Scenedesmus protuberans* 35.3; *Padina pavonia* 41.1; *Sargassum vulgare* 49.9; *Sargassum*

angustifolium 45.8; *Sargassum fluitans* 44; *Sargassum natans* 24.1; *Sargassum wightii* 18.8; *Sargassum glaucescens* 56; *Cystoseria indica* 50; *Nizmodinia zanardini* 56; *Padina australis* 27 [163–169]. Для большинства микроводорослей оптимальный диапазон значений pH равен 4–6. В некоторых исследованиях утверждается, что, поскольку водоросли содержат в больших количествах углеводы, жиры, белки и пигменты, в процессе сорбции ионов металлов часть органических веществ может переходить в раствор, приводя к снижению сорбционной емкости биомассы. Для предотвращения этого рекомендуется проводить предварительную обработку водорослей раствором соляной кислоты при pH ~ 5 [168].

Поглощение ионов Ni^{2+} бактериями, грибами и водорослями зачастую ухудшается в случае присутствия в растворе конкурирующих ионов других тяжелых металлов. Ряд селективности микроорганизмов к ним можно представить следующим образом: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{6+}$ [153, 170].

Для извлечения никеля из отработанной биомассы мертвых бактерий, грибов и водорослей зачастую используют 10 % растворы соляной или азотной кислот. Для его выделения из биомассы живых микроорганизмов применяют более щадящие реагенты, такие как ЭДТА, цитрат натрия и т. п.

Особым способом очистки сточных вод от примесей является их обработка активным илом, представляющим собой искусственно созданную сложную совокупность микроорганизмов, продуктов их жизнедеятельности и инертных частиц. Для удаления ионов Ni^{2+} в основном используют анаэробный активный ил, представляющий собой преимущественно сообщество анаэробных бактерий. Максимальная сорбционная емкость активного ила по ионам Ni^{2+} достигает 26 мг/г. Один из способов подготовки анаэробной биомассы к использованию включает в себя центрифугирование при 2000 мин⁻¹ в течение 20 мин и сушку в виде пеллетов в течение 6 сут при 50 °C [171].

Биологическую очистку растворов от ионов Ni^{2+} с помощью активного ила можно интенсифицировать полифункциональным катализатором, работающим в аэробных и анаэробных условиях, содержащим оксиды переходных металлов (23–25 % MnO_2 , 3–5 % CrO_3 , 5–7 % MoO_3 , 3–5 % NiO) и полиэтилен высокого давления [172].

В результате пиролиза биомассы избыточного активного ила с очистных сооружений может быть получен биогаз, пригодный для энер-

гетического сжигания, и биоуголь – эффективный сорбент тяжелых металлов. Биомассу сжигают при температуре 200–330 °С без доступа кислорода. Сорбционные характеристики биоугля по отношению к ионам Ni^{2+} могут быть улучшены при его модификации α -оксидом железа(III) и α -метагидроксидом железа(III). Емкость модифицированного биоугля по Ni^{2+} достигает 35.5 мг/г [173].

Из бактериальной микрофлоры ила могут быть извлечены биополимерные соединения, представляющие собой продукты ее жизнедеятельности. Данные соединения за счет флокуляции образуют с цветными металлами полимер-органометаллические агломераты, легко осаждаемые из сточных вод и растворов [174]. Биополимерные соединения возможно выделить центрифугированием активного ила при 20 000 мин⁻¹ в течение 30 мин. Удельный выход биополимерных соединений (с 1 г сухого активного ила) при 25 °С составляет около 7 мг/г, а при 80 °С увеличивается до 58 мг/г [175].

Микробиологические методы очистки сточных вод и растворов от ионов никеля привлекательны благодаря безопасности для окружающей среды, однако для них характерны высокие капитальные затраты, необходимость строгого соблюдения технологического режима очистки (определенные интервалы температур, кислотности среды, содержания прочих примесей), а также низкие скорости процессов очистки. Определенные сложности связаны с подбором подходящей для микроорганизмов питательной среды, а также с поддержанием относительно постоянного количества биомассы. Десорбция ценных примесей из живых микроорганизмов имеет ряд ограничений, связанных с необходимостью поддержания условий для их жизнедеятельности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбор конкретного способа очистки сточных вод и промышленных растворов от ионов никеля зависит от их концентрации; присутствия ионов других цветных металлов; расхода воды или раствора; нормативных требований, предъявляемых к очищенным водам; технико-экономических показателей и других факторов. С учетом сложившегося в мире дефицита и высокой стоимости металлического никеля и никелевых солей в последнее время приобретают актуальность способы селективного извлечения элемента из жидких сред: сорбция на синтетических иони-

тах, выделение при помощи малотоксичных экстрагентов и флотореагентов, электрохимическое осаждение. Определенные перспективы существуют и у микробиологических методов, особенно в условиях ужесточения природоохранного законодательства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Дударева Г. Н., Везенцев А. И. Углеродные сорбенты для избирательного извлечения никеля(II) из водных растворов // Научн. вед. БелГУ. Сер.: Естеств. науки. 2013. № 10. С. 125–129.
