Акционерное общество «Уралэлектромедь»

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Кафедра «Металлургия цветных металлов»

На правах рукописи

КУРДЮМОВ Василий Романович

## СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ШАХТНЫХ ВОД ОТ ПРИМЕСЕЙ С ВЫДЕЛЕНИЕМ НИКЕЛЯ

Специальность 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

> Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> > Научный руководитель – доктор технических наук, старший научный сотрудник А.Б. Лебедь

> > Научный консультант – доктор технических наук, старший научный сотрудник Г.И. Мальцев

### Оглавление

Введение
Глава 1. Современное состояние процессов сорбционного извлечения никеля и
марганца из промышленных растворов и сточных вод 13
1.1 Никель и марганец в природных и сточных водах
1.2 Сорбционное извлечение никеля
1.3 Сорбционное извлечение марганца
1.4 Выводы
Глава 2. Объект и методы исследования 35
2.1 Характеристика объекта исследования 35
2.2 Методика исследований и техническое оснащение
Глава 3. Влияние параметров сорбции ионов никеля и марганца на основные
физико-химические характеристики процесса
3.1 Сорбция ионов никеля из однокомпонентного раствора 52
3.2 Сорбция ионов марганца из однокомпонентного раствора 64
3.3 Сорбция ионов никеля и марганца из двухкомпонентного раствора
3.4 Сорбция ионов никеля и марганца из трехкомпонентного раствора,
содержащего ионы меди
3.5 Рентгеноспектральный микроанализ исследуемой ионообменной смолы 99
3.6 Инфракрасная спектроскопия исследуемой ионообменной смолы 108
3.7 Математическое моделирование сорбции ионов никеля и марганца 113
3.8 Выводы
Глава 4. Исследование и разработка технологии сорбционной очистки шахтной
воды с попутным извлечением никеля 129
4.1 Укрупненные испытания технологии 129
4.2 Технология сорбционной очистки шахтной воды 138
4.3 Оценка экономического эффекта 146
4.4 Оценка экологического эффекта 149
4.5 Выводы

Заключение	152
Список литературных источников	156
Приложение 1 – Данные об объекте исследования	171
Приложение 2 – Результаты анализа ионообменной смолы Lewatit TP 207 на	ИК-
спектрометре	175
Приложение 3 – Аппаратурно-технологическая схема опытной установки для	Ŧ
очистки шахтной воды производительностью 1 м <sup>3</sup> /ч	179
Приложение 4 – Показатели качества шахтной воды в период укрупненных	
испытаний по ее очистке сорбционным способом	180
Приложение 5 – Аппаратурно-технологическая схема станции сорбционной очи	истки
шахтной воды производительностью 500 м <sup>3</sup> /ч	181
Приложение 6 – Предварительный расчет стоимости строительства станции	
очистки шахтной воды по сорбционной технологии	182

#### Введение

Актуальность темы исследования обусловлена необходимостью очистки согласно действующим санитарным нормам и правилам шахтных и карьерных вод, образующихся В результате разработки месторождений полезных ископаемых, перед сбросом в поверхностные водные объекты, поскольку они содержат загрязняющие вещества в концентрациях, превышающих предельно (ПДК) рыбохозяйственных По допустимые для водоемов. данным Государственного состоянии окружающей доклада 0 среды ежегодно добывающей промышленностью сбрасывается в различные водные объекты свыше 1,5 млрд.  $M^3$  сточных вод, из которых ~30 % не подвергается очистке [1].

Опыт практической работы в сфере очистки шахтных и карьерных вод выявил средний уровень затрат для решения данной задачи. Удельные капитальные затраты на строительство эффективных и работоспособных установок переработки сточных вод горнодобывающих предприятий в случае комплектной поставки оборудования составляют порядка 6–9 тыс. \$ на 1 м<sup>3</sup>/ч [2]. Эксплуатационные расходы на переработку шахтных вод, определяющие экономическую эффективность вложений и окупаемость, зависят ИХ ОТ решений конструкторских И технологических при проектировании И строительстве очистных сооружений.

Шахтные и карьерные водоотливы формируются на действующих и отработанных месторождениях полезных ископаемых при попадании подземных и поверхностных природных вод в горные выработки, где в результате контакта с горной породой происходит их загрязнение. Физико-химический состав данных разнообразием, вод отличается большим ЧТО определяется не только технологическими и производственными факторами, но и различным составом самих подземных и поверхностных вод в районах разработки полезных ископаемых. Ввиду существенного различия состава и свойств шахтных и карьерных вод универсального решения проблемы их очистки нет. На начальном

этапе исследований необходимо определиться с приоритетными загрязняющими примесями, чтобы подобрать соответствующие эффективные методы очистки.

В качестве объекта исследований выступает шахтная вода, откачиваемая с целью водопонижения из отработанного медно-кобальтового рудника с расходом ~4,4 млн. м<sup>3</sup>/год (~500 м<sup>3</sup>/ч) в природный водоем. Шахтная вода имеет следующий состав (в скобках ПДК<sub>РЫБ-ХОЗ</sub> – для водоемов рыбохозяйственного назначения), мг/дм<sup>3</sup>: 0,54–0,95 (0,1) Mn; 0,84–1,7 (0,01) Ni; 0,06–0,72 (0,001) Cu; 0,05–0,25 (0,01) Zn; 0,05–1,68 (0,1) Fe; 119–150 (180) Ca; 34–72 (40) Mg; 25–46 (120) Na; 9–11 (10) Si; 100–200 (100) SO<sub>4</sub>; 65–75 (300) Cl; 750–850 (1000) солесодержание; – ее общая жесткость 9,5–11,9 °Ж, а рН 6,8–8,5. Применение мембранных способов очистки (ультрафильтрации и обратного осмоса) позволяет достичь значений ПДКРыб-хоз по загрязняющим примесям на сбросе в водоем [3]. Однако, с учетом значительного объема шахтной воды, а также проблемы утилизации концентрата обратного осмоса, необходимо найти альтернативные высокопроизводительные и эффективные технологии очистки, основанные, например, на сорбционном извлечении примесей. При этом можно рассматривать вариант использования очищенной воды в хозяйственно-питьевых целях, т.к. в данном случае содержание примесей в ней будет нормироваться соответствующими предельнодопустимыми концентрациями (ПДК<sub>ХОЗ-ПИТ</sub>), являющиеся менее жесткими по сравнению с ПДК<sub>Рыб-хоз</sub> (в частности по ионам меди, никеля и марганца).

Степень научной разработанности темы определяется исследованиями проблем и особенностей процесса очистки сточных вод горнодобывающих и металлургических предприятий, которым посвящены труды видных российских ученых: Л.В. Милованова, И.Л. Монгайта, А.А. Харионовского, С.С. Набойченко, А.Т. Пилипенко, С.В. Яковлева, Ю.В. Воронова, Л.А. Кульского, Г.И. Мальцева и др. Существенный вклад в изучение вопросов теории и практики глубокой очистки стоков внесли зарубежные специалисты: J.W. Patterson, G. Tchobanoglous, A.D. Patwardhan, C. Wolkersdorfer, D.L. Mackenzie, M. Henze, P.L. Younger и др.

Фундаментальные основы процессов выделения и концентрирования элементов-примесей из жидкой фазы содержатся в работах таких ученых, как

А.М. Гольман, Б.В. Дерягин, С.Г. Мокрушин, П.А. Ребиндер, В.В. Свиридов, Л.Д. Скрылев и др. Их труды в значительной мере способствовали изучению и выявлению физико-химических закономерностей процессов, протекающих на границе раздела фаз «жидкая–твердая», «жидкая–газ», «водная–органическая».

Эти работы не могут быть в чистом виде применены для решения конкретных практических задач по очистке сточных вод приведенного состава, т.к. они в значительной степени охватывают преимущественно теоретические предпосылки разделения компонентов растворов, не учитывая специфики системы, что и предопределяет необходимость проведения дополнительных исследований по очистки шахтных вод от металлов-примесей до уровня ПДК.

*Цель работы* состоит в исследовании, научном обосновании и разработке сорбционной технологии очистки шахтных вод от ионов никеля и марганца с использованием селективных ионообменных смол, как минимум до уровня предельно допустимых концентраций в соответствии с гигиеническими требованиями к качеству воды хозяйственно-питьевого назначения (ПДК<sub>хоз-пит</sub>).

Для достижения цели необходимо решение следующих задач исследования:

 выявление закономерностей сорбции ионов никеля и марганца в фазе синтетических ионообменных смол в зависимости от природы и концентрации примесей и электролитов, величины pH и температуры среды;

 изучение кинетики сорбции ионов никеля и марганца, определение значений констант скорости пленочной и гелевой диффузий, реакции ионного обмена, а также энергии активации;

выполнение термодинамических расчетов свободной энергии Гиббса,
энтальпии и энтропии на основании полученных экспериментальных результатов;

 установление математических зависимостей показателей сорбции ионов никеля и марганца от значений основных технологических параметров для последующего анализа и оптимизации процесса;

 технико-экономическая оценка сорбционной технологии очистки шахтных вод от примесей с учетом сокращения объемов поступления загрязняющих веществ в природные водоемы и рециклинга ценных примесей.

Научная новизна результатов выполненных исследований:

1. Установлены основные физико-химические закономерности раздельной и совместной сорбции ионов никеля и марганца в фазе ионообменных смол с хелатными функциональными группами иминодиуксусной кислоты:

– при извлечении ионов Ni<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> ионитом Lewatit TP 207 получены изотермы с областями применимости моделей мономолекулярной сорбции Генри, Фрейндлиха и Ленгмюра, а также полимолекулярной сорбции Дубинина-Радушкевича. По мере заполнения монослоя ионами Ni<sup>2+</sup> / Mn<sup>2+</sup> при равновесной концентрации (C<sub>P</sub>) менее 1,65 / 2,00 ммоль/дм<sup>3</sup> коэффициент распределения (K<sub>PAC</sub>) уменьшается с 521,8 до 338,9 / с 66,7 до 32,7, а при формировании полислоев при C<sub>P</sub> в диапазоне 1,65–2,56 / 2,00–3,19 ммоль/дм<sup>3</sup> увеличивается до 600,6 / 378,1. Степень извлечения ионов Ni<sup>2+</sup> / Mn<sup>2+</sup> из раствора (β, %) обратно пропорциональна остаточной равновесной концентрации и описывается линейной зависимостью:  $\beta_{Ni} = -34,53 \cdot C_P + 100$  и  $\beta_{Mn} = -28,92 \cdot C_P + 100$ . Исходя из значений коэффициентов детерминации (R<sup>2</sup>) при графическом решении изотерм сорбции, формирование монослоя ионов Ni<sup>2+</sup> / Mn<sup>2+</sup> на ионите соответствует моделям Ленгмюра (0,964 / 0,979) и Фрейндлиха (0,987 / 0,988).

– по мере увеличения продолжительности контакта сорбента Lewatit TP 207 с раствором, содержащим ионы Ni<sup>2+</sup> / Mn<sup>2+</sup>, с 2 до 360 мин, а также температуры жидкой фазы с 298 до 328 К происходит увеличение значений следующих показателей:  $\beta$  с 11,8 до 76,5 / с 2,5 до 35,0 %; статической обменной емкости ионита (Q<sub>P</sub>) с 61,4 до 398,7 / с 16,4 до 229,3 ммоль/дм<sup>3</sup>; К<sub>PAC</sub> с 24,0 до 585,5 / с 4,6 до 96,9. Зависимость Q<sub>P</sub> от продолжительности контакта ( $\tau$ , с) с раствором, содержащим ионы Ni<sup>2+</sup> / Mn<sup>2+</sup>, описывается уравнением: Q<sub>P(Ni)</sub> = 67,47·ln( $\tau$ ) – 260,90 и Q<sub>P (Mn)</sub> = 29,79·ln( $\tau$ ) – 119,28 в диапазоне температур 298–305 К; Q<sub>P(Ni)</sub> = 64,35·ln( $\tau$ ) – 101,27 и Q<sub>P (Mn)</sub> = 56,3·ln( $\tau$ ) – 238,36 в диапазоне температур 323–328 К;

– при увеличении pH жидкой фазы в растворе, содержащем ионы Ni<sup>2+</sup> /  $Mn^{2+}$ , с 8 до 9 / с 8,5 до 10 происходит рост сорбционных показателей:  $\beta$  с 62,9 до 96,7 / с 34,8 до 73,5 %; Q<sub>P</sub> с 328,5 до 504 / с 262,8 до 554,5 ммоль/дм<sup>3</sup>; K<sub>PAC</sub> с 306,2 до 5195,9 / с 96,3 до 499,5, – что обусловлено в частности появлением

однозарядных гидроксокатионов Ni(OH)<sup>+</sup> / Mn(OH)<sup>+</sup> и усилением диссоциации функциональных групп сорбента Lewatit TP 207. Однако исходя из значений коэффициента разделения (D<sub>P</sub>) следует, что наиболее селективного извлечения ионов Ni<sup>2+</sup> можно достичь в нейтральной области pH (от 6 до 7), которой соответствуют наибольшие значения коэффициента в диапазоне от 12,38 до 14,07.

– при сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> / Mn<sup>2+</sup> ионитом Lewatit TP 207 по мере роста температуры с 298 до 328 К установлено увеличение показателей процесса диффузии: константы скорости пленочной диффузии ( $\gamma$ ·10<sup>-3</sup>) с 1,4 до 4,4 / с 1,06 до 1,17 с<sup>-1</sup>; коэффициента гелевой диффузии (D<sub>Г</sub>·10<sup>-12</sup>) с 1,83 до 8,67 / с 1,19 до 2,47 м<sup>2</sup>/с; константы скорости гелевой диффузии (B·10<sup>-4</sup>) с 2,89 до 13,67 / с 3,01 до 3,9 с<sup>-1</sup>; коэффициента скорости гелевой диффузии (k<sub>Г</sub>) с 1,92 до 2,55 / с 1,33 до 2,45 ммоль/дм<sup>3</sup>·с<sup>1/2</sup>. Процесс сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> / Mn<sup>2+</sup> контролируется диффузией в пленке раствора (в начальный период) и в зерне сорбента (на последующих этапах), что соответствует смешаннодиффузионному режиму;

– в интервале температур 298–328 К определены параметры кинетических моделей сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> / Mn<sup>2+</sup> ионитом Lewatit TP 207: константа скорости ионного обмена псевдопервого порядка (k<sub>1</sub>·10<sup>-3</sup>), изменяющаяся в диапазоне 1,3–4 / 1,13–1,49 с<sup>-1</sup>; константа скорости ионного обмена псевдовторого порядка (k<sub>2</sub>·10<sup>-6</sup>), изменяющаяся в диапазоне 5,08–15,72 / 5,93–6,1 с<sup>-1</sup>; кажущаяся энергия активации (E<sub>A</sub>\*), равная 40,64 / 8,46 кДж/моль согласно модели псевдовторого порядка. Химическое взаимодействие функциональных групп сорбента и сорбтива не является лимитирующей стадией процесса сорбции;

– для сорбируемых на Lewatit TP 207 ионов Ni<sup>2+</sup> / Mn<sup>2+</sup> определены термодинамические характеристики процесса активации согласно теории активированного комплекса: энергия активации ( $E_A^{\#}$ ) – 35,16 / 6,34 кДж/моль; энтропия активации ( $\Delta S^{\#}$ ) – 175,44 / 79,77 Дж/моль·К; энтальпия активации ( $\Delta H^{\#}$ ), изменяющаяся от 32,68 до 32,43 / от 3,86 до 3,61 кДж/моль в диапазоне температур 298–328 К; свободная энергия Гиббса активации ( $-\Delta G^{\#}$ ), изменяющаяся от 19,60 до 25,11 / от 19,91 до 22,55 кДж/моль в аналогичном интервале температур.