- 2 Милованов Л. В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. М.: Металлургия, 1971. 384 с.
- 3 Пат. RU 2066707 C1, 1996.
- 4 Giannopoulou I., Panias D. Differential precipitation of copper and nickel from acidic polymetallic aqueous solutions // Hydrometallurgy. 2008. Vol. 90, No. 2–4. P. 137–146.
- 5 Пат. RU 2221883 C2, 2004.
- 6 Кочергин А. С. Интенсификация работы локальных очистных сооружений гальваносток с использованием реагентов-осадителей: Дис. ... канд. техн. наук. Пенза, 2010. 141 с.
- 7 Розов Д. Е. Осаждение сульфидов цветных металлов из растворов штейнами медно-никелевого производства: Дис. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 1999. 163 с.
- 8 Гириков О. Г. Совершенствование новой технологии глубокой очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Изв. вузов. Строительство. 2018. № 1 (709). С. 57–68.
- 9 Пат. RU 2328537 C2, 2008.
- 10 Pat. US 5178842 A, 1993.
- 11 Benson B., Calvin H. Nickel receiving technology in plants by hydrogen reduction // Int. Symp. "Hardware Processes in Hydrometallurgy", 1964. P. 752–753.
- 12 Пат. RU 2237737 C2, 2004.
- 13 Пат. RU 2166552 C2, 2000.
- 14 Шемель И. Г., Останин А. Н. Физико-химические основы автокаталитического осаждения никеля из отработанных растворов химического никелирования // Междунар. науч.-исследоват. журн. 2017. № 11–4. С. 87–91.
- 15 Пат. RU 2010012 C1, 1994.
- 16 Пат. EP 0190478 B1, 1989.
- 17 Лыкова О. В. Исследование и разработка технологии локальной сорбционной очистки металлосодержащих сточных вод: Дис. ... канд. техн. наук. Иркутск, 1998. 195 с.
- 18 Сырых Ю. С., Дударев В. И., Афонина Т. Ю., Москаева Н. Ю. Адсорбционное извлечение ионов никеля(II) из водных растворов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2009. № 1. С. 14–17.
- 19 Berrima B., Maatar W., Mortha G., Boufi S., El Aloui L., Belgacem M. N. Adsorption of heavy metals on charcoal from lignin // Cellulose Chem. Technol. 2016. Vol. 50, No. 5–6. P. 701–709.
- 20 Дударева Г. Н., Иринчинова Н. В., Дударев В. И. Адсорбционное извлечение никеля(II) из водных растворов техногенного характера // Изв. вузов. Приклад. химия и биотехнология. 2020. Т. 10, № 1 (32). С. 133–139.
- 21 Помазкина О. И., Филатова Е. Г., Пожидаев Ю. Н. Адсорбция катионов никеля(II) природными цеолитами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50, № 3. С. 262–268.
- 22 Иванова Е. С., Гавронская Ю. Ю., Пак В. Н. Структура и сорбционные свойства Н-формы глины Луковского ме-

- сторождения Псковской области // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2014. Т. 14, № 2. С. 254–259.
- 23 Беленова С. В., Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. Сорбция катионов Ni(II) из хлоридных растворов концентратом глауконита // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер.: Естеств. и техн. науки. 2015. Т. 20, № 2. С. 397–403.
 - 24 Климов Е. С., Бузаева М. В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
 - 25 Фоминых И. М., Галкин Ю. А., Никифоров А. Ф., Аникин Ю. В., Балакина О. С. Сорбция никеля материалами на основе опал-кристаллитовых пород // Изв. Челябинск. науч. центра УрО РАН. 2006. № 1. С. 67–70.
 - 26 Rajic N., Stojakovic D., Jovanovic M., Zabukovec Logar N. Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite // Appl. Surf. Sci. 2010. Vol. 257, No. 5. P. 1524–1532.
 - 27 Пат. RU 2524111 C2, 2014.
 - 28 Dinu M. V., Dragan E. S. Evaluation of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms // Chem. Eng. J. 2010. Vol. 160, No. 1. P. 157–163.
 - 29 Пат. RU 2632844 C1, 2017.
 - 30 Panneerselvam P., Sathya Selva Bala V., Thinakaran N., Baskaralingam P., Palanichamy M., Sivanesan S. Removal of nickel(II) from aqueous solutions by adsorption with modified ZSM-5 zeolites // E-Journal of Chemistry. 2009. Vol. 6, No. 3. P. 729–736.
 - 31 Помазкина О. И., Филатова Е. Г., Лебедева О. В., Пожидаев Ю. Н. Глубокая доочистка техногенных растворов от ионов никеля(II) модифицированными алюмосиликатами // Журн. СВУ. Сер.: Техника и технология. 2017. Т. 10, № 3. С. 327–336.