2. Дана математическая интерпретация процессов сорбции ионов никеля и марганца на ионообменной смоле с хелатными функциональными группами иминодиуксусной кислоты в виде полиномов второй степени, где  $Y_i$  – статическая обменная емкость ионита по сорбату (ммоль/дм<sup>3</sup>),  $X_1$ ·10<sup>-2</sup> – соотношение жидкой и твердой фаз,  $X_2$ ·10<sup>-1</sup> – длительность процесса сорбции (ч),  $X_3$ ·10<sup>-2</sup> – температура раствора (K),  $X_4$  – величина pH:

1) 
$$Y_{Ni} = -5,488 + 0,069X_1X_4 + 14,223X_2X_3 - 7,162X_2X_4 + 5,698X_3X_4 - 0,003X_1^2 - 0,020X_2^2 - 10,445X_3^2 + 0,006X_4^2$$

2)  $Y_{Mn} = -11,477 + 0,021X_1X_4 + 5,366X_2X_3 - 2,600X_2X_4 + 1,450X_3X_4 - 0,002X_1^2 - 0,035X_2^2 - 2,202X_3^2 + 0,171X_4^2$ 

Практическая значимость результатов исследований состоит в следующем: 1. Разработан и апробирован в укрупненно-лабораторном и полупромышленном масштабах новый способ комплексной очистки шахтных вод, позволяющий:

 проводить селективное сорбционное извлечение и концентрирование ионов никеля из шахтных вод с получением первичного никелевого концентрата, пригодного для последующего производства никелевых солей;

 обеспечить относительную неизменность элементного состава обрабатываемой шахтной воды;

 исключить применение дорогостоящих реагентов, сложного оборудования, а также привлечение значительных капиталовложений;

улучшить экологическую обстановку в районе промышленной площадки
АО «Уралэлектромедь» (г. Верхняя Пышма, Свердловская обл.).

2. Установлены регрессионные зависимости определяющих показателей (Y<sub>i</sub>) от величины параметров (X<sub>j</sub>) операции сорбции ионов никеля и марганца из сложных по составу шахтных и карьерных вод для их использования при создании систем управления и автоматизации разработанной технологии.

3. Результаты полупромышленных испытаний по селективной сорбции ионов никеля на ионообменной смоле с хелатными функциональными группами иминодиуксусной кислоты из шахтной воды использованы в проектных решениях

и при разработке технологического регламента получения воды, пригодной для использования в хозяйственно-питьевом водоснабжении АО «Уралэлектромедь» и г. Верхняя Пышма, обеспечив решение проблем дефицита чистой воды и негативного антропогенного воздействия на окружающую среду.

4. Полученные теоретические и экспериментальные результаты работы могут быть использованы в учебном процессе при подготовке технических специалистов, при написании учебников и учебных пособий, в справочных изданиях по очистке промышленных сточных вод.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования являются закон действующих масс, модели сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха, кинетические модели псевдопервого и псевдовторого порядков, термодинамические характеристики устойчивости системы в теории активированного комплекса (ТАК).

Использованы методы математического планирования эксперимента и физического моделирования, компьютерные программы обработки экспериментальных данных, в т.ч. системное моделирование исследований - от лабораторного до полупромышленного масштабов. Разработаны и освоены оригинальные лабораторные установки изучения И укрупненные ДЛЯ сорбционных, адсорбционных, коагуляционных, седиментационных И гидрометаллургических процессов.

Применены аттестованные современные физико-химические методы анализа: растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ (микроскоп Vega3 Tescan с встроенным аппаратным комплексом Aztec Energy X-Act), атомно-абсорбционная спектрометрия (Shimadzu AA-7000), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (Optima 2100 DV), спектрофотомерия (ПЭ-5400ВИ), инфракрасная спектрометрия (Alpha Bruker с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения).

Степень достоверности научных исследований, сформулированных выводов и рекомендаций подтверждается сходимостью результатов прикладных и теоретических исследований, воспроизводимостью результатов анализов,

проведенных различными физическими и физико-химическими методами. Результаты, полученные при исследовании модельных систем, подтверждены в ходе полупромышленных испытаний в АО «Уралэлектромедь».

Положения, выносимые на защиту:

 закономерности сорбции ионов никеля и марганца в фазе ионообменных смол с хелатными группами иминодиуксусной кислоты в зависимости от состава, температуры, pH жидкой фазы и продолжительности контакта с ней;

 – кинетические параметры, константы скорости пленочной и гелевой диффузий, реакции ионного обмена, а также расчеты энергии активации в процессах взаимодействия ионов никеля и марганца с ионитом;

 термодинамические расчеты изменения свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессах взаимодействия ионов никеля и марганца с ионитом;

 математическая интерпретация процесса сорбции ионов никеля и марганца на ионите с хелатными группами иминодиуксусной кислоты;

 результаты лабораторных и полупромышленных испытаний процесса селективного сорбционного извлечения ионов никеля и марганца при помощи ионообменных смол с хелатными группами иминодиуксусной кислоты;

 аппаратурно-технологическая схема селективного извлечения ионов никеля и марганца из шахтных вод.

Апробация результатов исследования: положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: 1) V молодежная научнопрактическая конференция «Инновационный потенциал молодежи – вклад в развитие АО «Уралэлектромедь» (Верхняя Пышма, 2017); 2) III международная научно-техническая конференция «Пром-Инжиниринг» (Челябинск, 2017); 3) международная научно-практическая конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование» (Санкт-Петербург, 2018); 4) международный конкурс научно-исследовательских проектов молодых ученых и студентов «Eurasia Green» в рамках IX Евразийского экономического форума молодежи

(Екатеринбург, 2018); 5) IV международная научно-техническая конференция «Металлургия цветных металлов» (Екатеринбург, 2018); 6) XXIV международная научно-техническая конференция «Научные основы и практики переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2019); 7) конгресс с международным участием и конференция молодых ученых «Техноген-2019» (Екатеринбург, 2019); 8) научно-практическая конференция «Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2019).

*Основные результаты исследований изложены* в 14 печатных работах, включая 5 статей в рецензируемых научных журналах. На технологию, разработанную в рамках исследований, получен патент РФ.

Автор выражает благодарность коллективам Исследовательского центра АО «Уралэлектромедь», кафедры металлургии тяжелых цветных металлов «Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедры металлургии «Технического университета УГМК», оказавшим существенную помощь при выполнении исследовательских работ, обсуждении полученных результатов и при подготовке диссертации.

# Глава 1. Современное состояние процессов сорбционного извлечения никеля и марганца из промышленных растворов и сточных вод

#### 1.1 Никель и марганец в природных и сточных водах

Никель – малораспространенный элемент земной коры (~0,01 % масс.), в основном представленный в виде следующих природных минералов: никелин NiAs, пентландит (Fe–Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, герсдорфит NiAsS, миллерит NiS, гарниериты общей формулой (Ni-Mg)<sub>x</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub> (непуит, ревдинскит, гарниерит, пекораит и т.д.).

Соединения никеля довольно часто присутствуют в природных водах. Основным естественным источником его поступления в поверхностные водоемы являются горные породы, процессы выветривания которых сопровождаются растворением. Значительная часть никеля поступает с подземным стоком. Никель также может попадать в воду в результате разложения растительных и животных организмов, присутствующих в водоемах. Антропогенными источниками загрязнения водных объектов никелем являются сточные воды ряда производств, прежде всего гальванических цехов, заводов синтетического каучука, никелевых обогатительных фабрик, горнодобывающих производств на месторождениях сульфидных медно-никелевых и железно-никелевых руд. Огромные выбросы никеля сопровождают сжигание ископаемого топлива [4].

В природных водах соединения никеля находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях, количественное соотношение между которыми зависит от химического состава воды, ее температуры и pH. Растворенные формы обычно представлены комплексными ионами, наиболее часто – с амино- и фульвокислотами, гуминовыми кислотами. В природных водах никель в основном находится в форме Ni<sup>2+</sup>; в условиях щелочной среды – в форме Ni<sup>3+</sup> [5, 6]. В сточных водах промышленных предприятий формы нахождения никеля могут быть самыми разнообразными в зависимости от специфики технологического процесса, наиболее часто – это неорганические соли никеля. В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах концентрация никеля колеблется обычно от 0,8 до 10 мкг/дм<sup>3</sup>, в загрязненных – от нескольких десятков мкг/дм<sup>3</sup> до нескольких мг/дм<sup>3</sup>. Среднее содержание никеля в морской воде – примерно 2 мкг/дм<sup>3</sup>. В подземных водах, контактирующих с никельсодержащими горными породами, концентрация металла может достигать 20–30 мг/дм<sup>3</sup>. В сточных водах промышленных предприятий содержание никеля может измеряться в г/дм<sup>3</sup>. Например, в стоках предприятий электрохимического никелирования его концентрация может находиться в диапазоне 5–100 г/дм<sup>3</sup> [7].

Содержание никеля в водных объектах нормируется ПДК: для рыбохозяйственного назначения – 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения – 0,02 мг/дм<sup>3</sup>, для централизованных систем питьевого водоснабжения – 0,1 мг/дм<sup>3</sup> [8–10].

Никель относится к числу микроэлементов, необходимых для нормального развития живых организмов: он участвует в структурной организации и функционировании клеточных компонентов, в ферментативных реакциях и гормональной регуляции, в обмене жиров и обеспечении клеток кислородом [11]. Несмотря на важную биологическую роль избыток никеля в воздухе, воде или почве может оказывать негативный эффект на живые организмы в зоне воздействия: подавление фотосинтеза и транспирации у растений, нарушение синтеза белков, ДНК и РНК, эмбриотоксичность и т.д. у животных и человека. Считается, что свободные ионы никеля примерно в два раза более токсичны, чем его комплексные соединения с органическими и неорганическими лигандами [12].

Марганец относится к числу наиболее распространенных металлов в земной коре (~0,03 % масс.), который представлен следующими основными природными минералами: пиролюзитом  $MnO_2 \times nH_2O$ , манганитом MnO(OH) и псиломеланом  $mMnO \times MnO_2 \times nH2O$ .

Естественными источниками поступления марганца в водную среду являются процессы растворения железомарганцевых руд, различных минералов, останков животных и растительных организмов, особенно сине-зеленых и диатомовых водорослей. Антропогенное загрязнение водных объектов

соединениями марганца обусловлено их выносом со сточными водами горнодобывающих, металлургических и химических предприятий [13].

Типичной формой нахождения марганца в водах является Mn<sup>4+</sup> в виде труднорастворимого диоксида марганца MnO<sub>2</sub> (взвеси). Соединения с более высокой степенью окисления в водной среде неустойчивы и встречаются редко. Растворенные формы металла в поверхностных и подземных водах представлены соединениями Mn<sup>2+</sup> – гидратированными катионами, а также комплексами с органическими и неорганическими лигандами. В окрашенных поверхностных водах преобладают комплексы с гумусовыми веществами. Хотя по сравнению с другими металлами прочность комплексов марганца с гуминовыми кислотами и фульвокислотами невелика, они замедляют окисление двухвалентного марганца и способствуют поддержанию его в растворенном состоянии. Кроме того, фульвокислоты способны восстанавливать четырехвалентный марганец до двухвалентного, а в их присутствии облегчается растворение природных минералов, в частности, пиролюзита. В природных водах, где содержание органического вещества незначительно, растворенный марганец может существовать в заметных количествах лишь при недостатке кислорода и пониженном рН. В сточных водах промышленных предприятий марганец может находиться как в виде нерастворимых гидроокисей, так и в виде сернокислых, хлористых и азотнокислых солей, а также в виде перманганата калия.

Концентрация марганца в речных водах подвержена сезонным колебаниям в пределах от 1 до 160 мкг/дм<sup>3</sup>. Данные колебания связаны с присутствием фотосинтезирующих микроорганизмов, связью озер и рек с водохранилищами, разложением биомассы, аэробными условиями. В морских водах содержится ~2 мкг/дм<sup>3</sup> металла. В подземных водах за счет контакта с марганецсодержащими горными породами концентрация марганца может изменяться в пределах от сотен до тысяч мкг/дм<sup>3</sup>. В сточных водах промышленных предприятий содержание металла может измеряться десятками и сотнями мг/дм<sup>3</sup> [14].

Содержание марганца в водных объектах нормируется ПДК: для рыбохозяйственного назначения – 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, для хозяйственно-питьевого и

культурно-бытового назначения, а также для централизованных систем питьевого водоснабжения – 0,1 мг/дм<sup>3</sup> [8–10].

Марганец является важнейшим микроэлементом и одним из десяти «металлов жизни»: участвует в процессах выделения кислорода при фотосинтезе, транспирации и плодоношения, входит в состав множества ферментов, участвует в синтезе и обмене нейромедиаторов, обеспечивает стабильность структуры клеточных мембран; нормальное функционирование и развитие мышечной и соединительной тканей, участвует в процессах регуляции обмена веществ [15]. Поступление избыточных количеств марганца из окружающей среды может оказывать негативный эффект на живые организмы: ухудшение углеводного, белкового, фосфатного обменов веществ у растений, угнетение нервной системы (в наибольшей степени – головной мозг), изменение структуры костной ткани у животных и человека. Известно, что даже после прекращения контакта с марганцем, патологические явления в организме могут нарастать [16, 17].

Учитывая приведенные выше негативные последствия от поступления избыточных количеств никеля и марганца в живые организмы, необходимо в особенности осуществлять жесткий контроль за их содержанием в сточных водах и принимать все меры для предотвращения их поступления в природные водоемы, включая очистку стоков и создание замкнутых водооборотных систем.

Очистку сточных вод, как правило, производят в несколько стадий в зависимости от их химического состава и физических свойств. На первой стадии применяют механические методы (процеживание, осветление, фильтрование, центрифугирование), позволяющие отделить от жидкой фазы грубодисперсные механические примеси. На следующих стадиях задействуют химические, физикохимические, биологические методы очистки воды или их комбинации. Химические способы (нейтрализация, окисление, восстановление) основаны на применении определенных реагентов, позволяющих снизить кислотность или щелочность обрабатываемой воды, перевести различные примеси в нерастворимые формы. В группу физико-химических методов входит 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. Биологические методы (с применением аэротенков, метантенков, биофильтров) основаны на использовании микроорганизмов, специфически воздействующих на органические и неорганические загрязнители, однако их широкое применение на промышленных стоках ограничено из-за необходимости поддержания относительного постоянного состава, температуры и рН воды. Обязательная конечная стадия очистки – обеззараживание стоков перед их сбросом, проводимое дезинфицирующими веществами (хлорсодержащими, озоном) или УФ-излучением [18–21].

Наибольший интерес среди представленных способов очистки сточных вод, загрязненных никелем и марганцем, представляет сорбция веществомпоглотителем, в роли которого могут выступать углеродистые и минеральные сорбенты, синтетические ионообменные смолы и волокна.

#### 1.2 Сорбционное извлечение никеля

Практика использования углеродсодержащих материалов для извлечения никеля из жидкой фазы не получила промышленного применения из-за крайне низкой сорбционной ёмкости подобных сорбентов по ионам никеля. В частности, проводились испытания по использованию антрацита, углей, кокса, полукокса как природного происхождения, так и полученных при термической обработке фитосорбентов: древесных опилок, коры, лигнина. Сорбционная емкость данных материалов варьируется в диапазоне 0,02–1,12 мг/г [22–25].

Увеличения сорбционной емкости углеродных сорбентов можно добиться путем их модифицирования органическими водонерастворимыми реагентами, избирательно взаимодействующими с никелем, например, диметилглиоксимом или ацетгидразином. Модифицирование первым проводят из 10 % раствора едкого натра 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 примерно до 4 мг/г, в щелочной – до 8 мг/г [7, 26–28].

Известны способы извлечения никеля алюмосиликатными сорбентами на основе природных минералов и отходов горнодобывающих, обогатительных фабрик. Сорбционная емкость подобных сорбентов изменяется в широких пределах в зависимости от минерального состава. Так природные цеолиты клиноптилолитового типа характеризуются емкостью по ионам никеля до 5 мг/г, алюмосиликатные глины, состоящие из монтмориллонита, – до 30 мг/г в нейтральной среде, материалы на основе глауконита ~8 мг/г, опоки ~3 мг/г [29–34].

Перспективным направлением представляется очистка никельсодержащих растворов модифицированными алюмосиликатными сорбентами, позволяющими производить извлечение ионов металла в широком диапазоне pH без изменения солевого состава жидкой фазы [35–37].

Так, к примеру, после модификации природного цеолита раствором гексаметилдисилазана в толуоле его сорбционная емкость по ионам никеля возрастает до 94 мг/г [38]. Однако существенный недостаток способа – дефицит подобного вещества-модификатора, что делает производство сорбента в промышленных масштабах невозможным. Более доступный модификатор – хитозан. Модифицированный им сорбент на основе клиноптилолита обладает емкостью ДО 250 мг/г [39]. Существуют примеры использования поливинилмидазола и поливинилпиридина для модификации природных алюмосиликатных минералов. Установлено, что емкость обработанных данными веществами сорбентов по ионам никеля в три раза выше, чем у исходных материалов, однако по сравнению с предыдущими примерами невысока: всего 15 - 17мг/г [40]. Встречаются 0 некоторой эффективности данные модифицирования природных цеолитов фосфорной кислотой: сорбционная емкость полученных материалов в два раза выше, чем исходных [41].

В ряде работ было экспериментально показано, что при переводе природных сорбентов из Mg<sup>2+</sup>– и Ca<sup>2+</sup>–форм в Na<sup>+</sup>–форму их сорбционная емкость и глубина извлечения ими ионов никеля из растворов существенно

увеличиваются [42-44]. Это связано с тем, что замещение противоионов натрия на ионы никеля протекает с меньшими энергетическими затратами, по сравнению с замещением противоионов кальция и магния. Для перевода в Na<sup>+</sup>-форму минеральные сорбенты подвергают кислотной и щелочной обработкам, а затем выдерживают в растворе натрия хлористого. Предельная сорбционная емкость модифицированных подобным образом сорбентов на основе монтмориллонита и мг/г. достигает 50 Возможна И дальнейшая глауконита модификация минеральных сорбентов в Na<sup>+</sup>-форме, например, интеркаляционным внедрением в него алюмината натрия, способствующего росту предельной адсорбции никеля до 180 мг/г [45].

B горнодобывающих качестве примера использования отходов И обогатительных фабрик, используемых для извлечения никеля из сточных вол, можно привести материал на основе хвостов обогащения медно-никелевых руд, состоящих на 60 % из серпентина, который подвергают обжигу при температуре 650-700 °C и модифицированию спиртовым раствором диметилглиоксима методом нековалентной иммобилизации. Модифицирование позволяет увеличить сорбционную емкость материала, например, в нейтральной области рН – практически в 4 раза. Наилучшим образом сорбент проявляет свои свойства в нейтральной и щелочной областях рН. Сорбционная емкость по ионам никеля ~190 мг/г. Степень извлечения – до 80 % в течение первых 5 минут [46].

Известно, что большинство тяжелых металлов, в т.ч. и никель, образует прочные, водонерастворимые соединения с ионами серы (сульфиды) и устойчивые комплексы с серосодержащими лигандами, поэтому для увеличения сорбционной емкости природных цеолитов целесообразным является введение в их состав атомов серы. Для получения сорбентов на основе модифицированного серой цеолита используется подход, основанный на растворении серы в системе гидразингидрат – моноэтаноламин, введении в полученный раствор цеолита, исходя массового соотношения К cepe 5:1, обработке ИЗ его смеси трихлорпропаном, фильтровании, промывке и сушке целевого продукта. В результате на поверхности цеолита формируются макро- и мезопоры сетки из

серосодержащего полимера. Сорбционная емкость полученного сорбента по ионам никеля достигает 500 мг/г [47, 48].

Близким по смыслу способом, но без использования алюмосиликатных сорбентов в качестве базы для нанесения серосодержащего полимера, является получение гранулированных сорбентов, образующихся в результате взаимодействия элементной серы и гидроксида натрия в водном растворе с гидразингидратом, с последующей поликонденсацией в присутствии хлорлигнина и хлорорганических отходов производства эпихлоргидрина. Ёмкость подобного сорбента по отношению к никелю и прочим тяжелым цветным металлам составляет от 330 до 450 мг/г. Важное достоинство способа – использование отхода лесохимической промышленности – лигнина, имеющегося в избытке [49].

Известен способ очистки сточных и ливневых вод от ионов никеля и марганца при помощи водной суспензии смеси алкилкарбоксисилоксанов. Указанную смесь получают в результате взаимодействия высокодисперсных силикатов с органическим модификатором в присутствии катализатора. Образующаяся нерастворимая коллоидная структура (золь) содержит в своем составе карбоксильные группы и обладает развитой поверхностью за счет малого радиуса частиц реагента [50].

В качестве адсорбента 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 °C. Синтезированный оксид железа можно получить осаждением из раствора сульфата железа (II) и хлорида железа (III) при помощи гидроксида аммония при 100 °C с последующей сушкой осадка. Максимальная сорбционная емкость магнитных оксидов железа по ионам никеля достигает 250 мг/г [51].

Существуют сорбенты широкого спектра действия, совмещающие в себе свойства углеродных и минеральных материалов, однако они без дополнительной модификации обладают сравнительно невысокой емкостью. Так углеродноминеральный сорбент, состоящий из цеолита, активного угля, бентонитовой

глины и термореактивного синтетического органического материала (например, фенолформальдегидной смолы, резола, аминопласта, мономера Дифа, фурфуролацетонового мономера) после термообработки при 750 °C в потоке диоксида углерода обладает емкостью по никелю ~35 мг/г [52]. Сорбент, полученный термообработкой сапропеля при 350 °C, имеет емкость 50 мг/г [53].

Наибольшее распространение для извлечения никеля получили синтетические ионообменные смолы различных классов, обладающие важным преимуществом по сравнению с большинством минеральных сорбентов: возможностью многократной регенерации и повторного использования.

Долгое время в отечественной практике для извлечения ионов никеля из сточных вод и технологических растворов использовались макропористые слабокислотные катиониты с полиакриловой матрицей, содержащей карбоксильные функциональные группы, например, СГ-1, КБ-4П, КМ-2П. Однако данные сорбенты не обладают селективностью к ионам цветных металлов, и поэтому примеры их использования в настоящее время встречаются редко.

В процессах глубокого извлечения ионов никеля из жидких сред хорошо зарекомендовали себя макропористые хелатные ионообменные смолы с функциональными группами иминодиуксусной кислоты на базе матрицы из сшитого полистирола, такие как Lewatit TP 207, Purolite S930, Amberlite IRC748, Chelex 100 и АНКБ-35, различающиеся размерами и однородностью зерен. Установлено, что наибольшую емкость данные иониты демонстрируют в области рН от 4 до 5 и при температуре ~40 °С. В литературе для смолы Lewatit TP 207 в зависимости от условий проведения сорбционных исследований встречаются значения обменной емкости по ионам никеля от 78 до 157 мг/г. Предельная емкость Purolite S930 достигает 150 мг/г, Chelex 100 – 126 мг/г, АНКБ-35 – 116 мг/г [54–56]. При этом считается, что чем больше в катионите иминодиацетатных функциональных групп, тем выше его емкость в кислом диапазоне рН. АНКБ-35 обладает наименьшей емкостью по ионам никеля среди представленных смол, поскольку содержит небольшие количества глициновых и аминовых групп. Десорбция насыщенной смолы с функциональными группами иминодиуксусной

кислоты, на примере Lewatit TP 207, позволяет получить элюат с содержанием никеля до 13 г/дм<sup>3</sup>.

В некоторых работах утверждается, что катиониты подобные Lewatit TP 207 наилучшим образом проявляют себя в области pH от 4,5 до 5,5, но в нейтральной и слабощелочной средах (pH от 7 до 9) целесообразней использовать макропористые слабокислотные иониты с функциональными группами карбоновых кислот на основе сшитого полиакрилата, например, Lewatit CNP 80. Емкость смолы по никелю в указанном диапазоне pH достигает 135 мг/г [57].

Сильнокислотные макропористые катиониты в процессах извлечения никеля применяются значительно реже, чем слабокислотные. Это связано с низкой селективностью к ионам цветных металлов и снижением обменной емкости в условиях повышенной общей минерализации жидкой фазы. В растворах же с малых солесодержанием и pH близким к нейтральному они вполне могут использоваться для извлечения никеля. Примером подобного сорбента является катионит с функциональными группами сульфокислоты на базе матрицы из сшитого полистирола Lewatit SP 112. Его максимальная емкость по ионам никеля составляет 171 мг/г [58].

Слабоосновные иониты также иногда используются для извлечения никеля. К данному классу смол относится Dowex M4195 с хелатными группами биспиколиламина, привитыми на матрицу из сшитого полистирола. Обменная емкость по ионам никеля сравнительно невысокая (~59 мг/г), однако данный сорбент способен извлекать их в области с экстремально низким pH (~1) [59]. Аналогом Dowex M4195 является Lewatit TP 220 [60].

Другим примером слабоосновных ионитов является Purolite S950 с хелатными группами аминофосфоновой кислоты на основе сшитого полистирола. Интерес представляет возможность использования данной смолы для раздельного получения чистых никель- и медьсодержащих элюатов. Для этого после насыщения смолы ее выводят на двухстадийную регенерацию. На первой стадии через сорбент пропускают раствор глицина и на выходе получают комплекс с медью, пригодный для производства пищевых добавок в животных кормах. На второй стадии через него пропускают раствор гидроксида калия и десорбируют никель. Степень разделения ионов никеля и меди достигает 100 % [61].

Исходя из изложенного выше следует, что чаще всего в процессах сорбционного извлечения никеля из растворов используют макропористые ионообменные смолы. Иониты гелевого типа применяют реже, поскольку, несмотря на более высокую емкость, они характеризуются низкой скоростью обмена ионами по сравнению с макропористыми. Среди смол гелевого типа можно привести В качестве примера сильнокислотный катионит функциональными сульфогруппами на базе сшитого полистирола Amberlite IR120, максимальная емкость которого по ионам никеля составляет 161 мг/г [62]. Его аналогом является смола Dowex HCR-S с обменной емкостью 156 мг/г [63]. Оптимальный диапазон рН для применения данных ионитов: от 4 до 6.

В литературе встречается информация о сорбционных свойствах некоторых ионообменных смол, синтезированных в лабораторных условиях, и еще не получивших промышленного применения. Для примера: емкость сорбента на основе производных ароматических глицидиловых соединений И поливинилпиридина по ионам никеля – до 60 мг/г; на основе гидролизованного полиакрилонитрила и эпихлоргидрина – до 55 мг/г; на основе гранул поливинилхлорида, модифицированных аминами с последующей обработкой фосфорной кислотой в присутствии формальдегида (сшивающего агента), - 132 мг/г; на основе салициловой кислоты, конденсированной с пирокатехином в присутствии формальдегида, – 96 мг/г; на основе сшитого поливинилпиридина с привитыми группами дифенилтиокарбазона – 35 мг/г; на основе стирольнофурфурольного полимера с фосфорнокислыми группами – 106 мг/г [64–70]. В случае с последним ионитом особый интерес представляет его высокая селективность по никелю даже в присутствии меди и кобальта в растворах.

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 значительно больших скоростях потока очищаемой жидкости; низкое гидравлическое сопротивление; более интенсивная кинетика сорбции из-за малого диаметра элементарного волокна; высокая механическая стабильность; разнообразие форм (жгут, ткань, пряжа, нетканые материалы и т.п.) [71]. Среди недостатков, ограничивающих в настоящее время их широкое распространение, можно выделить: более сложный технологический процесс 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 никеля – 137 мг/г, что выше, чем у большинства зернистых ионитов с такими же группами [72, 73]. Другим примером коммерческого волокна является Вион КН-1 с карбоксильными функциональными группами с емкостью по никелю 106 мг/г [74].

Существует опыт использования для извлечения никеля волокнистого комплексита на основе сополимера поликапроамида и полиглицидилакрилата, содержащего гидразидные группы, а также материала на основе полиакрилонитрила с амино- и карбоксильными группами. Обменная емкость первого по ионам никеля – 112 мг/г, второго – 125 мг/г [75, 76].

#### 1.3 Сорбционное извлечение марганца

Рассмотрим основные способы извлечения марганца. Реальная практика очистки сточных вод и технологических растворов от марганца по сравнению с практикой очистки от никеля весьма ограничена в использовании углеродистых материалов и синтетических ионообменников. В отношении первых это объясняется низкой степенью извлечения и малой механической прочностью, а в отношении вторых – высокой стоимостью материала и, соответственно, себестоимостью очистки по сравнению с другими материалами. Марганец, в

отличие от никеля, все же не является ценной примесью, извлечение которой было целесообразно производить селективно на ионообменных смолах.

Тем существует, не менее, например, практика применения активированного КАД-йодного угля для очистки фильтрационно-дренажных вод золоотвалов от марганца. Емкость сорбента по ионам металла составляет 1,3 мг/г [77]. Природный углеродно-минеральный сорбент шунгит, образовавшийся из органических донных отложений (сапропеля), обладает емкостью по марганцу всего 0,6 мг/г [78]. Известны примеры использования костяного угля, полученного при высокотемпературной обработке животных костей и состоящего на 10 % из угля и на 90 % из гидроксиапатита кальция. Благодаря своей высокой пористости на модельных растворах он демонстрирует емкость по марганцу ~27 мг/г, а на реальных кислых растворах в диапазоне pH от 2 до 5 - 6 мг/г. Степень десорбции марганца из костяного угля при использовании соляной или серной кислот в лучшем случае достигает лишь 45 % [79]. В остальном же углеродные материалы перед использованием В процессах извлечения марганца целесообразно модифицировать путем создания каталитической оксидной пленки либо интеркалирования хлоридом кальция [80].

Для извлечения марганца экономически нецелесообразно использовать дорогие марки ионообменных смол со специфическими функциональными группами, а традиционные сильно- и слабокислотные катиониты демонстрируют невысокую емкость по ионам металла: КБ-4 и КБ-4П-2 (слабокислотные гелевые катиониты на основе акрилдивинилбензольной матрицы с карбоксильными группами) – 3,3 и 3 мг/г, соответственно; КУ-1 (сильнокислотный гелевый катионит на основе фенолформальдегидной матрицы с сульфо- и гидроксогруппами) – 2,2 мг/г; КУ-2-8 (сильнокислотный гелевый катионит на основе полистиролдивинилбензольной матрицы с сульфогруппами) – 2,7 мг/г [81, 82].

Опробован способ извлечения марганца при помощи слабоосновного макропористого анионита на основе сополимера стирола с дивинилбензолом AM-26, содержащего в своей структуре функиональные группы бензилдиметиламина и дибензилдиметиламмония. Емкость сорбента при pH от 4 до 6 по ионам марганца составляет 56 мг/г [83].

В ряде западных стран долгое время широко использовался метод удаления марганца с помощью марганцевого катионита. Подобный сорбент получают из любого катионита в натриевой форме путём последовательного пропуска через него раствора хлористого марганца и перманганата калия. В результате на поверхности зерен материала образуется каталитическая пленка оксида марганца [84]. По способу получения пленки и принципу действия марганцевый катионит близок к каталитическим минеральным сорбентам.

В процессах очистки сточных вод от марганца активно применяют неуглеродные сорбенты минерального происхождения в сочетании с предварительной аэрацией или окислительным осаждением. Степень извлечения марганца каждым из них сильно различается, т. к. зависит от состава, внутреннего строения, пористости и размера частиц. Широкое применение природных материалов, даже несмотря на их относительно небольшую сорбционную емкость, обусловлено тем, что они в десятки раз дешевле искусственных адсорбентов.

Опока, состоящая на 98 % из аморфного кремнезема, обладает пористостью до 55 % всего объема частиц. Тонкопористые опоки осадочного происхождения демонстрируют максимальную емкость по марганцу 2 мг/г. При этом их емкость по никелю составляет 4,2 мг/г, что, вероятно, связано с большим ионным потенциалом никеля (2,9) по сравнению с потенциалом марганца (2,5) [85].

Цеолиты, представляющие собой водные алюмосиликаты кальция трехмерной каркасной структуры, содержат пустоты, занятые ионами и молекулами воды, что обуславливает возможность протекания ионного обмена и обратимой дегидратации. Пустоты и каналы в структуре цеолитов могут достигать 50 % от общего объема частиц. Цеолитовые туфы, на 70 % состоящие из клиноптилолита, демонстрируют максимальную статическую емкость по ионам марганца 1,4 мг/г, а динамическую – 1,9 мг/г. Существенное снижение

степени извлечения марганца данными материалами наблюдается после пропускания уже 50 удельных объемов раствора [86].

Представителем слоистых сорбентов является каолинит, в основе кристаллической структуры которого лежат бесконечные листы из тетраэдров кремния и кислорода, связанные через свободные вершины алюминием и гидроксидом. Сорбционные свойства каолинита, водного силиката алюминия, примерно такие же, как и у цеолитов. Для минералов обоих классов установлена зависимость сорбционной емкости от температуры. Так, если емкость каолинита по ионам марганца при температуре 25 °C составляет 1,7 мг/г, то при росте последней до 60 °C увеличивается до 4,1 мг/г [87].

Другим слоистым минералом, применяемым для извлечения марганца, является брусит, состоящий в основном из гидроксида магния. Частицы минерала образуют плотную гексагональную упаковку, в которой каждый слой состоит из двух плоских листов, параллельных плоскости. Октаэдрические пустоты между ними в процессе сорбции заполняются ионами марганца. Природный брусит обладает полной динамической емкостью по марганцу 2,1 мг/г. После термического модифицирования и дегидратации брусита в интервале температур 200–800° С образуется фаза оксида магния с большой удельной поверхностью. При этом сорбционные характеристики модифицированного брусита повышаются в 10–18 раз [88].