 - 32 Ганебных Е. В., Свиридов А. В., Мальцев Г. И. Извлечение никеля из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами // Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2015. Т. 58, № 1. С. 45–50.
 - 33 Кормош Е. В. Модифицирование монтмориллонит-содержащих глин для комплексной сорбционной очистки сточных вод: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Белгород, 2009. 19 с.
 - 34 Свиридов А. В., Юрченко В. В., Свиридов В. В., Ганебных Е. В. Сорбция катионов меди и никеля на слоистых алюмосиликатах // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2016. Т. 16, № 1. С. 78–86.
 - 35 Пат. RU 2656451 C2, 2017.
 - 36 Дерягина Э. Н., Леванова Е. П., Грабельных В. А., Сухомазова Э. Н., Руссавская Н. В., Корчевин Н. А. Тиолирование полиэлектрофилов серой в системе гидразингидрат – амин // Журн. общей химии. 2005. Т. 75, № 2. С. 220–225.
 - 37 Пат. RU 2624319 C1, 2017.
 - 38 Пат. RU 2558896 C1, 2015.
 - 39 Бобылева С. А. Сорбционная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением брусита: Дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск, 2005. 156 с.
 - 40 Скларова Г. Ф. Перспективы комплексного использования магнетитового сырья месторождений Дальнего Востока // Горный информ.-аналит. бюл. 2012. № 6. С. 302–309.
 - 41 Королев В. А., Самарин Е. Н., Панфилов В. А., Романова И. В. Сорбционные свойства брусита и глинистых смесей на его основе // Экология и пром-сть России. 2016. Т. 20, № 1. С. 18–24.
 - 42 Пат. RU 2118296 C1, 1998.
 - 43 Kouh Sone P.-M. A., Tagne G. M., LekeneNgouateu R. B., BelibiBelibi P. D., NdiNsami J., Kouotou D., ChogomuNumbonui J., AnaghoGabche S., KetchaMbadcam J. Kinetics and equilibrium studies of the adsorption of nickel(II) ions from aqueous solution onto modified natural and synthetic iron oxide // Int. J. Basic Appl. Sci. 2015. Vol. 4, No. 3. P. 277–287.
 - 44 Пат. RU 2122894 C1, 1998.
 - 45 Пат. RU 2523476 C1, 2012.
 - 46 Курдюмов В. Р., Тимофеев К. Л., Мальцев Г. И., Лебедев А. Б. Сорбционное извлечение ионов никеля(II) и марганца(II) из водных растворов // Записки Горн. ин-та. 2020. Т. 242. С. 209–217.
 - 47 Makovskaya O. Y., Kolmachikhina O. B., Lobanov V. G., Polygalov S. E. Nickel sorption from solutions with high salt concentration // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. Vol. 966. Art. 012007.
 - 48 Seggiani M., Vitolo S., D'Antone S. Recovery of nickel from Orimulsion fly ash by iminodiacetic acid chelating resin // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 81, No. 1. P. 9–14.
 - 49 Leinonen H., Lehto J. Ion-exchange of nickel by iminodiacetic acid chelating resin Chellex 100 // React. Funct. Polym. 2000. Vol. 43, No. 1–2. P. 1–6.
 - 50 Уманский А. Б., Ключников А. М. Извлечение никеля из гидратных пульп на аминокарбоксильных катионитах // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2013. № 1. С. 32–35.
 - 51 Pehlivan E., Altun T. Ion-exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80 // J. Hazard. Mater. 2007. Vol. 140, No. 1–2. P. 299–307.
 - 52 Dizge N., Keskinler B., Barlas H. Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 167, No. 1–3. P. 915–926.
 - 53 Mendes F. D., Martins A. H. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins // Int. J. Miner. Process. 2004. Vol. 74, No. 1. P. 359–371.
 - 54 Kang N.-H., Park K.-H., Parhi P. K. Recovery of nickel from sulfuric acid solution using Lewatit TP 220 ion exchange resin // J. Korean Inst. Resour. Recycl. 2011. Vol. 20, No. 6. P. 28–36.
 - 55 Deepatana A., Tang J. A., Valix M. Comparative study of chelating ion exchange resins for metal recovery from bio-leaching of nickel laterite ores // Miner. Eng. 2006. Vol. 19, No. 12. P. 1280–1289.
 - 56 Zaidi S., Musarrat J. Characterization and nickel sorption kinetics of a new material hyper-accumulator *Bacillus* sp. // J. Environ. Sci. Health A: Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng. 2004. Vol. 39, No. 3. P. 681–691.
 - 57 Alyüz B., Veli S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 167, No. 1–3. P. 482–488.
 - 58 Ергожин Е. Е., Бегенова Б. Е., Чалов Т. К. Пиридинсодержащие сорбенты для извлечения цветных металлов // Цвет. металлы. 2008. № 5. С. 31–32.