Хорошими адсорбционными свойствами обладает доломит – осадочная горная порода, состоящая из карбонатов кальция и магния. Структура доломита может различаться в зависимости от условий его происхождения: существуют массивные, слоистые, плитчатые, кавернозные и рыхлые виды минерала, различающиеся также и по сорбционной емкости. Так, например, максимальная емкость природного доломита с высокоразвитой поверхностью может достигать 8,8 мг/г, а доломита в виде крошки, образующегося в качестве отхода горнодобывающих предприятий, – всего 0,7 мг/г. Известны способы комбинирования доломита с 5 % добавками других термоактивированных

минеральных сорбентов, позволяющие достичь емкости для такого материала 21,3 мг/г [78, 89].

Наибольшее распространение в практике очистки вод от марганца получили каталитические сорбенты, синтезируемые путем модификации минеральной (реже – углеродной) основы пленкой оксидов марганца. В большинстве случаев каталитическую пленку получают при последовательной обработке основы двухвалентного марганца При растворами соли И перманганата калия. фильтровании аэрированной и подщелоченной (при низких значениях рН) воды через некоторое время на поверхности зерен сорбента образуется слой, состоящий ИЗ отрицательно заряженного осадка гидроксида марганца (IV), который адсорбирует положительно заряженные ионы марганца (II). Гидролизуясь, эти ионы реагируют с осадком, образуя хорошо окисляемый оксид марганца по схеме:

$$Mn(OH)_4 + Mn(OH)_2 \rightarrow Mn_2O_3 + 3H_2O$$
(1.1)

$$2\mathrm{Mn}_{2}\mathrm{O}_{3} + \mathrm{O}_{2} + 8\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{Mn}(\mathrm{OH})_{4} \downarrow$$
(1.2)

Таким образом, в результате такого взаимодействия снова образуется гидроксид марганца (IV), который опять участвует в процессе окисления в качестве катализатора [90].

Несмотря на невысокую емкость каталитических сорбентов, их достоинства заключаются в следующем: 1) в простоте обслуживания, поскольку образующиеся нерастворимые соединения марганца достаточно легко удаляются из объема загрузки при обычной промывке водой; 2) в способности каталитической пленки к самостоятельному поддержанию своей активности.

Одним из первых каталитических материалов, который начали использовать для очистки вод от марганца, является «черный песок». Его получают путем обработки обычного песка растворами хлорида марганца и перманганата калия. Окислительная емкость материала по ионам марганца достигает 2 мг/г. Однако эффективность «черного песка» существенно снижается при повышении содержания ионов марганца в воде более 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Из «черного песка» с добавлением вулканической золы производят коммерческий гранулированный материал марки Birm. Признанные недостатки этого материала – высокая истираемость и узкий рабочий диапазон pH: от 7 до 9 [91].

Один из наиболее известных фильтрующих материалов с каталитической пленкой оксидов марганца – Manganese Greensand, производимый на основе природного цеолита – глауконитового песка зеленого цвета. Технология его изготовления заключается в предварительной обработке натриевого глауконита растворами хлорида марганца и перманганата калия. В процессе эксплуатации материала возможны две схемы регенерации каталитической пленки: вывод периодическая – регулярный загрузки на промывку раствором перманганата калия; постоянная – дозирование небольших количеств реагента непосредственно во время очистки воды. Окислительная емкость материала – 0,7 мг/г, а рабочий диапазон рН: от 6,2 до 8,8 [92]. Существует также материал Greensand Plus, единственным отличием которого от Manganese Greensand является термический способ нанесения каталитической пленки на глауконит.

Другие природные цеолиты модифицирут похожими способами. Есть сведения о том, что их максимальная окислительная емкость в отношении ионов марганца может достигать 3,1 мг/г. Высокая механическая прочность природных цеолитов позволяет исключить операцию гранулирования получаемых адсорбентов, что снижает стоимость их производства по сравнению с синтетическими цеолитами в несколько раз [93, 94].

В отечественной практике очистки подземных вод в последнее время получают популярность сорбенты на основе опоки, модифицированной каталитической добавкой. Наиболее характерным представителем является фильтрующий пористый материал ОДМ-2Ф. Максимальная окислительная емкость данного материала – 3 мг/г. Отдельно среди достоинств сорбента выделяют его механическую прочность. Прямыми аналогами ОДМ-2Ф являются сорбенты марок АС и ЭкоФерокс [95].

На основе природного доломита, содержащего карбонаты кальция и магния, изготавливают отечественные каталитические засыпные материалы МЖФ и ДАМФ: первый модифицируют только оксидом марганца, а во второй

дополнительно вводят ионы серебра, меди и фосфатов. Емкость материалов по марганцу достигает 2,1 мг/г [96]. Рабочий диапазон рН достаточно широк по сравнению с другими материалами: от 4,5 до 9. МЖФ и ДАМФ сохраняют свою работоспособность при содержании марганца в воде до 50 мг/дм<sup>3</sup>.

Среди природных материалов, пригодных для извлечения марганца, необходимо выделить марганцевые руды, такие как родохрозит и псиломелан. Они широко распространены и поэтому отличаются низкой стоимостью. В отличие от предыдущих примеров, образование каталитического оксида марганца производят термической обработкой минералов при 400–600 °C [97, 98].

Известны примеры создания каталитических пленок на горелых породах (порцелланите), образующихся на угольных месторождениях вследствие природного выгорания угольных пластов или горения породных отвалов. Подобным материалом является МФО-47 на основе песчанника-горельника. Его окислительная емкость составляет 2,9 мг/г. Существуют также способы получения сорбентов на основе горелых пород с каталитически активным слоем оксидно-гидроксидных соединений марганца. Такие материалы получают путем последовательной обработки породы смесью растворов соли марганца (II) и сульфата натрия, далее щелочью и раствором перманганата калия, а на конечной стадии – раствором сульфита натрия, способствующим восстановлению марганца (VII) и образованию смеси оксидов [99, 100].

Одними из наилучших каталитических характеристик обладает природный минерал, состоящий непосредственно из оксида марганца (IV), – пиролюзит. Он является очень прочным материалом и имеет низкий процент изнашивания. Еще одно достоинство пиролюзита заключается в том, что в процессе его эксплуатации не происходит вымывания каких либо примесей (растворимых солей) из загрузки в очищаемую воду. Каталитический сорбент обладает емкостью по марганцу 14 мг/г и часто используется в сочетании с аэрированием, хлорированием и озонированием. При его эксплуатации, однако, рекомендуется поддерживать pH обрабатываемой воды или раствора в нейтральной области, т.е. при очистке кислых или щелочных сред необходимо осуществлять их

предварительную нейтрализацию. На основе пиролюзита производят коммерческие загрузки Pyrolox, Fillox и AMDX [96, 101].

В качестве альтернативы зернистым каталитическим материалам иногда на «Маргансорб» практике применяют волокнистые: например, на основе базальтовых волокон с нанесенной на них пленкой оксида марганца. Способ получения каталитической пленки несколько отличается от приведенных выше примеров. Волокно сначала обрабатывают раствором сульфата марганца и щелочью, в результате чего образуется гидроксид марганца (II). После аэрации образуются оксиды марганца (II) и (III), которые переводят в форму марганца (IV) посредством перекиси водорода. В целях более эффективного закрепления каталитической пленки проводят двухстадийную термическую обработку. Окислительная емкость материала «Маргансорб» достигает 15 мг/г [102, 103].

Отдельно стоит упомянуть о перспективном материале на основе диоксида титана. Для получения сорбента, пригодного для сорбции марганца, диоксид титана подвергают ультразвуковой обработке в растворе едкого натра или соляной кислоты (более предпочтительно), с последующей промывкой и сушкой. Полученный материал обладает очень высокой механической прочностью и может быть использован для нанесения каталитических пленок [104].

Следует особо отметить широко известный способ сорбционного извлечения ионов марганца при помощи гидроксида железа (III) на любой зернистой загрузке. Главным требованием, обуславливающим возможность его применения, является соотношение ионов железа к ионам марганца в исходной воде или растворе не менее 7:1. Ионы железа могут находиться в очищаемой воде с марганцем изначально, либо специально вводиться в виде солей железа. Для формирования гидроксида железа (III) исходное двухвалентное железо окисляют кислородом (растворенным изначально или подаваемым при аэрации). Образующийся при pН ~6,7 осадок имеет нулевой дзета-потенциал, смещающийся в отрицательную область при повышении рН больше 7. Отрицательно заряженный гидроксид (III) сорбции железа склонен К положительно заряженных ионов железа (II) и марганца (II) [90].

#### 1.4 Выводы

Способы сорбционного извлечения никеля и марганца из сточных вод в настоящее время получили достаточно широкое распространение по сравнению с другими физико-химическими способами. Достоинства метода заключаются в повторного использования фильтрующего материала возможности после регенерации, а также в высокой эффективности извлечения ионов металлов (вплоть до ПДК). Однако у сорбционных способов существуют и недостатки: необходимость предварительной подготовки обрабатываемой воды (ионообменные органические материалы чувствительны к наличию нефтепродуктов, а минеральные сорбенты сохраняют работоспособность в относительно узком диапазоне pH) и малая эффективность при очистке сильнозагрязненных растворов. Кроме этого стоит принимать во внимание тот факт, что операция регенерации сорбента не позволяет достичь исходной сорбционной емкости материала, что обуславливает необходимость в его периодической замене. Если минеральные сорбенты относительно недороги, то синтетические ионообменные смолы, в особенности, обладающие выраженной селективностью к определенному металлу или группе металлов (например, к цветным) имеют высокую цену, которая может существенно влиять на себестоимость процесса очистки воды или раствора.

Применительно к исследуемым металлам наибольший экономический и практический интерес представляет никель. Он наиболее востребован в производстве жаропрочных, конструкционных, инструментальных и нержавеющих сталей, сплавов и суперсплавов с железом, хромом, медью и цинком, катализаторов и аккумуляторов, а также в процессах получения гальванических покрытий. В 2018–2019 гг. наблюдался дефицит металла на мировом рынке, который в перспективе в 2020 г. может увеличиться в 2,5 раза и достичь значения 100 тыс. тонн. В основном это вызвано истощением существующих месторождений никеля и высокой стоимостью его добычи во вновь осваиваемых. Это приводит к тому, что

некоторые крупные экспортеры металла, например, Индонезия, накладывают запрет на его вывоз в целях обеспечения собственных потребностей.

Техногенные шахтные и карьерные, а также естественные подземные воды, содержащие никель, можно рассматривать не только в качестве альтернативных источников хозяйственно-питьевого водоснабжения, но и в качестве источников получения данного дефицитного металла или его соединений. При этом марганец, зачастую встречающийся в указанных видах вод, выступает в роли мешающей примеси, не представляющей особого практического интереса. Для разделения ионов никеля и марганца в процессе очистки шахтных и других подобных вод наилучшим вариантом может быть сорбционное извлечение первого с использованием ионообменной смолы, обладающей селективностью и высокой емкостью по никелю.

Для избирательного извлечения ионов никеля интерес представляет класс ионообменных смол с хелатными группами иминодиуксусной кислоты, среди которых можно выделить наиболее распространённые коммерческие марки: Lewatit TP 207, Amberlite IRC748 и Purolite S930. Они обладают высокой селективностью и достаточно хорошей обменной емкостью по отношению к цветным металлам, а также легко поддаются регенерации.

Для обоснования принципов выделения никеля из шахтных и прочих вод и растворов, содержащих никель и марганец в сопоставимых концентрациях необходимо осуществить следующее:

– изучить основные физико-химические закономерности процесса сорбции ионов никеля и марганца в фазе синтетических ионообменных смол, селективных к цветным металлам в зависимости от внешних параметров системы (концентрации примесей и электролитов, и температуры и pH растворов) для подбора оптимальных условий для извлечения первого;

 определить кинетические параметры сорбции ионов металлов, в том числе значения констант скорости диффузионных процессов и реакций обмена, а также энергий активации, для установления лимитирующей стадии процесса;

выполнить расчеты термодинамических параметров системы для
выявления механизмов процессов ионного обмена: свободных энергий Гиббса,
энтальпий и энтропий;

установить математическую зависимость между показателями сорбции
(Y<sub>i</sub>) ионов никеля и марганца и значениями основных технологических параметров (X<sub>i</sub>) для последующего их анализа и оптимизации;

– разработать технологию очистки никель- и марганецсодержащих вод из шахт Новая и Новоключевская в г. Верхняя Пышма с попутным извлечением никеля, а также дать ей технико-экономическую оценку с учетом получения востребованной воды хозяйственно-питьевого назначения, вовлечения в производственный оборот никеля и сокращения экологического ущерба, наносимого природным водоемам.

#### Глава 2. Объект и методы исследования

#### 2.1 Характеристика объекта исследования

Объект исследования – шахтные воды из отработанного Пышминско-Ключевского рудника, расположенного на одноименном месторождении меднокобальтовых руд вблизи г. Верхняя Пышма Свердловской обл. Эксплуатация месторождения велась с 1854 по 1976 гг. с небольшими перерывами, во время которых рудник находился на мокрой консервации.

Первые сведения о шахтном водоотливе из Пышминско-Ключевского рудника датируются 1938 Г. В ЭТО время эксплуатировались шахты Александровская, Центральная, Ивановская, Староключевская и № 909 на горизонтах 85-92 м. На каждой из них функционировали автономные дренажные узлы с суммарным расходом воды ~550 м<sup>3</sup>/ч. В 1963 г. горные выработки всех шахт были сбиты между собой и водоотлив стал производиться из шахт Новой и Новоключевской. В последние годы перед закрытием рудника горные работы велись только в шахтах Новой и Новоключевской при глубинах стволов 450 и 302 м, соответственно. Водопритоки из них составляли 620-680 м<sup>3</sup>/ч, при этом они наблюдались только до глубины 142 м, а ниже выработки были безводными [105].

Депрессионная воронка, сформировавшаяся в результате шахтного водоотлива, по-видимому, имела эллипсовидную форму с длинной осью северовосточного простирания. На юго-западе она ограничивалась урезом воды в реке Пышме и озере Ключи, а в северо-восточном направлении – распространялась в смежный водосборный бассейн и, по всей вероятности, достигала реки Балтымки. Северо-западная и юго-восточная границы депрессионной воронки замыкались на расстоянии 300–500 м от контура шахтного поля. Таким образом, размеры воронки депрессии оценивались в 5 км по длинной оси и в 2–2,5 по короткой [106]. На рис. 1 и 2 в Приложении 1 приведены геолого-гидрогеологические характеристики водоотлива в шахтах Новой и Новоключевской, а также вид сформировавшейся депрессионной воронки по двум разрезам (А-Б и В-Г). Отработка Пышминско-Ключевского месторождения была прекращена в 1976 г. из-за убыточности, обусловленной низким содержанием меди в руде и огромными затратами на водоотлив. Проект ликвидации рудника предусматривал использование шахтных вод для хозяйственно-питьевого и производственнотехнического водоснабжения, исходя из чего стволы шахт были оборудованы эксплуатационными колоннами, а свободное пространство между ними засыпали щебнем (рис. 3, Приложение 1).

В декабре 1981 г. в связи с недостаточным финансированием водоотлив из шахт был прекращен и к маю 1983 г. уровни подземных вод на площади депрессии вышли на свои естественные отметки, подтопив восточную и западную части г. Верхняя Пышма. В связи с этим к декабрю 1983 г. сначала возобновили водоотлив из шахты Новой, снизив уровень подземных вод в пределах шахтного поля до глубины 61 м, а затем и из ствола шахты Новоключевской. На участках подтопления была разбурена сеть из 11 наблюдательных скважин (рис. 1, Приложение 1), и с 1985 по 1994 гг. проводились режимные наблюдения за подземных вод и производительностью шахтного водоотлива. уровнями Водоотбор в этот период составлял: по шахте Новой – 140–360 м<sup>3</sup>/ч, по шахте Новоключевской – 72–180 м<sup>3</sup>/ч. К декабрю 1985 г. уровень подземных вод в границе шахтного поля был снижен до 154 м, а на участках подтопления уровни снизились на 0,9–2,7 м. В 1986 г. было рекомендовано поддерживать уровень воды в шахтах на глубине 140-160 м. Это должно было обеспечивать возможность использования водоотлива с горизонтов 92-142 м для хозяйственнопитьевых нужд г. Верхняя Пышма.

Важным элементом водохозяйственной обстановки г. Верхняя Пышма является водозабор «Зона Поздняя», расположенный в 750 м северо-западнее шахты Новой. Тремя скважинами водозабора вскрыта горная выработка горизонта 210 м, отделенная от шахтного поля бетонной перемычкой. «Зона Поздняя» с 1981 г. эксплуатируется для хозяйственно-питьевых нужд города со среднечасовым отбором воды ~100 м<sup>3</sup>/ч. Прекращение шахтного отлива в 1981 г. вызвало ухудшение качества отбираемой воды: содержание сухого остатка
выросло до 800–900 мг/дм<sup>3</sup>, сульфатов – до 300–350 мг/дм<sup>3</sup>, марганца – до 0,9–1,2 мг/дм<sup>3</sup>, а общая жесткость увеличилась до 7,5–10° Ж. Резкое ухудшение качества воды с превышением ПДК или фоновых концентраций было зафиксировано с июня 1982 г., когда уровень воды в шахте Новой поднялся выше 80 м, т.е. подземный поток стал направленным от шахты к водозабору. Благодаря возобновлению водоотлива из шахт, качество отбираемой воды на водозаборе в «Зоне Поздняя» нормализовалось к середине 1983 г.

Процесс обогащения подземных вод, поступающих в выработанное пространство шахт, микрокомпонентами (в т.ч. никелем и марганцем) происходит за счет интенсивного окисления рудной минерализации кислородом воздуха в пределах осушенного объема горных пород, составляющего от 4.10<sup>8</sup> до 5.10<sup>8</sup> м<sup>3</sup>, с последующим выносом продуктов распада инфильтрующейся водой. Состав образующейся шахтной воды представлен в табл. 1 Приложения 1.

Как показывает опыт затопления Пышминско-Ключевского рудника в 1981– 1983 гг. полное прекращение шахтного водоотлива приведет к подъему уровней подземных вод в области его влияния на свои естественные отметки и подтоплению г. Верхняя Пышма. Также это неизбежно вызовет катастрофическое ухудшение качества воды на водозаборе «Зона Поздняя», что сделает ее непригодной для использования в хозяйственно-питьевых целях без предварительной очистки. Таким образом, откачивание шахтных вод – это необходимость, от которой зависит безопасность населения г. Верхняя Пышма, а также жилых, производственных и иных объектов.

Как было упомянуто ранее, проект ликвидации рудника предусматривал использование шахтного водоотлива в качестве дополнительного источника хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Верхняя Пышма. Однако данная часть проекта так и не была реализована. Спустя почти 40 лет в связи с признаками дефицита воды в городе данный вопрос вновь обрел актуальность, но в несколько измененной форме. Поскольку шахтная вода характеризуется высоким содержанием никеля, то возник интерес к попутному получению из нее никельсодержащего сырья, пригодного для получения товарной продукции.

## 2.2 Методика исследований и техническое оснащение

Для исследования очистки шахтных вод от ионов никеля и марганца, а также для оценки возможности селективного извлечения первых, был выбран сорбционный метод с использованием ионообменных смол с хелатными группами иминодиуксусной кислоты. Типичными и наиболее распространенными современными марками подобных смол являются: Lewatit TP 207, Lewatit TP 208 («Lanxess», Германия); Amberlite IRC748 («Rohm and Haas», CША); Purolite S930 («Purolite», Великобритания); Chelex 100 («Bio-Rad Laboratories», США). Матрица указанных смол представляет собой сшитый полистирол, а функциональные группы – остатки иминодиуксусной кислоты, которые действуют как хелаты при связывании поливалентных металлов.

Ионообменные смолы на основе сшитого полистирола являются одними из самых распространенных. Сшитый полистирол получают путем сополимеризации стирола с *n*-дивинилбензолом по схеме (2.1). Молекулы *n*-дивинилбензола внедряются сразу в две полимерные цепи, вследствие чего между ними возникают поперечные сшивки, придающие полимеру трехмерную структуру [107].



Образующийся сополимер до известного момента находится в реакционной смеси в виде золя, а затем, при достижении точки гелеобразования (желатинизации) переходит в нерастворимую форму. По мере дальнейшего протекания реакции фракция геля возрастает за счет фракции золя [108].

Иониты с хелатными иминодиуксусными группами являются по типу макропористыми (рис. 2.1 *а*). В отличие от гелевых смол их скелет пронизан не

только микропорами, но и мезо-, и макропорами. Макропористость обеспечивается за счет проведения сополимеризации стирола и *n*-дивинилбензола одним из следующих способов: 1) в присутствии добавок, разлагающихся при нагревании с выделением газообразных веществ; 2) в присутсвии вещества, которое легко вымывается из сшитого полимера; 3) в присутствии высокомолекулярных порообразователей (например, полистирола); 4) в присутствии низкомолекулярных порообразователей – неполимеризующихся разбавителей сольватирующего (например, толуол) и несольватирующего (например, гептан, изооктан) типов. [109–111]. Гелевая фаза (твердый скелет) макропористых смол сильно уплотнена, т. к. при их синтезе вводят достаточно много сшивающего агента (от 18 до 36 % дивинилбензола). Поэтому даже в набухшем состоянии ячейки гелевой фазы весьма мелки и смола слабо набухает в жидкой среде [107].



Рис. 2.1 – Строение макропористого скелета (*a*) и полимерной цепи (*б*) ионообменной смолы с хелатными иминодиуксусными группами (ИДГ)

Представленные иониты с хелатными иминодиуксусными группами являются в большей степени монофункциональными смолами. Модифицирование матрицы подобных смол осуществляется с использованием производных иминодиуксусной кислоты. Так, по аналогии с АНКБ-50 (ныне невыпускаемой), синтез монофункциональных смол можно проводить хлорметилированием сополимера стирола с дивинилбензолом и последующей обработкой диметиловым эфиром иминодиуксусной кислоты. Реакция омыления эфирных групп осуществляется раствором едкого натра при комнатной температуре [111]. Примерное строение полимерной цепи ионита, модифицированного группами иминодиуксусной кислоты, представлено на рис. 2.1 *б*.

Известно, что хелатообразующие ионообменники с иминодиуксусными координационными группами являются соединениями, которые могут образовывать селективные ковалентоподобные связи между центральным атомом функциональной группы (азотом) и ионом металла в растворе. Атом азота обладает неподеленной парой электронов с высокой подвижностью на гибридной  $sp^3$ -орбитали. При наличии подходящего «партнера» (например, атома переходного металла) азот может образовывать еще одну связь по донорноакцепторному механизму. Таким образом, связывание ионов переходных металлов при их извлечении происходит не только посредством концевых карбоксильных групп, но и центральным атомом азота в составе функциональной группы по схеме (2.2) [112].



Образование хелатных комплексов тесно связано со значением pH жидкой фазы. При сорбции металлов эффективность их извлечения увеличивается по мере роста pH, поскольку при этом происходит уменьшение концентрации конкурирующих ионов водорода. Селективность извлечения ионов какого-либо переходного металла также зависит от значения данного показателя, что обусловлено стабильностью формируемого лиганда [113, 114].

На рис. 2.2 представлена последовательность депротонирования иминодиуксусных групп с указанием значений pH, при которых протекают данные процессы [115]. Очевидно, что при pH менее 2,2 обе карбоксильные группы и атом азота находятся в протонированном состоянии, и поэтому иониты

с хелатными иминодиуксусными группами в данных условиях ведут себя как слабоосновные анионообменники. При pH более 12,3 карбоксильные группы и атом азота полностью депротонированы и в таких условиях данные иониты являются, по сути, слабокислотными катионитами. В диапазоне pH от 2,2 до 12,3 иониты проявляют амфотерность с более выраженными слабоосновными или слабокислотными свойствами на границах указанного диапазона.

$$\begin{array}{c} \mathsf{RCH}_2\mathsf{HN}^{\mathsf{T}} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{COOH}}{\underset{\mathsf{pH=2,21}}{\mathsf{H}}} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{COOH}}{\underset{\mathsf{pH=3,99}}{\mathsf{CH}}} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{COOH}}{\underset{\mathsf{pH=7,41}}{\mathsf{CH}}} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{COO-}}{\underset{\mathsf{pH=7,41}}{\mathsf{CH}}} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{COO-}}{\underset{\mathsf{pH=12,3}}{\mathsf{CH}}} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{COO-}}{\underset{\mathsf{pH=2,3}}{\mathsf{CH}}} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{COO-}}{\underset{\mathsf{pH=2,3}}{\mathsf{CH}}} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{COO-}}{\underset{\mathsf{pH=2,3}}{\mathsf{CH}}} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{COO-}}{\underset{\mathsf{pH=2,3}}{\mathsf{CH}}} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{COO-}}{\underset{\mathsf{pH=2,3}}{\mathsf{CH}}}} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{COO-}}{\underset{\mathsf{pH=2,3}}{\mathsf{CH}}} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{COO-}}{\underset{\mathsf{pH=2,3}}{\mathsf{CH}}} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{COO-}}{\underset{\mathsf{pH=2,3}}{\mathsf{CH}}} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{COO-}}{} & \overset{\mathsf{CH}_2\mathsf{C$$

Рис. 2.2 – Последовательность депротонирования функциональных иминодиуксусных групп

В результате сравнения коммерческих марок ионообменных смол с хелатными группами иминодиуксусной кислоты между собой было установлено, что, несмотря на наличие одинаковых функциональных групп, их сорбционные Это быть характеристики различаются. может связано с некоторыми особенностями их синтеза, которые обуславливают вариативности структуры плотности функциональных матрицы, степени сшивки, групп, доли иминодиуксусных групп, а также размера частиц. При этом было отмечено, что наилучшие показатели по нагрузочной способности по ионам никеля и кинетике их сорбции демонстрирует ионообменная смола Lewatit TP 207 [116, 117]. Исходя из этого, именно данный ионит был выбран в качестве наиболее перспективного сорбента для извлечения никеля из шахтных вод.

Подготовка ионита Lewatit TP 207 к исследованиям была осуществлена в соответствии с ГОСТ 10896-78 «Иониты. Подготовка к испытанию» [118]. Перевод смолы в H<sup>+</sup>-форму был произведен при помощи 10 % раствора соляной кислоты. Полноту отмывки от кислоты контролировали по качественной реакции хлорид-ионов с нитратом серебра: при отсутствии первых отмывочная вода оставалась прозрачной после введения реагента. После завершения «мокрой» подготовки ионообменную смолу высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния в течение двух суток.

При изучении закономерностей сорбции ионов никеля (II) и марганца (II) ионитом Lewatit TP 207 в качестве объекта исследования использовали не только реальную шахтную воду, но и модельные растворы. Состав исследованных растворов приведен ниже:

- модельные однокомпонентные, содержащие 170 мг/дм<sup>3</sup> Ni<sup>2+</sup>;

– модельные однокомпонентные, содержащие 190–230 мг/дм<sup>3</sup> Mn<sup>2+</sup>;

 модельные двухкомпонентные, содержащие 170–180 мг/дм<sup>3</sup> Ni<sup>2+</sup> и 230– 260 мг/дм<sup>3</sup> Mn<sup>2+</sup>;

– модельные трехкомпонентные, содержащие 210 мг/дм<sup>3</sup> Ni<sup>2+</sup>, 180–190 мг/дм<sup>3</sup> Mn<sup>2+</sup> и 190–200 мг/дм<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup>;

вода из шахты Новоключевской, следующего состава, мг/дм<sup>3</sup>: 0,54–0,95
Mn; 0,84–1,7 Ni; 0,06–0,72 Cu; 0,05–0,25 Zn; 0,05–1,68 Fe; 119–150 Ca; 34-72 Mg;
25–46 Na; 9–11 Si; 100–200 SO<sub>4</sub>; 65–75 Cl; 750–850 солесодержание; – общей жесткостью 9,5–11,9 °Ж, а pH 6,8–8,5.

Модельные системы были приготовлены путем растворения сульфатов никеля, марганца и меди в дистиллированной воде. Состав растворов обусловлен наличием исследуемых компонентов в реальной шахтной воде, а их высокие концентрации связаны с необходимостью получения информации о закономерностях процесса сорбции, определяемых по результатам химического анализа исходных и конечных растворов, с учетом минимизации возможных ошибок и устранения внешнедиффузионных ограничений.

Количественный анализ содержания компонентов в составе модельных растворов и шахтной воды до и после сорбционного извлечения никеля и марганца осуществляли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu AA-7000, внесенном в Государственный реестр средств измерений. Принцип действия анализатора основан на распылении испытуемой пробы и атомизации в высокотемпературном пламени с последующим измерением уровня оптического поглощения спектральных линий, характерных для атомов определяемых элементов [119]. Анализатор работает в спектральном диапазоне от 185 до 900 нм; предел допускаемых значений абсолютной погрешности установки длины волны составляет  $\pm 0,3$  нм, а относительное среднее квадратичное отклонение выходного сигнала – до 2,5 %. Управление спектрофотометром, а также обработка и вывод результатов анализа осуществляется в среде программного обеспечения WizAArd.

Определение обменной емкости смолы Lewatit TP 207 по отношению к извлекаемым ионам проводили в статических условиях методом переменных навесок. Данный метод заключается в погружении образцов ионита различной массы в раствор с фиксированными объемом и концентрацией компонентов. В рамках исследования были выбраны следующие отношения жидкой фазы к твердой (Ж:Т): 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000. Для создания указанных соотношений в конические колбы с 50 см<sup>3</sup> модельного раствора загружали навески ионита массой 1, 0,5, 0,25, 0,1, 0,05, 0,025 и 0,01 г, соответственно. Отбор навесок осуществляли при помощи аналитических весов ГосМетр ВЛ-210 с дискретностью 0,0001 г и пределом допускаемой погрешности ±0,0005 г, а измерение объема растворов – посредством калиброванного мерного цилиндра с пределом погрешности ±1 см<sup>3</sup>. Для контроля условий проведения экспериментов фиксировали значения температуры и водородного показателя (pH) в растворах при помощи рН метра Мультитест ИПЛ-301 с датчиком температуры, измерительным электродом ЭСЛ-63-07 и электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ.1. Перемешивание ионита в фазе раствора со скоростью 200 об/мин обеспечивали лабораторным шейкером ПЭ-6410М. По достижению равновесия в исследуемых системах через одни сутки жидкую фазу отделяли от твердой декантацией.

На основании установленных содержаний примесей в растворах до (C<sub>0</sub>, ммоль/дм<sup>3</sup>) и после (C<sub>P</sub>, ммоль/дм<sup>3</sup>) экспериментов по формуле (2.3) ниже производили расчеты степени извлечения (β, %) – относительной величины, показывающей долю абсолютного количества элемента в фазе сорбента:

$$\beta = \frac{C_0 - C_P}{C_0} \cdot 100 \tag{2.3}$$

Значения статической обменной емкости (СОЕ или Q<sub>P</sub>), характеризующей количество поглощенного вещества на единицу массы или объема сорбента к моменту достижения равновесия, при переменных массах навесок ионита в

воздушно-сухой форме (m<sub>и</sub>, г) или его объемах в набухшем состоянии (V<sub>и</sub>, дм<sup>3</sup>) и фиксированном объеме раствора (V<sub>ж</sub> = 50 дм<sup>3</sup>) рассчитывали в ммоль/г или ммоль/дм<sup>3</sup> по формулам (2.4) или (2.5), соответственно. При этом предварительно было установлено, что если насыпная плотность ионита Lewatit TP 207 в воздушно-сухом состоянии ( $\rho_{\text{и-C}}$ ) составляет 750 г/дм<sup>3</sup>, то в набухшем ( $\rho_{\text{и-H}}$ ) – 900 г/дм<sup>3</sup>; соответственно объем смолы при набухании увеличивается в 1,2 раза.

$$Q_{\rm P} = \frac{C_0 - C_{\rm P}}{m_{\rm M}} \cdot V_{\rm K} \tag{2.4}$$

$$Q_{P} = \frac{C_{0} - C_{P}}{V_{H}} \cdot V_{\mathcal{K}} = \frac{C_{0} - C_{P}}{m_{H}} \cdot V_{\mathcal{K}} \cdot \rho_{H-H}$$
(2.5)

На основании аналитически установленных равновесных концентраций извлекаемого компонента (Ср) и рассчитанных значений статической обменной емкости ионита (СОЕ или Q<sub>P</sub>) рассчитывали безразмерные коэффициенты распределения (К<sub>РАС</sub>), характеризующие соотношение между равновесными концентрациями сорбата в сорбенте и растворе (2.6). При рассмотрении двух- и трехкомпонентных модельных систем по отношениям коэффициентов определяли безразмерные коэффициенты разделения распределения  $(\mathbf{D}_{\mathbf{P}})$ , характеризующие меру специфичности (сродства) сорбента к компоненту «і» относительно компонента «j» (2.7).

$$K_{PAC} = \frac{Q_P}{C_P}$$
(2.6)

$$D_{P}^{i/j} = \frac{K_{PAC}^{i}}{K_{PAC}^{j}}$$
(2.7)

По полученным значениям С<sub>Р</sub> и Q<sub>Р</sub> также осуществляли построение изотерм сорбции, которые соотносили с моделями Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха.