 - 59 Эшкурбонов Ф. Б., Джалилов А. Т. Исследование сорбционных свойств полученного ионита на основе гидролизованного полиакрилонитрила // Universum: Химия и биология. 2014. № 3 (4). С. 1–6.
 - 60 Bekchanov D. J., Sagdiev N. J., Mukhamediev M. G. Study of sorption of heavy metals on nitrogen and phosphorous containing polyampholytes // Am. J. Polym. Sci. 2016. Vol. 6, No. 2. P. 46–49.
 - 61 Bhatt R. R., Shah B. A. Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid-formaldehyde-catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics // Arabian J. Chem. 2015. Vol. 8, No. 3. P. 414–426.
 - 62 Azarudeen R. S., Ahamed M. A. R., Burkanudeen A. R. Chelating terpolymer: Synthesis, characterization and its

- ion-exchange properties // *Desalination*. 2011. Vol. 268, No. 1–3. P. 90–96.
- 63 Shah R., Devi S. Chelating resin containing s-bonded di-thizone for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) // *Talanta*. 1998. Vol. 45, No. 6. P. 1089–1096.
- 64 Пулатов Х. Л., Турабжанов С. М., Игитов Ф. Б., Хамдамова О. Б. Поликонденсационные фосфорнокислые катиониты для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // *Universum: Химия и биология*. 2018. № 11 (53). С. 24–27.
- 65 Soldatov V., Pawlowski L., Wasag H., Elinson I., Shunkevich A. Prospects of fibrous ion exchangers in water pollution control (chromates sorption by aminocarboxylic fibers examples) / *Chemistry for the Protection of the Environment 2*. New York: Plenum Press, 1996. P. 107–119.
- 66 Астапов А. В., Перегудов Ю. С., Нифталиев С. И. Сорбция катионов никеля(II) хелатным волокнистым сорбентом Фибан X-1 // *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91, № 8. С. 1397–1402.
- 67 Нифталиев С. И., Астапов А. В., Перегудов Ю. С., Бакаева Ю. В. Квантово-химическое моделирование комплексов, образующихся при сорбции аммиака на модифицированных ионообменных волокнах // *Конденсир. среды и межфаз. границы*. 2012. Т. 14, № 2. С. 221–223.
- 68 Дружинина Т. В., Смоленская Л. М., Струганова М. А. Сорбция тяжелых металлов из модельных растворов аминокислотосодержащим хемосорбционным полиамидным волокном // *Журн. прикл. химии*. 2003. Т. 76, № 12. С. 1976–1980.
- 69 Пат. SU 1623970 A1, 1991.
- 70 Воропанова Л. А., Пухова В. П. Экстракция ионов меди, кобальта и никеля из водных растворов экстрагентом марки Cyanex 272 // *Записки Горн. ин-та*. 2018. Т. 233. С. 498–505.
- 71 Mishra R. K., Rout P. C., Sarangi K. Solvent extraction of zinc, manganese, cobalt and nickel from nickel laterite bacterial leach liquor using sodium salts of TOPS-99 and Cyanex 272 // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2016. Vol. 26, No. 1. P. 301–309.
- 72 Вальков В. А., Борисов М. А., Кузьмин Р. С. Экстракция никеля и кобальта смесями LIX-84-1 и Cyanex 272 / Научная сессия МИФИ-2008: Сб. науч. трудов, Т. 4. М.: МИФИ, 2008. С. 75.
- 73 Santanilla A. J. M., Tenorio J. A. S., Espinosa D. C. R. Synergistic effect on extraction of nickel and cobalt from synthetic sulfate solution using DEHPA and Cyanex 272 as extractants // *TMS 2014: 143rd Annual Meeting & Exhibition*, San Diego, USA, February 16–20, 2014. P. 1157–1163.
- 74 Sun Q., Yang L., Huang S., Xu Z., Li Y., Wang W. Synergistic solvent extraction of nickel by 2-hydroxy-5-nonyl-acetophenone oxime mixed with neodecanoic acid and bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid: Stoichiometry and structure investigation // *Miner. Eng.* 2019. Vol. 132, No. 1. P. 284–292.
- 75 Sulaiman R. N. R., Othman N. Solvent extraction of nickel ions from electroless nickel plating wastewater using synergistic green binary mixture of D2EHPA-octanol system // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. Vol. 6, No. 2. P. 1814–1820.
- 76 Пашков Г. Л., Флейтлих И. Ю., Григорьева Н. А., Плешков М. А. Экстракция никеля и кобальта из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд в системах с Cyanex 301 // *Цвет. металлы*. 2018. № 8. С. 57–62.
- 77 Григорьева Н. А. Экстракция никеля, цинка и кобальта в системах с бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой из сульфатных растворов переработки окисленных никелевых руд: Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2011. 153 с.
- 78 Preston J. S., Du Preez A. C. Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids // *Hydrometallurgy*. 2000. Vol. 58, No. 3. P. 239–250.
- 79 Cheng C. Y. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime // *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 84, No. 1–2. P. 109–117.