Уравнение Генри справедливо для области низких равновесных концентраций сорбтива и при условии однородности поверхности сорбента. С ростом концентрации на изотермах сорбции появляются отклонения, связанные с усилением влияния на состояние системы взаимодействия «сорбент – сорбат». Определенный вклад также вносят неоднородности поверхности сорбента

Уравнение Генри представлено в виде линейной зависимости (2.8), где К<sub>Г</sub> – безразмерная эмпирическая константа, равная в области применимости модели Генри коэффициенту распределения (К<sub>РАС</sub>).

$$Q_{\rm P} = K_{\Gamma} \cdot C_{\rm P} \tag{2.8}$$

Уравнение Ленгмюра (модели сорбции на гомогенной поверхности, на которой формируется ограниченный по емкости монослой) в оригинальном виде представлено формулой (2.9), где  $Q_S$  – предельная емкость ионита при заполнении мономолекулярного слоя извлекаемыми из раствора ионами (ммоль/дм<sup>3</sup>), а  $K_{ADS}$  – безразмерная константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию взаимодействия сорбата с сорбентом. Для определения данных величин, т.н. констант Ленгмюра, уравнение (2.9) было приведено в уравнение вида (2.10), которое можно решить графически по зависимости «1/Q<sub>P</sub> – 1/C<sub>P</sub>».

$$Q_{\rm P} = Q_{\rm S} \cdot \frac{K_{\rm ADS} \cdot C_{\rm P}}{1 + K_{\rm ADS} \cdot C_{\rm P}}$$
(2.9)

$$\frac{1}{Q_{\rm P}} = \frac{1}{K_{\rm ADS} \cdot Q_{\rm S}} \cdot \frac{1}{C_{\rm P}} + \frac{1}{Q_{\rm S}}$$
(2.10)

Уравнение Фрейндлиха (модели сорбции на гетерогенной поверхности, не ограниченной формированием монослоя) в оригинальном виде представлено формулой (2.11), где  $K_S$  – константа величины сорбции при равновесной концентрации сорбата, а n – степень приближения изотермы к линейному виду. Для определения данных величин, т.н. констант Фрейндлиха, уравнение (2.11) было логарифмически преобразовано в уравнение вида (2.12), которое можно решить графически по зависимости «lg(Q<sub>P</sub>) – lg(C<sub>P</sub>)».

$$Q_{\rm P} = K_{\rm S} \cdot (C_{\rm P})^{\rm n} \tag{2.11}$$

$$lg(Q_P) = n \cdot lg(C_P) + lg(K_S)$$
(2.12)

Для установления характера кинетики и термодинамики процесса сорбционного извлечения исследуемых ионов из растворов при различных температурах жидкой фазы было выбрано соотношение Ж:Т = 200. Навески ионита Lewatit TP 207 массой по 0,25 г загружали в колбы с 50 см<sup>3</sup> модельного раствора в каждой. Температура одной части модельных растворов была

комнатной (~300 K), а другой части – более высокой (~330 K). Подогрев растворов до требуемой температуры осуществляли непосредственно при помощи нагревателя, встроенного в шейкер ПЭ-6410М, а контроль показателя – при помощи жидкостного термометра СП-2 с абсолютной погрешностью ±1 °C (±1 K). Растворы с загруженным ионитом перемешивали при скорости 200 об/мин. Съем растворов и их последующую декантацию осуществляли в пределах продолжительности контакта твердой фазы с жидкой от 2 до 360 мин.

Для расчета значений показателей  $\beta$ ,  $Q_P$ ,  $K_{PAC}$  и  $D_P$  при исследовании кинетики и термодинамики сорбционного процесса использовали формулы (2.3), (2.5), (2.6) и (2.7), соответственно.

Скорость ионообменной сорбции определяется совокупностью процессов, происходящих в растворе (диффузия противоионов к зерну и от зерна ионита) и в ионите (диффузия противоионов от поверхности к центру зерна ионита и в обратном направлении, а также обмен противоионов ионита на противоионы из раствора). Экспериментальное исследование кинетики сорбции заключается в определении лимитирующего (самого медленного) процесса (стадии) путем подбора соответствующей модели, описывающей экспериментально полученные данные в координатах относительной степени сорбции (F) от времени ( $\tau$ ) с максимальным коэффициентом аппроксимации [120]. Относительная степень сорбции – отношение количеств сорбата, поглощенных смолой, в определенный момент времени ( $a_{\tau}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>) и в состоянии равновесия ( $a_{\infty}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>):

$$F = \frac{a_{\tau}}{a_{\infty}}$$
(2.13)

Для описания сорбционного процесса применяют кинетические модели, построенные на предположении о лимитировании скорости диффузионными стадиями массопереноса, и модели, учитывающие химическое взаимодействие сорбата с сорбентом. К первой группе относят модели внешней (пленочной) и внутренней (гелевой) диффузий, а также смешаннодиффузионную, учитывающую оба транспортных процесса. Вторая группа представлена моделями псевдопервого и псевдовторого порядков, модифицированного второго порядка и Еловича.

Внешнедиффузионный механизм сорбции описывается уравнением (2.14), где  $\gamma$  – константа скорости внешней диффузии (с<sup>-1</sup>). Известно, что для внешнедиффузионных процессов кинетическая кривая зависимости «–ln(1–F) –  $\tau$ » описывается линейной функцией. В случае выполнения данного условия в определенный промежуток времени, как правило, на начальных этапах при малом времени контакта ионита с раствором, пленочная диффузия лимитирует скорость процесса [121, 122].

$$\ln(1 - F) = -\gamma \cdot \tau \tag{2.14}$$

Внутридиффузионный механизм сорбции описывается уравнением (2.15), где  $k_{\Gamma}$  – коэффициент уравнения гелевой диффузии (ммоль/дм<sup>3</sup>·c<sup>1/2</sup>). Кинетическая кривая зависимости «F –  $\tau^{1/2}$ » приобретает линейный вид, когда процесс сорбции становится зависим от внутридиффузионного массопереноса [121, 122].

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{a}_{\infty} = \mathbf{k}_{\Gamma} \cdot \tau^{1/2} \tag{2.15}$$

Константы  $\gamma$  и k<sub>г</sub> определяли при графическом решении указанных выше зависимостей. Значения коэффициентов гелевой диффузии (D<sub>г</sub>, м<sup>2</sup>/с) и констант скорости гелевой диффузии рассчитывали по формулам (2.16) и (2.17), соответственно. При этом предварительно было установлено, что радиус зерна ионообменной смолы Lewatit TP 207 (r<sub>0</sub>) в среднем равен 2,5·10<sup>-4</sup> м.

$$D_{\Gamma} = \frac{\pi \cdot F^2 \cdot r_0^2}{36 \cdot \tau}$$
(2.16)

$$B = \frac{D_{\Gamma} \cdot \pi^2}{r_0^2} \tag{2.17}$$

Для описания кинетики процесса ионного обмена, как химической реакции между сорбентом и сорбатом, в основном используют модели псевдопервого (2.18) и псевдовторого (2.19) порядков, где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости реакции моделей псевдопервого и псевдовторого порядков (с<sup>-1</sup>), соответственно. Как показывает практика, модели модифицированного второго порядка и Еловича с меньшей точностью описывают экспериментальные данные, поэтому в рамках исследования они не рассматриваются [123, 124].

$$a_{\tau} = a_{\infty} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}) \tag{2.18}$$

$$a_{\tau} = \frac{\tau}{\frac{1}{k_2 \cdot a_{\infty}^2} + \frac{\tau}{a_{\infty}}}$$
(2.19)

Константы скорости реакции ионного обмена моделей псевдопервого и псевдовторого порядков определяли при графическом решении зависимостей (2.20) и (2.21) в координатах «ln(a<sub>∞</sub>-a<sub>τ</sub>) – τ» и «τ/a<sub>τ</sub> – τ», соответственно.

$$\ln(a_{\infty} - a_{\tau}) = \ln(a_{\infty}) - k_1 \cdot \tau \tag{2.20}$$

$$\frac{\tau}{a_{\tau}} = \frac{1}{k_2 \cdot a_{\infty}^2} + \frac{\tau}{a_{\infty}}$$
(2.21)

Кажущаяся энергия активации химической реакции между сорбентом и сорбатом (E<sub>A</sub>\*, кДж/моль) может быть рассчитана по уравнению (2.22), где i – порядок реакции (псевдопервый или псевдовторой), T – температура раствора (K), а R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)).

$$E_{A(i)}^{*} = \frac{R \cdot T_{1} \cdot T_{2} \cdot \ln(\frac{k_{i(1)}}{k_{i(2)}})}{T_{1} - T_{2}}$$
(2.22)

Значение E<sub>A</sub>\* может быть также установлено в результате графического решения уравнения Аррениуса (2.23), представленного в виде зависимости «ln(k<sub>i</sub>) – 1/T» (2.24), где k<sub>0</sub> – предэкспоненциальный коэффициент (c<sup>-1</sup>).

$$k_{i} = k_{0} \cdot \exp(\frac{E_{A(i)}^{*}}{R \cdot T})$$
(2.23)

$$\ln(k_{i}) = \ln(k_{0}) - \frac{E_{A(i)}^{*}}{R \cdot T}$$
(2.24)

По зависимости константы скорости реакции от температуры были установлены термодинамические характеристики процесса активации согласно теории активированного комплекса (ТАК), предполагающей, что реагирующие частицы (сорбент и сорбат) находятся в переходном состоянии на пути превращения в продукты реакции, в котором старые связи еще не разрушились, а новые – не образовались [125]. В качестве констант скорости реакции в ТАК (k<sup>#</sup>, с<sup>-1</sup>) были приняты ранее полученные константы скорости псевдопервого и псевдовторого порядков. Уравнение зависимости представлено ниже (2.25), где

 $k_0^{\#}$  – предэкспоненциальный коэффициент (К/с), а  $E_0^{\#}$  – энергия активации в ТАК. Логарифмирование уравнения (2.25) приводит к получению зависимости «ln(k<sup>#</sup>/T) – 1/T» (2.26), графическое решение которой позволяет определить  $k_0^{\#}$  и  $E_0^{\#}$ .

$$\frac{k^{\#}}{T} = k_0^{\#} \cdot \exp(\frac{E_0^{\#}}{R \cdot T}) \cdot$$
(2.25)

$$\ln\left(\frac{k^{\#}}{T}\right) = \ln(k_0^{\#}) - \frac{E_0^{\#}}{R \cdot T}$$
(2.26)

Энтропию образования активированных комплексов ( $\Delta S^{\#}$ , Дж/(моль·К)) можно рассчитать по известному значению коэффициента k<sub>0</sub><sup>#</sup> (2.27), где h – постоянная Планка (6,626·10<sup>-34</sup> Дж·с), k – постоянная Больцмана (1,38·10<sup>-23</sup> Дж/К) и е – элементарный электрический заряд (1,602·10<sup>-19</sup> Кл).

$$\Delta S^{\#} = R \cdot \ln(\frac{k_0^{\#} \cdot h}{k \cdot e})$$
(2.27)

Другой вариант определения  $\Delta S^{\#}$  – графический по зависимости «ln(k<sup>#</sup>·h/(T·k·e)) – 1/T» (2.28), полученной преобразованием уравнения Аррениуса для ТАК (2.24) с учетом изобары Вант-Гоффа, исходя из известного значения  $E_0^{\#}$ .

$$\ln\left(\frac{\mathbf{k}^{\#}\cdot\mathbf{h}}{\mathbf{T}\cdot\mathbf{k}\cdot\mathbf{e}}\right) = \frac{\Delta S^{\#}}{\mathbf{R}} - \frac{\mathbf{E}_{0}^{\#}}{\mathbf{R}\cdot\mathbf{T}}$$
(2.28)

Энтальпию ( $\Delta H^{\#}$ , кДж/моль) и свободную энергию Гиббса ( $\Delta G^{\#}$ , кДж/моль) образования активированных комплексов рассчитывали по уравнениям (2.29) и (2.30), соответственно.

$$\Delta H^{\#} = E_0^{\#} - R \cdot T$$
 (2.29)

$$\Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - \Delta S^{\#} \cdot T \tag{2.30}$$

Для определения влияния pH жидкой фазы на процесс сорбции ионов были выбраны следующие условия эксперимента: соотношение  $\mathcal{M}$ :T = 200, температура ~300 К, перемешивание со скоростью 200 об/мин, диапазон pH – от 5 до 10. Для расчета значений показателей  $\beta$ , Q<sub>P</sub>, K<sub>PAC</sub> и D<sub>P</sub> при исследовании влияния pH на процесс сорбции использовали формулы (2.3), (2.5), (2.6) и (2.7), соответственно.

На основании полученных экспериментальных данных проводили математическое моделирование процессов сорбции ионов никеля и марганца

смолой Lewatit TP 207 с использованием стандартным программных пакетов Mathcad, Mathematica, Maple, Statistica и Matlab.

При проведении укрупненных испытаний в динамическом режиме с реальной шахтной водой фиксировали момент появления ионов сорбата в фильтрате и затем по формуле (2.31), где  $C_0$  – концентрация ионов в исходной воде (ммоль/дм<sup>3</sup>),  $V_{\Pi}$  – объем пропущенной до проскока воды (дм<sup>3</sup>),  $V_3$  – объем загрузки ионита, рассчитывали динамическую емкость (ДОЕ, ммоль/дм<sup>3</sup>) Lewatit TP 207 по данным ионам. При достижении момента выравнивания концентраций поглощаемых ионов в исходной воде и фильтрате по формуле (2.32), где  $V_B$  – объем пропущенной до выравнивания концентраций воды (дм<sup>3</sup>), рассчитывали полную динамическую емкость смолы (ПДОЕ, ммоль/дм<sup>3</sup>).

$$\mathcal{A}OE = \frac{C_0 \cdot V_{\Pi}}{V_3} \tag{2.31}$$

ПДОЕ = 
$$\frac{C_0 \cdot V_B}{V_3}$$
 (2.32)

Образцы ионита после экспериментов в статических условиях отмыли от остатков раствора и высушили до воздушно-сухого состояния для последующего анализа на растровом электронном микроскопе и ИК-спектрометре.

Микроскопические исследования ионита Lewatit TP 207 провели методом растровой электронной микроскопии на аппарате Vega3 Tescan с вольфрамовым термоэмиссионным катодом, детекторами вторичных электронов типа Эверхарта-Торнли (SE-детектором), детектором отраженных электронов сцинтилляционного типа (BSE-детектором) в среде высокого разряжения (менее 9·10<sup>-3</sup> Па) для минимизации взаимодействия электронов с молекулами воздуха. Принцип работы сканирующего микроскопа основан на генерации электронной пушкой тонкого электронного пучка, фокусируемого и направляемого на интересующую область исследуемого объекта при помощи электронной колонны с электронными линзами и катушками. При взаимодействии пучка с поверхностью объекта возникает несколько видов излучений, каждое из которых может быть преобразовано в электрический сигнал. Таковыми, например, являются излучения вторичных и отраженных электронов. Первое образуется при передаче части энергии первичного пучка электронам исследуемого образца, слабо связанными с атомами, в результате чего происходит отрыв последних и ионизация атомов. Второе образуется в результате упругого рассеивания электронов первичного пучка [126].

Рентгеноспектральный (электронно-зондовый) микроанализ (далее МРСА) осуществляли при помощи встроенного в микроскоп Vega3 Tescan аппаратного комплекса Aztec Energy X-Act на основе кремний-дрейфового детектора энергодисперсионного спектра (далее ЭДС), a обработка данных использованием одноименного программного обеспечения. В основе МРСА лежит детектирование характеристического рентгеновского излучения, генерируемого в зоне взаимодействия первичного пучка ускоренных электронов с образцом [127]. В спектре рентгеновского излучения объекта исследования для каждого определяемого элемента наблюдался набор характеристических линий с уникальными позициями. Сравнение измеренных интенсивностей линий каждого элемента с соответствующими линиями в стандартном образце известного состава позволило количественно установить состав в исследуемом.

ИК-спектроскопия ионита была проведена на ИК-Фурье спектрометре с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Alpha Bruker. Спектроскопия НПВО основана на отражении пучка инфракрасного излучения на границе раздела двух фаз: фазы кристалла НПВО с относительно высоким показателем преломления и фазы исследуемого образца с более низким показателем преломления. Излучение, попадая на граничную поверхность, практически полностью отражается от нее, но даже при полном отражении оно все же проникает в фазу исследуемого образца на небольшую глубину. При последующих отражениях процесс повторяется. В зависимости от того, поглощает образец ИК-излучение или нет, изменяется интенсивность отраженного света и в результате формируется спектр отражения, который после математической коррекции приобретает вид спектра пропускания [128].

## Глава 3. Влияние параметров сорбции ионов никеля и марганца на основные физико-химические характеристики процесса

## 3.1 Сорбция ионов никеля из однокомпонентного раствора

<u>Влияние соотношения жидкой и твердой фаз.</u> Закономерности сорбции ионов никеля (II) ионообменной смолой Lewatit TP 207 при изменении соотношения жидкой и твердой фаз были определены при следующих условиях: содержание никеля в модельном растворе 170 мг/дм<sup>3</sup> (2,90 ммоль/дм<sup>3</sup>), объем исходного раствора 50 см<sup>3</sup>, Ж:Т от 50 до 5000, температура раствора 300 К, pH раствора 6, продолжительность контакта 24 ч, скорость перемешивания 200 об/мин.

В табл. 3.1 сведены равновесные концентрации ионов никеля (С<sub>P</sub>), определенные аналитически, а также количественные характеристики их извлечения сорбентом Lewatit TP 207 в зависимости от отношения Ж:Т: степень извлечения (β), статическая обменная емкость (Q<sub>P</sub>) и коэффициент распределения (К<sub>PAC</sub>), рассчитанные по формулам (2.3), (2.5), (2.6), соответственно.

Таблица 3.1 – Экспериментальные показатели сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> из однокомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных соотношениях Ж:Т

1 1	1 1			
Ж:Т	С <sub>Р</sub> , ммоль/дм <sup>3</sup>	β, %	$Q_P$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	K <sub>PAC</sub>
5000	2,56	11,8	1534,5	600,6
2000	2,39	17,7	919,8	385,7
1000	2,04	29,4	766,8	375,2
500	1,65	42,9	559,8	338,9
200	0,89	69,4	361,8	408,4
100	0,43	85,3	222,3	521,8
50	0,23	92,1	120,0	521,8

Степень извлечения ионов никеля ( $\beta$ ) из раствора обратно пропорциональна остаточной равновесной концентрации ( $C_P$ ) и описывается линейной зависимостью, представленной на рис. 3.1 *а*, вида:  $\beta = -34,53 \cdot C_P + 100$ .

При построении графической зависимости статической обменной емкости ионита Lewatit TP 207 (Q<sub>P</sub>) от равновесной концентрации ионов никеля (C<sub>P</sub>) была получена изотерма сорбции, представленная на рис. 3.1 *б*. На изотерме можно выделить области применимости классических моделей мономолекулярной сорбции: Генри (I) – начальный прямолинейный участок; Ленгмюра и

Фрейндлиха (II) – следующий участок логарифмического вида. Далее следует участок экспоненциального вида (III), который не может быть объяснен указанными моделями.



Рис. 3.1 – Зависимости показателей сорбции Ni<sup>2+</sup> из однокомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных соотношениях Ж:Т

Было сделано предположение, что данная область и в целом S-образный вид изотермы соответствует модели Дубинина-Радушкевича или теории объемного заполнения микропор (TO3M), созданной на основе теории полимолекулярной адсорбции Поляни. В рамках обеих теорий предполагается, что связывание сорбтива сорбентом не прекращается после заполнения мономолекулярного слоя, а продолжается дальше по механизму формирования полимолекулярных слоев в поле действия физических адсорбционных сил. Несмотря на то, что TO3M изначально была сформулирована для объяснения процессов конденсации газообразного вещества в микропорах сорбента, в последнее время ее математический аппарат часто применяется и в отношении сорбции частиц сорбтива из жидкой фазы в полимерную матрицу сорбента [129].

Согласно официальной классификации пористых систем, предложенной М.М. Дубининым и принятой в IUPAC, поры твердых сорбентов могут быть разделены на три группы по размерам: микропоры – до 2 нм, мезопоры – от 2 до 50 нм и макропоры – более 50 нм. Исследуемый ионит Lewatit TP 207 относится к макропористым смолам, гелевая фаза которых сильно уплотнена и пронизана не только макропорами, но также и мезо-, и микропорами (рис. 2.1 *a*). Известно, что при сорбции ионитом полярных веществ из жидкой фазы они сначала поглощаются гелевым скелетом с микропорами и только после его насыщения заполняют более крупные поры [107]. Возможно, что в области высоких равновесных концентраций, соответствующих большим значениям отношения Ж:Т (500-5000), а также в условиях достаточно длительной экспозиции ионообменной смолы в модельном растворе вклад физической адсорбции в целом в сорбционный процесс становится все более значимым, что приводит к резкому росту обменной емкости ионита, наблюдаемому на изотерме. Однако, поскольку данное явление имеет физическую природу и его влияние на процесс в динамических условиях и при сравнительно небольших концентрациях извлекаемых компонентов будет незначительным (на уровне погрешности анализа и меньше), то в рамках исследования ограничились рассмотрением процесса сорбции с применением классических мономолекулярных моделей.

Для разделения областей мономолекулярной и полимолекулярной сорбции можно воспользоваться коэффициентом распределения ( $K_{PAC}$ ). Значения показателя уменьшаются с 521,8 до 338,9 при формировании монослоя ионов никеля при  $C_P \leq 1,65$  ммоль/дм<sup>3</sup> и увеличиваются до 600,6 при формировании полислоев при  $C_P$  от 1,65 до 2,56 ммоль/дм<sup>3</sup>.

При графическом решении изотермы сорбции (рис. 3.1 *в*, *г*) по моделям Ленгмюра (2.9) и Фрейндлиха (2.11) были определены и сведены в табл. 3.2

соответствующие константы сорбционного процесса: предельная емкость мономолекулярного слоя ионита (Q<sub>S</sub>) и константа адсорбционного равновесия (K<sub>ADS</sub>) – для первой модели; константа величины сорбции (K<sub>S</sub>) и степень приближения изотермы к линейному виду (n) – для второй.

Таблица 3.2 – Результаты графического решения изотрем сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> из однокомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных соотношениях Ж:Т по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

		Моде	ль Ленгмюра		Модель	Фрейн	ндлиха
Сорбтив	Сорбент	Qs, ммоль/дм <sup>3</sup>	K <sub>ADS</sub> , дм <sup>3</sup> /ммоль	$\mathbf{R}^2$	Ks	n	$\mathbb{R}^2$
Ni <sup>2+</sup>	Lewatit TP 207	952,4	0,682	0,964	379,9	0,67	0,979

На основании установленных значений коэффициентов детерминации ( $\mathbb{R}^2$ ) сделан вывод о том, что формирование монослоя ионов никеля (II) на ионите Lewatit TP 207 практически в равной степени соответствует моделям Ленгмюра ( $\mathbb{R}^2 = 0,964$ ) и Фрейндлиха ( $\mathbb{R}^2 = 0,979$ ). Однако считается, что для количественного описания процесса сорбции подходит именно модель Ленгмюра, поскольку она позволяет оценить емкость монослоя ионита по сорбату.

<u>Кинетика процесса сорбции.</u> Закономерности кинетики сорбции ионов никеля (II) смолой Lewatit TP 207 были определены при следующих условиях: содержание никеля в модельном растворе 170 мг/дм<sup>3</sup> (2,90 ммоль/дм<sup>3</sup>), объем исходного раствора 50 см<sup>3</sup>, Ж:T = 200, температура раствора от 305 до 328 К, pH раствора 6, продолжительность контакта от 2 до 360 мин, скорость перемешивания 200 об/мин.

Экспериментальные количественные характеристики сорбционного извлечения ионов никеля ионитом в зависимости от температуры раствора и продолжительности его контакта с твердой фазой представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3 – Экспериментальные показатели сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> из однокомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных температурах раствора и продолжительностях его контакта с твердой фазой

τ, c	T = 305 / 328  K						
	$C_{P}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	β, %	$Q_P$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	K <sub>PAC</sub>			
120	2,56 / 1,87	11,8 / 35,3	61,4 / 184,0	24,0 / 98,2			
300	2,21 / 1,28	23,6 / 55,9	122,8 / 291,4	55,5 / 228,2			
600	2,04 / 1,07	29,4 / 63,0	153,4 / 328,1	75,0 / 305,8			
1200	1,53 / 1,02	47,1 / 64,7	245,3 / 337,3	160,0 / 330,1			
2700	1,36 / 0,68	52,9 / 76,5	275,9 / 398,7	202,5 / 585,5			
5400	1,19 / 0,68	58,8 / 76,5	306,7 / 398,7	257,3 / 585,5			
21600	1,02 / 0,68	64,7 / 76,5	337,3 / 398,7	330,1 / 585,5			

При увеличении длительности контакта ( $\tau$ ) с 120 до 21600 с и при температуре раствора 305 К степень извлечения ионов никеля ( $\beta$ ) увеличивается с 11,8 до 64,7 %, а коэффициент распределения ( $K_{PAC}$ ) – с 24,0 до 330,1. При температуре 328 К наибольшие значения данных показателей достигаются значительно раньше – через 2700 с: степень извлечения ионов никеля возрастает с 35,3 до 76,5 %, а коэффициент распределения – с 98,2 до 585,5.

На рис. 3.2 представлены кинетические кривые процесса сорбционного извлечения ионов никеля из однокомпонентного модельного раствора. Зависимости статической обменной емкости (Q<sub>P</sub>) от продолжительности контакта раствора с ионитом (до 3000 с) при температурах 305 и 328 К (рис. 3.2 *a*) описываются уравнениями, соответственно:  $Q_{P(305)} = 67,47 \cdot \ln(\tau) - 260,90$  и  $Q_{P(328)} = 64,35 \cdot \ln(\tau) - 101,27$ . Интегральные кинетические кривые сорбции представлены на рис. 3.2 *б*. Полученные зависимости (рис. 3.2 *а* и *б*) свидетельствуют об увеличении скорости процесса и сорбируемости ионов с ростом температуры. Продолжительность установления их равновесной концентрации в растворе и в фазе смолы сократилась с 10 ч до 45 мин при росте температуры с 305 до 328 К.

Наблюдаемый рост показателя статической обменной емкости ионита, связанный с увеличением температуры жидкой фазы, обусловлен заполнением ионами сорбционных центров, для которых при более низкой температуре обмен противоионами является энергетически невыгодным.

Расчеты по экспериментальным данным осуществляли с помощью уравнений (2.14), (2.15), (2.18) и (2.19), учитывающих влияние внешней (пленочной) и внутренней (гелевой) диффузий, химических взаимодействий, для выявления стадии, лимитирующей сорбцию.

Зависимости, характеризующие внешнедифузионные процессы при температурах 305 и 328 К, представлены на рис. 3.2 в. В начальный период они линейны, но с увеличением продолжительности взаимодействия ионита Lewatit TP 207 с раствором на них появляются изломы, свидетельствующие об увеличении влияния внутридиффузионного массопереноса при некоторой степени заполнения ионообменной смолы.



Рис. 3.2 – Зависимости «Q<sub>P</sub> –  $\tau$ » (*a*), «F –  $\tau$ » (*б*), «–ln(1–F) –  $\tau$ » (*в*), «F –  $\tau^{1/2}$ » (*г*), «ln(a<sub>∞</sub>–a<sub>τ</sub>) –  $\tau$ » (*д*), « $\tau/a_{\tau} - \tau$ » (*e*) при сорбции Ni<sup>2+</sup> из однокомпонентного раствора на Lewatit TP 207 при температурах 305 (*1*) и 328 К (2)

Доказательством лимитирования сорбции явлением внутренней диффузии служит соблюдение прямолинейной зависимости в координатах «F –  $\tau^{1/2}$ » спустя некоторое время после начала процесса (рис. 3.2 г). Таким образом, процесс сорбции никеля контролируется диффузией в пленке раствора (в начальный период) и в зерне сорбента (на последующих этапах), что соответствует смешаннодиффузионному режиму [122].

При графическом решении зависимостей на рис. 3.2 *в* и *г*, а также после проведения расчетов по формулам (2.16) и (2.17), были определены и сведены в табл. 3.4 кинетические показатели диффузионного процесса при сорбции никеля.

Таблица 3.4 – Значения коэффициентов и констант скорости диффузии ионов Ni<sup>2+</sup> при их сорбции из однокомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207

Т, К	$\gamma, c^{-1}$	D <sub>г</sub> , м <sup>2</sup> /с	B, c <sup>-1</sup>	$k_{ m \Gamma}$ ммоль/дм $^{3.}c^{1/2}$
305	1,40.10-3	$1,83 \cdot 10^{-12}$	2,89.10-4	1,92
328	4,40.10-3	8,67.10-12	13,67.10-4	2,55

Согласно представленным в табл. 3.4 данным при увеличении температуры модельного раствора с 305 до 328 К значение константы скорости внешней диффузии ( $\gamma$ ) возрастает в 3,1 раза, а коэффициента и константы гелевой диффузии ( $D_{\Gamma}$  и В, соответственно) – в 4,7 раза; значение коэффициента уравнения гелевой диффузии ( $k_{\Gamma}$ ) при этом увеличивается лишь в 1,3 раза. Следует отметить, что константы скорости внешней диффузии ионов никеля в 4,8 раза превосходят соответствующие константы скорости внутренней диффузии при 305 К, а при 328 К – в 3,2 раза. Это свидетельствует о значительно более быстром протекании процесса пленочной диффузии по сравнению с гелевой, и об увеличении скорости последней по сравнению с первой при росте температуры.

Возможно, что сорбция ионов никеля (II) на ионите Lewatit TP 207 сопровождается комплексообразованием, когда химическая реакция протекает достаточно медленно и может лимитировать общую скорость обмена противоионов. Поэтому на следующем этапе обработки кинетических кривых были применены модели, позволяющие выявить вклад химического взаимодействия в процесс сорбции: модели псевдопервого (2.18) и псевдовторого порядков (2.19), графические интерпретации которых приведены на рис. 3.2 *д* и *е*, соответственно.

При графическом решении данных зависимостей были определены и сведены в табл. 3.5 следующие параметры кинетических моделей процесса обмена противоионами: концентрация сорбтива при достижении равновесия  $(a_{\infty})$ , константы скорости реакции согласно моделям псевдопервого порядка и псевдовторого порядков ( $k_1$  и  $k_2$ , соответственно).

Таблица 3.5 – Значения параметров кинетических моделей реакции ионного обмена при сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> ионитом Lewatit TP 207 из однокомпонентного раствора

	Параметры кинетических моделей							
Т, К	Т, К а∞, псевдопервый порядо		ый порядок	псевдовтор	оой порядок			
	ммоль/дм <sup>3</sup>	$k_1, c^{-1}$	$\mathbf{R}_1^2$	$k_2, c^{-1}$	$R_2^2$			
305	361,8	$1,30^{-1}10^{-3}$	0,996	5,08.10-6	0,995			
328	398,7	$4,00^{-1}10^{-3}$	0,999	$15,72 \cdot 10^{-6}$	0,990			

Кинетические уравнения используемых моделей удовлетворительно описываются экспериментальными данными: коэффициенты детерминации для зависимости «ln( $a_{\infty} - a_{\tau}$ ) –  $\tau$ » (рис. 3.2 d) при температурах 305 и 328 К равны 0,999 и 0,993 соответственно, а для зависимости « $\tau/a_{\tau} - \tau$ » (рис. 3.2 e) при аналогичных температурах – 0,995 и 0,990 соответственно. Разница между коэффициентами невелика, но для описания межмолекулярного взаимодействия в системе «сорбат – сорбент» была выбрана модель псевдопервого порядка.

Кажущиеся энергии активации ( $E_A^*$ ) процесса ионного обмена при сорбции ионов никеля смолой Lewatit TP 207 можно определить либо расчетами по формуле (2.22), либо графическим решением зависимости (2.23).

В результате расчетов по формуле (2.22) кажущаяся энергия активации для модели псевдопервого порядка составила 40,64 кДж/моль. Для сравнения, для модели псевдовторого порядка она оказалась равной 40,85 кДж/моль.

Для определения кажущихся энергий активации графическим способом были построены зависимости «ln(k<sub>1</sub>) – T<sup>-1</sup>» и «ln(k<sub>2</sub>) – T<sup>-1</sup>» (рис. 3.3 *а* и *б*). По тангенсам углов наклона прямых было установлено, что  $E_A^*$  для модели псевдопервого порядка равна 37,76 кДж/моль, а для модели псевдовторого порядка – 42,49 кДж/моль при коэффициенте детерминации R<sup>2</sup> = 0,999 в обоих случаях, что сопоставимо с результатами, полученными расчетным способом.