- 80 Mubaroка M. Z., Hanifa L. I. Cobalt and nickel separation in nitric acid solution by solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10 // *Procedia Chemistry*. 2016. Vol. 19. P. 743–750.
- 81 Пат. RU 2378400 C2, 2010.
- 82 Радусев А. В., Ваулина В. Н., Харитонов А. В., Чеканова Л. Г., Гусев В. Ю. Прямая экстракция никеля из модельного сульфатного раствора гидразидом *трет*-карбоновых кислот Versatic // *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89, № 6. С. 719–724.
- 83 Пат. RU 2114199 C1, 1998.
- 84 Пат. RU 2219259 C2, 2003.
- 85 Пат. RU 2525307 C2, 2014.
- 86 Lobana T. S., Bhatia P. V. K. Liquid-liquid extraction of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) from basic medium using some β -diketones // *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.* 1995. Vol. 107, No. 1. P. 35–38.
- 87 Трошкина И. Д., Обручникова Я. А., Пестов С. М. Сорбция металлов материалами с подвижной фазой экстрагентов // *Рос. хим. журн.* 2017. Т. 61, № 4. С. 54–65.
- 88 Kabay N., Cortina J. L., Trochimczuk A., Streat M. Solvent-impregnated resins (SIRs) – Methods of preparation and their applications // *React. Funct. Polym.* 2010. Vol. 70, No. 8. P. 484–496.
- 89 Chen J.-H., Chen W.-R., Gau Y.-Y., Lin C.-H. The preparation of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid modified Amberlite 200 and its application in the separation of metal ions from sulfuric acid solutions // *React. Funct. Polym.* 2003. Vol. 56, No. 3. P. 175–188.
- 90 Tanaka M., Huynh H. T., Kobayashi M. Application of solvent extraction and solvent impregnated support to the treatment of effluent from electroless nickel plating processes // *TMS (The Material Society) 2003: 132nd Annual Meeting & Exhibition (Proceedings)*, San Diego, USA, March 2–6, 2003. P. 485–494.
- 91 Vaughan J., Dieters C., Fu W., Byrne K. Properties of Lewatit TP 272, a commercial solvent impregnated cation exchange resin for cobalt recovery // *Miner. Eng.* 2016. Vol. 88. P. 2–8.
- 92 Bari M. F., Hossain M. S., Mujtaba I. M., Jamaluddin S. B., Hussin K. Simultaneous extraction and separation of Cu(II), Zn(II), Fe(II) and Ni(II) by polystyrene microcapsules coated with Cyanex 272 // *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 95, No. 3–4. P. 308–315.
- 93 Mu F. T., Jia Q., Tian Y. M., Shang Q. K. Extraction of cobalt(II) and nickel(II) by a solvent impregnated resin containing bis(2,4,4-trimethylpentyl)monothiophosphinic acid // *Adsorption*. 2008. Vol. 14, No. 1. P. 31–36.
- 94 Yoshizuka K., Sakamoto Y., Baba Y., Inoue K. Distribution equilibria in the adsorption of cobalt(II) and nickel(II) on Levetrel resin containing Cyanex 272 // *Hydrometallurgy*. 1990. Vol. 23, No. 2–3. P. 309–318.
- 95 Фарносова Е. Н. Разработка комбинированной технологии очистки вод от тяжелых металлов с использованием мембранных методов: Дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2011. 123 с.
- 96 Голованева Н. В. Особенности нанофильтрационной очистки вод от ионов металлов // *Успехи в химии и хим. технологии*. 2014. Т. 28, № 2 (151). С. 16–19.
- 97 Сомин В. А. Разработка технологий очистки сточных вод гальванических производств предприятий машиностроения на примере ОАО ХК «Барнаултрансмаш»: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Барнаул, 2009. 18 с.

- 98 Павлов Д. В., Гогина Е. С. Современная ресурсосберегающая система оборотного водоснабжения гальванического производства // Вестн. МГСУ. 2013. № 10. С. 175–182.
- 99 Курдюмов В. Р., Тимофеев К. Л., Краюхин С. А. Особенности очистки шахтной воды по технологии обратного осмоса // Водоснабжение и санитар. техника. 2018. № 11. С. 48–56.
- 100 Mavrov V., Erwe T., Blocher C., Chmiel H. Study of new integrated process combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater // Desalination. 2003. Vol. 157. P. 97–104.
- 101 Nenov V., Lazaridis N. K., Blocher C., Bonev B., Matits K. A. Metal recovery from a copper mine effluent by a hybrid process // Chem. Eng. Process. 2008. Vol. 47. P. 596–602.
- 102 Судилковский П. С. Разработка совмещенного флотационно-мембранного процесса очистки сточных вод от тяжелых металлов: Автореф. дис.... канд. техн. наук. Москва, 2007. 19 с.
- 103 Поворов А. А., Павлова В. Ф., Шиненкова Н. А., Начева И. И., Коломийцева О. Н. Очистка сточных вод гальванических производств // Экология пр-ва. 2007. № 5 (34). С. 68–71.
- 104 Yenial U., Bulut G. Examination of flotation behavior of metal ions for process water remediation // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 241. P. 130–135.
- 105 Лобачева О. Л. Флотоэкстракция ионов никеля из разбавленных водных растворов // Записки Горн. ин-та. 2006. Т. 169. С. 156–159.
- 106 Hoseinian F. S., Irannajad M., Nooshabadi A. J. Ion flotation for removal of Ni(II) and Zn(II) ions from wastewaters // Int. J. Miner. Process. 2015. Vol. 143. P. 131–137.
- 107 Пат. RU 2131850 C1, 1999.
- 108 Чеканова Л. Г., Радусhev A. B., Насртдинова Т. Ю., Колташев Д. В., Наумов Д. Ю. Концентрирование ионов Cu(II), Co(II), Ni(II) с N-(2-гидроксиэтил)алкиламином // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2012. № 1. С. 10–14.
- 109 Леснов А. Е., Кудряшова О. С., Бирин О. С. Применение Синтамида-5 для флотации ионов металлов // Вестн. Перм. ун-та. 2014. № 3. С. 80–85.
- 110 Santander M., Valderrama L., Guevara M., Rubio J. Adsorbing colloidal flotation removing metals ions in a modified jet cell // Miner. Eng. 2011. Vol. 24, No. 9. P. 1010–1015.
- 111 Пат. RU 2038328 C1, 1995.
- 112 Пат. RU 2145942 C1, 2000.
- 113 Hoseinian F. S., Rezai B., Kowsari E., Chinnappan A., Ramakrishna S. Synthesis and characterization of a novel nanocollector for the removal of nickel ions from synthetic wastewater using ion flotation // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 240. Art. 116639.
- 114 Пат. RU 2522630 C1, 2014.
- 115 Пат. CN 102476838A, 2012.
- 116 Taseidifar M., Ziaee M., Pashley R. M., Ninham B. W. Ion flotation removal of a range of contaminant ions from drinking water // J. Environ. Chem. Eng. 2019. Vol. 7, No. 4. Art. 103263.
- 117 Девяткин П. Н. Применение пенной флотоэкстракции для очистки сточных вод и получения чистого сульфата никеля // Записки Горн. ин-та. 2002. Т. 150–2. С. 114–115.
- 118 Филатова Е. Г., Дударева Г. Н., Соболева А. А., Андиферов Е. А. Технология электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57, № 1. С. 96–100.
- 119 Филатова Е. Г., Соболева А. А., Дударев В. И. Электрокоагуляционное извлечение ионов никеля из сточных вод гальванического производства // Изв. вузов. Приклад. химия и биотехнология. 2012. № 1 (2). С. 149–157.
- 120 Akbal F., Camci S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation // Desalination. 2011. Vol. 269, No. 1–3. P. 214–222.
- 121 Kim T., Kim T.-K., Zoh T.-D. Removal mechanism of heavy metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the presence of cyanide during electrocoagulation using Fe and Al electrodes // J. Water Process Eng. 2020. Vol. 33. Art. 101109.
- 122 Kobya M., Demirbas E., Parlak N. U., Yigit S. Treatment of cadmium and nickel electroplating rinse water by electrocoagulation // Environ. Technol. 2010. Vol. 31, No. 13. P. 1471–1481.
- 123 Shahriari T. Methods of nickel removal from valerian irrigating wastewater // J. Med. Plants & By-products. 2014. Vol. 3, No. 1. P. 79–83.
- 124 Жилинский В. В., Слесаренко О. А. Электрохимическая очистка сточных вод и водоподготовка. Минск: БГТУ, 2014. 83 с.
- 125 Озерянская В. В., Колбасин А. В., Согомонян А. А., Рыбалкина И. С. Исследование эффективности метода гальванохимической обработки для очистки сточных вод гальванических производств // Вестн. Донского гос. техн. ун-та. 2010. Т. 10, № 7 (50). С. 1089–1093.
- 126 Халтурина Т. И., Бобрик А. Г. Интенсификация процесса гальванокоагуляционной обработки сточных вод, содержащих ионы цветных и тяжелых металлов, при рециркуляции части осадка // Градостроительство и архитектура. 2018. Т. 8, № 2. С. 27–34.
- 127 Kozodaev A., Andrushko A., Firsova A. Research of reagent-free wastewater treatment methods of the chrome plating line for mineralizing the rod of hydraulic cylinders // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. Vol. 492. Art. 012021.
- 128 Диденко А. Ф. Исследование процесса гальванокоагуляции тяжелых металлов в сточных водах // Вестн. науки и образования. 2018. Т. 2, № 5 (41). С. 26–31.
- 129 Abramov V. O., Abramova A. V., Keremetin P. P., Mullaev M. S., Vexler G. B., Mason T. J. Ultrasonically improved galvanotechnology for the remediation of industrial wastewater // Ultrason. Sonochem. 2014. Vol. 21, No. 2. P. 812–818.
- 130 Пат. CN 100390075C, 2008.
- 131 Пат. RU 2033480 C1, 1995.
- 132 Пат. RU 2205236 C1, 2003.
- 133 Kolesnikov A. V., Il'in V. I., Brodskiy V. A., Kolesnikov A. V. Electroflotation during wastewater treatment and extraction of valuable compounds from liquid technogenic waste: A review // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. Vol. 51, No. 4. P. 369–383.
- 134 Пат. RU 2363665 C1, 2009.
- 135 Пат. RU 2445273 C1, 2012.
- 136 Kolesnikov A. V., Vorob'eva O. I., Kapustin Y. I. Electroflotation purification of wastewater from copper and nickel ions in the presence of surface-active compounds and oil products // Theor. Found. Chem. Eng. 2011. Vol. 45, No. 5. P. 794–799.
- 137 Benvenuti T., Krapf R. S., Rodrigues M. A. S., Bernardes A. M., Zoppas-Ferreira J. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electro dialysis // Sep. Purif. Technol. 2014. Vol. 129. P. 106–112.
- 138 Вергун А. П., Тихонов Г. С., Дорофеева Л. И. Деионизация никельсодержащих растворов гальванического производства // Изв. ТИУ. 2003. Т. 306, № 2. С. 38–39.
- 139 Lu H., Wang J., Yan B., Bu S. Recovery of nickel ions from simulated electroplating rinse water by electrodeionization process // Water Sci. Technol. 2010. Vol. 61, No. 3. P. 729–735.
- 140 Алкацев М. И. Процессы цементации в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981. 116 с.

- 141 Пат. RU 2503731 C1, 2014.
- 142 Пан Л. С., Комарова Е. А. Биохимический способ очистки сточных вод от тяжелых металлов с использованием сульфатвосстанавливающих бактерий // Вестн. Перм. национ. исслед. политехн. ун-та. Хим. технология и биотехнология. 2012. № 14. С. 198–203.
- 143 Barbosa L. P., Costa P. F., Bertolino S. M., Silva J. C. C., Guerra-Sa R., Leao V. A., Teixeira M. C. Nickel, manganese and copper removal by a mixed consortium of sulfate reducing bacteria at a high COD/sulfate ratio // World J. Microbiol. Biotechnol. 2014. Vol. 30. P. 2171–2180.
- 144 Пат. RU 2603249 C1, 2016.
- 145 Zhang D., Wang J., Zhao J., Cai Y., Lin Q. Comparative study of nickel removal from synthetic wastewater by a sulfate-reducing bacteria filter and a zero valent iron-sulfate-reducing bacteria filter // Geomicrobiology. 2016. Vol. 33, No. 3–4. P. 318–324.
- 146 Аронбаев С. Д. Биосорбционное концентрирование тяжелых металлов и радионуклидов микроорганизмами и сорбентами на их основе // Молодой ученый. 2015. № 24 (104). С. 31–50.
- 147 Cayllahua J. E. B., Torern M. L. Biosorptive flotation of nickel and aluminum ions from aqueous solutions // Desalination. 2011. Vol. 279, No. 1–3. P. 195–200.
- 148 Rodriguez C. E., Quesada A. Nickel biosorption by *Acinetobacter baumannii* and *Pseudomonas aeruginosa* isolated from industrial wastewater // Braz. J. Microbiol. 2006. Vol. 37, No. 4. P. 465–467.
- 149 Joshi P. K., Kumar R., Rajput V. D. Removal of heavy metals – lead, cadmium and nickel by fungi and bacteria from liquid medium // J. Soil Salin. Water Qual. 2013. Vol. 5, No. 1. P. 60–64.
- 150 Marrero J., Diaz A., Valle A., Cantero D., Gomez J. M., Coto O. Nickel and cobalt removal capacities of native metal-resistant bacteria // Adv. Mater. Res. 2009. Vol. 71–73. P. 617–620.
- 151 Пат. RU 2521653 C2, 2014.
- 152 Ramadoss R., Subramaniam D. Removal of divalent nickel from aqueous solutions using blue-green marine algae: Adsorption modeling and applicability of various isotherm models // Sep. Sci. Technol. 2019. Vol. 54, No. 6. P. 943–961.
- 153 Filipovic-Kovacevic Z., Sipos L., Briski F. Biosorption of chromium, copper, nickel and zinc ions onto fungal pellets of *Aspergillus niger* 405 from aqueous solutions // Food Technol. Biotechnol. 2000. Vol. 38, No. 3. P. 211–216.
- 154 Mogollon L., Rodriguez R., Larrota W., Ramirez N., Torres R. Biosorption of nickel using filamentous fungi // Appl. Biochem. Biotechnol. 1998. Vol. 70–72. P. 593–601.
- 155 Sujatha P., Kalarani V., Kumar B. N. Effective biosorption of nickel(II) from aqueous solutions using *Trichoderma viride* // J. Chem. 2013. Vol. 9, Suppl. Art. 716098.
- 156 Al-Fakih A. Biosorption of Ni^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solutions using NaOH-treated biomass of *Eupenicillium ludwigii*. Equilibrium and mechanistic studies // Open J. Appl. Sci. 2015. Vol. 5, No. 7. P. 376–392.
- 157 Ahmad I., Ansari M. I., Aqil F. Biosorption of Ni, Cr and Cd by metal tolerant *Aspergillus niger* and *Penicillium* sp. using single and multi-metal solution // Indian J. Exp. Biol. 2006. Vol. 44, No. 1. P. 73–76.
- 158 Padmavathy V. Biosorption of nickel(II) by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies // Biore-sour. Technol. 2008. Vol. 99, No. 8. P. 3100–3109.
- 159 Durmaz-Sam S., Sayar N. A., Topal-Sarikaya A., Sayar A. A. Biosorption of Ni(II) by *Schizosaccharomyces pombe*: Kinetic and thermodynamic studies // Bioprocess Biosyst. Eng. 2011. Vol. 34, No. 8. P. 997–1005.
- 160 Подгорский В. С., Касаткина Т. П., Лозовая О. Г. Дрожжи – биосорбенты тяжелых металлов // Микробиол. журн. 2004. Т. 66, № 1. С. 91–103.
- 161 Donmez G., Aksu Z. Bioaccumulation of copper(II) and nickel(II) by the non-adapted and adapted growing *Candida* sp. // Water Res. 2001. Vol. 35, No. 6. P. 1425–1434.
- 162 Пат. RU 2509734, 2014.
- 163 Kadukova J., Horvathova H. Biosorption of copper, zinc and nickel from multi-ion solutions // Nova Biotechnol. Chim. 2012. Vol. 11, No. 2. P. 125–132.
- 164 Guarin-Romero J. R., Rodriguez-Estupinan P., Giraldo L., Moreno-Pirajan J. C. Simple and competitive adsorption study of nickel(II) and chromium(III) on the surface of the brown algae *Durvillaea antarctica* biomass // ACS Omega. 2019. Vol. 4, No. 19. P. 18147–18158.
- 165 Karaca M. Bisorption of aqueous Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} ions by *Dunaliella salina*, *Oocystis* sp., *Porphyridium cruentum* and *Scenedesmus protuberans* prior to atomic spectrometric determination: A thesis submitted for the degree of master of science in chemistry. Izmir, 2008. 95 p.
- 166 Ofer R., Yerachmiel A., Shmuel Y. Marine macroalgae as biosorbents for cadmium and nickel in water // Water Environ. Res. 2003. Vol. 75, No. 3. P. 246–253.
- 167 Ahmady-Asbchin S., Tabaraki R., Jafari N., Allahverdi A., Azhdehakoshpour A. Study of nickel and copper biosorption on brown algae *Sargassum angustifolium*: Application of response surface methodology (RSM) // Environ. Technol. 2013. Vol. 34, No. 13–16. P. 2423–2431.
- 168 Kleinubing S. J., Vieira R. S., Beppu M. M., Giubal E., Da Silva M. G. C. Characterization and evaluation of copper and nickel biosorption on acidic algae *Sargassum filipendula* // Mater. Res. 2010. Vol. 13, No. 4. P. 541–550.
- 169 Pahlavanzadeh H., Keshtkar A. R., Safdari J., Abadi Z. Biosorption of nickel(II) from aqueous solutions by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies // J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 175, No. 1–3. P. 304–310.
- 170 Mohammed A. A., Najim A. A., Al-Musawi T. J., Al-wared A. I. Adsorptive performance of a mixture of three nonliving algae classes for nickel remediation in synthesized wastewater // J. Environ. Health Sci. Eng. 2019. Vol. 17, No. 2. P. 529–538.
- 171 Al Hawari A. Biosorption of lead, copper, cadmium and nickel by anaerobic biomass: PhD thesis. Montreal, 2004. 173 p.
- 172 Пат. RU 2097338 C1, 1997.
- 173 Yang L., He L., Xue J., Wu L., Ma Y., Li Y., Peng P., Li M., Zhang Z. Highly efficient nickel(II) removal by sewage sludge biochar supported $\alpha-Fe_2O_3$ and $\alpha-FeO(OH)$: Sorption characteristics and mechanisms // PLoS One. 2019. Vol. 14, No. 6. Art. e0218114.
- 174 Жуйкова Л. И. Обработка сточных вод путем использования биополимеров активного ила: Автореф. дис... канд. тех. наук. Шелково, 2007. 29 с.
- 175 Liu Y., Lam M. C., Fang H. H. P. Adsorption of heavy metals by EPS of activated sludge // Water Sci. Technol. 2001. Vol. 43, No. 6. P. 59–66.