Рис. 3.3 – Зависимости «ln(k<sub>1</sub>) – T<sup>-1</sup>» (*a*) и «ln(k<sub>2</sub>) – T<sup>-1</sup>» ( $\delta$ ) для процесса сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> ионитом Lewatit TP 207 из однокомпонентного раствора

Исходя из невысокого значения кажущейся энергии активации (~40 кДж/моль), можно предположить, что реакция ионного обмена, протекающая в процессе сорбции ионов никеля смолой Lewatit TP 207, не может являться лимитирующей [130, 131]. Из этого следует, что извлечение исследуемых ионов ограничивает именно диффузионный массоперенос и в большей степени тот, что протекает по механизму гелевой диффузии, о чем свидетельствуют значения констант у и В, рассчитанные ранее и приведенные в табл. 3.4.

<u>Термодинамические функции процесса активации.</u> По зависимости константы скорости реакции от температуры в рамках модели псевдопервого порядка были определены термодинамические характеристики процесса активации согласно ТАК. После логарифмирования уравнения (2.25) была получена зависимость «ln(k<sup>#</sup>/T) – T<sup>-1</sup>» (рис. 3.4 *a*).

При графическом решении зависимости на рис. 3.4 *а*, имеющей вид  $\ln(k^{\#}/T)$ = -4229·T<sup>-1</sup> + 1,58, были определены и сведены в табл. 3.6 следующие показатели: предэкспоненциальный коэффициент (k<sub>o</sub><sup>#</sup>) и энергия активации (E<sup>#</sup><sub>0</sub>).

Таблица 3.6 – Термодинамические функции процесса активации ионов Ni<sup>2+</sup> при их сорбции ионитом Lewatit TP 207 из однокомпонентного раствора

		$\ln(k^{\#}/T) - T^{-1}$			$\ln(k^{\#}\cdot h/T\cdot k\cdot e) - T^{-1}$		$\Delta H_{305}^{\#},$	$\Delta G_{305}^{\#}$ ,
Сорбтив	Сорбент	ko <sup>#</sup> ,	E#0,	<b>P</b> <sup>2</sup>	ΔS <sup>#</sup> , Дж/	<b>P</b> <sup>2</sup>	кДж/	кДж/
_		$K^{-1} c^{-1}$	кДж/моль	ĸ	моль·К	К	МОЛЬ	МОЛЬ
Ni <sup>2+</sup>	Lewatit TP 207	4,88	35,16	0,999	175,44	0,999	+32,62	-20,89



Рис. 3.4 – Зависимости «ln(k<sup>#</sup>/T) – T<sup>-1</sup>» (*a*), «ln(k<sup>#</sup>·h/T·k·e) – T<sup>-1</sup>» (б) для процесса активации ионов Ni<sup>2+</sup> при их сорбции ионитом Lewatit TP 207 из однокомпонентного раствора

С учетом известного значения коэффициента  $k_0^{\#}$  по формуле (2.27) была определена энтропия активации ( $\Delta S^{\#}$ ): 175,44 Дж/моль·К. Графическое решение логарифмированного уравнения (2.28) путем построения зависимости «ln( $k^{\#}\cdot h/T\cdot k\cdot e$ ) –  $T^{-1}$ » (рис. 3.4 б) приводит к получению аналогичного результата.

Величина энтропии активации определяется вероятностью перехода диффундирующего иона из одного положения равновесия в соседнее, связанного с перераспределением энергии в структуре, образованной сорбированным ионом, функциональной группой матрицы, самой матрицы и молекулами воды по степеням свободы: поступательной, колебательной, вращательной и электронной. Положительная величина  $\Delta S^{\#}$  свидетельствует о разрушении гидратных оболочек ионов никеля (II) при сорбции на ионите Lewatit TP 207.

Энтальпия ( $\Delta H^{\#}$ ) и свободная энергия Гиббса ( $\Delta G^{\#}$ ) активированного комплекса никеля при определенной температуре рассчитываются по формулам (2.29) и (2.30), соответственно. В табл. 3.6 приведены значения показателей, установленные при температуре 305 К. Положительная энтальпия свидетельствует об эндотермическом характере взаимодействия ионов никеля с ионогенными группами Lewatit TP 207. Отрицательная свободная энергия Гиббса – показатель самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении.

<u>Влияние водородного показателя на процесс сорбции.</u> В зависимости от pH жидкой фазы происходит изменение в ней ионной формы никеля (II), что в свою

очередь влияет и на процесс сорбционного извлечения ионов. Об устойчивости ионных форм никеля (II) при конкретном pH среды можно судить по константам устойчивости его комплексов, в данном случае – гидроксокомплексов (ОН-). Для числа групп лиганда у центрального атома никеля от 1 до 3 константы устойчивости комплексных будут равны, соответственно:  $\mathbf{K}_1$ ИОНОВ = $[NiOH^+]/[Ni^{2+}] \cdot [OH^-]; K_{1,2} = [Ni(OH)_2]/[Ni^{2+}] \cdot [OH^-]^2; K_{1,2,3} = [Ni(OH)_3^-]/[Ni^{2+}] \cdot [OH^-]^3.$ Показатели констант устойчивости гидроксокомплексов никеля являются известными и равны, соответственно:  $lgK_1 = 4,14$ ;  $lgK_{1,2} = 9$ ;  $lgK_{1,2,3} = 12$  [132]. Для приведенных значений показателей констант устойчивости были определены содержания ионных форм никеля в зависимости от рН. Их распределение представлено на рис. 3.5 а.



Рис. 3.5 – Зависимости содержания ионных форм никеля  $[1 - Ni^{2+}; 2 - Ni(OH)^+; 3 - Ni(OH)_2; 4 - Ni(OH)_3^-]$  (*a*), степени извлечения (1) и статической обменной емкости (2) при сорбции на Lewatit TP 207 (*б*) от pH жидкой фазы

Закономерности сорбционного извлечения ионов никеля смолой Lewatit TP 207 при изменении pH модельного раствора были определены при следующих условиях: содержание никеля в модельном растворе 170 мг/дм<sup>3</sup> (2,90 ммоль/дм<sup>3</sup>), объем исходного раствора 50 см<sup>3</sup>, Ж:Т = 200, температура раствора 302 К, pH раствора от 5 до 10, продолжительность контакта 3 ч, скорость перемешивания 200 об/мин.

Экспериментальные количественные характеристики сорбционного извлечения ионов никеля (II) ионитом Lewatit TP 207 в зависимости от pH раствора представлены в табл. 3.7 и на рис. 3.5 б.

Таблица 3.7 – Экспериментальные показатели сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> из однокомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных pH жидкой фазы

рН	$C_P$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	β, %	$Q_P$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	Kpac
5,0	1,11	61,8	322,2	291,1
6,0	1,04	64,1	333,9	321,4
7,0	1,06	63,5	331,2	313,6
7,5	1,06	63,5	331,2	313,6
8,0	1,07	62,9	328,5	306,2
8,5	0,51	82,4	429,3	840,1
9,0	0,10*	96,7*	504,0*	5195,9*
10,0	0,06*	97,8*	510,3*	8100,0*

\* возможно, что на значение показателя оказывает влияние осаждение Ni(OH)2.

В соответствии с представленными данными существенный рост извлечения ионов никеля и обменной емкости ионита происходит в диапазоне pH от 8 до 9: β – с 62,9 до 96,7 %; Q<sub>P</sub> – с 328,5 до 504,0 ммоль/дм<sup>3</sup>.

Интенсификация процесса сорбции обусловлена несколькими факторами. Во-первых, в соответствии с кривыми на рис. 3.5 *а* при pH  $\geq$  8 появляются однозарядные гидроксокатионы Ni(OH)<sup>+</sup>. Известно, что в силу меньших энергетических затрат ионный обмен протекает легче с однозарядными катионами, чем с двухзарядными. Во-вторых, с ростом pH усиливается диссоциация функциональных групп смолы, протекающая по схеме (3.1), что характерно для катионитов слабокислотной природы и амфотерных ионитов [133]. В-третьих, некоторое влияние на рост показателей может оказывать образование нерастворимого гидроксида никеля, осаждаемого, в том числе, на поверхности и в порах матрицы ионита. Согласно рис. 3.5 *а* образование Ni(OH)<sub>2</sub> происходит при pH  $\geq$  8,5. Количественно оценить вклад последнего фактора в сорбционный процесс не представляется возможным.

$$R-N-(CH_2-COOH)_2 \leftrightarrow R-N-(CH_2-COO^{-})_2 + 2H^+$$
(3.1)

## 3.2 Сорбция ионов марганца из однокомпонентного раствора

<u>Влияние соотношения жидкой и твердой фаз.</u> Закономерности сорбционного извлечения ионов марганца (II) ионообменной смолой Lewatit TP 207 при изменении соотношения жидкой и твердой фаз были установлены при следующих условиях: содержание марганца в модельном растворе 190 мг/дм<sup>3</sup> (3,46 ммоль/дм<sup>3</sup>), объем исходного раствора 50 см<sup>3</sup>, Ж:Т от 50 до 5000, температура раствора 298 К, pH раствора 6, продолжительность контакта 24 ч, скорость перемешивания 200 об/мин.

Экспериментальные количественные характеристики сорбции ионов марганца на ионите Lewatit TP 207 в зависимости от соотношения Ж:Т приведены в табл. 3.8 и на рис. 3.6.

Таблица 3.8 – Экспериментальные показатели сорбции ионов Mn<sup>2+</sup> из однокомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных соотношениях Ж:Т

Ж:Т	С <sub>Р</sub> , ммоль/дм <sup>3</sup>	β, %	$Q_P$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	K <sub>PAC</sub>
5000	3,19	7,8	1206,0	378,1
2000	3,09	10,5	655,2	211,8
1000	3,00	13,2	409,5	136,4
500	2,91	15,8	245,7	84,4
200	2,55	26,3	163,8	64,3
100	2,37	31,6	98,3	41,5
50	2,00	42,1	65,5	32,7

Степень извлечения ионов марганца ( $\beta$ ) из раствора обратно пропорциональна остаточной равновесной концентрации ( $C_P$ ) и описывается линейной зависимостью, представленной на рис. 3.6 *а*, вида:  $\beta = -28,92 \cdot C_P + 100$ .

При построении графической зависимости статической обменной емкости ионита Lewatit TP 207 (Q<sub>P</sub>) от равновесной концентрации ионов марганца (C<sub>P</sub>) была получена изотерма, представленная на рис. 3.6 *б*. На изотерме можно выделить области применимости моделей мономолекулярной сорбции: Генри (I), Ленгмюра и Фрейндлиха (II). Как и в случае с изотермой сорбции ионов никеля на ней наблюдается область с экспоненциальным характером кривой (III), также, вероятно, описываемой моделью физической полимолекулярной адсорбции Дубинина-Радушкевича. Объяснение данного явления приведено в разделе 3.1.





Для разделения областей мономолекулярной и полимолекулярной сорбции можно ориентироваться на значения коэффициента распределения ( $K_{PAC}$ ). Значения показателя уменьшаются с 66,7 до 32,7 при формировании монослоя ионов марганца при  $C_P \leq 2$  ммоль/дм<sup>3</sup> и увеличиваются до 378,1 при формировании полислоев при  $C_P$  от 2 до 3,19 ммоль/дм<sup>3</sup>.

При графическом решении изотермы сорбции (рис. 3.6 *в* и *г*) по моделям Ленгмюра (2.9) и Фрейндлиха (2.11) были определены и сведены в табл. 3.9 соответствующие константы сорбционного процесса.

На основании установленных значений коэффициентов детерминации ( $R^2$ ) можно сделать вывод о том, что формирование монослоя ионов марганца (II) на ионите Lewatit TP 207 в равной степени соответствует и модели Ленгмюра ( $R^2$  =

0,987), и модели Фрейндлиха ( $R^2 = 0,988$ ). Если сравнивать полученные значения емкости мономолекулярного слоя ( $Q_s$ ) по ионам никеля и марганца, то становится очевидным огромная разница в соответствующих значениях показателя: 952,4 против 70,9 ммоль/дм<sup>3</sup>, соответственно. Таким образом, модель Ленгмюра в действительности позволяет сравнивать количественные показатели сорбции различных ионов между собой.

Таблица 3.9 – Результаты графического решения изотрем сорбции ионов Mn<sup>2+</sup> из однокомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных соотношениях Ж:Т по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

		Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
Сорбтив	Сорбент	Qs, ммоль/дм <sup>3</sup>	K <sub>ADS</sub> , дм <sup>3</sup> /ммоль	$\mathbb{R}^2$	Ks	n	$\mathbb{R}^2$
Mn <sup>2+</sup>	Lewatit TP 207	70,9	6,052	0,987	60,77	0,11	0,988

<u>Кинетика процесса сорбции.</u> Закономерности кинетики сорбции ионов марганца (II) ионитом Lewatit TP 207 были установлены при следующих условиях: содержание марганца в модельном растворе 200 мг/дм<sup>3</sup> (3,64 ммоль/дм<sup>3</sup>), объем исходного раствора 50 см<sup>3</sup>, Ж:T = 200, температура раствора от 298 до 323 К, pH раствора 6, продолжительность контакта от 2 до 360 мин, скорость перемешивания 200 об/мин.

Экспериментальные количественные характеристики сорбции ионов марганца в зависимости от температуры раствора и продолжительности его контакта с исследуемой смолой представлены в табл. 3.10 и на рис. 3.7.

Таблица 3.10 – Экспериментальные показатели сорбции ионов Mn<sup>2+</sup> из однокомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных температурах раствора и продолжительностях его контакта с твердой фазой

τ, c	T = 298 / 323  K						
	С <sub>Р</sub> , ммоль/дм <sup>3</sup>	β, %	$Q_P$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	Kpac			
120	3,55 / 3,46	2,5 / 5,0	16,4 / 32,8	4,6 / 9,5			
300	3,37 / 3,28	7,5 / 10,0	49,1 / 65,5	14,6 / 20,0			
600	3,19 / 2,91	12,5 / 20,0	81,9 / 131,0	25,7 / 45,0			
1200	3,09 / 2,73	15,0 / 25,0	98,3 / 163,8	31,8 / 60,0			
2700	3,01 / 2,46	17,3 / 32,5	113,4 / 212,9	37,7 / 86,7			
5400	2,91 / 2,37	20,0 / 35,0	131,0 / 229,3	45,0 / 96,9			
21600	2,86 / 2,37	21,4 / 35,0	140,4 / 229,3	49,1 / 96,9			



Рис. 3.7 – Зависимости «Q<sub>P</sub> –  $\tau$ » (*a*), «F –  $\tau$ » (*б*), «–ln(1–F) –  $\tau$ » (*в*), «F –  $\tau^{1/2}$ » (*г*), «ln( $a_{\infty}$ – $a_{\tau}$ ) –  $\tau$ » (*д*), « $\tau/a_{\tau} - \tau$ » (*е*) при сорбции Mn<sup>2+</sup> из однокомпонентного раствора на Lewatit TP 207 при температурах 298 (*1*) и 323 К (2)

При увеличении продолжительности взаимодействия (τ) ионита с модельным раствором с 120 до 21600 с и при температуре раствора 298 К степень извлечения ионов никеля (β) увеличивается с 2,5 до 21,4%, а коэффициент распределения (К<sub>РАС</sub>) – с 4,6 до 49,1. При температуре 323 К наибольшие значения показателей были достигнуты через 5400 с: степень извлечения ионов марганца возрастает с 5,0 до 35,0%, а коэффициент распределения – с 9,5 до 96,5.

Зависимости статической обменной емкости (Q<sub>P</sub>) от продолжительности контакта жидкой фазы с твердой (до 3000 с) при температурах 298 и 323 К описываются уравнениями, соответственно:  $Q_{P(298)} = 29,79 \cdot \ln(\tau) - 119,28$  и  $Q_{P(323)} =$  $56,30 \cdot \ln(\tau) - 238,36$ .Согласно представленным графическим зависимостям (рис. 3.7 a, 6) можно сделать вывод о том, что для ионов марганца (II), как и для ионов никеля (II), с увеличением температуры характерна интенсификация процесса сорбции. Продолжительность установления равновесного содержания ионов марганца в растворе и в фазе ионита сократилась с 10 ч до 90 мин при росте температуры с 298 до 323 К.

Для выявления самой медленной стадии, лимитирующей сорбцию ионов марганца на Lewatit TP 207, были проведены расчеты с полученными экспериментальными данными по формулам (2.14), (2.15), (2.18) и (2.19).

характеризующие Зависимости, внешнедифузионные процессы при температурах 298 и 323 К, представлены на рис. 3.7 в. В начальный период зависимости линейны и практически совпадают друг с другом, но с увеличением продолжительности сорбции на них появляются изломы, что свидетельствует об увеличении влияния внутридиффузионного массопереноса на процесс. Кроме этого становятся очевидными расхождения функций « $-\ln(1 - F) - \tau$ » при температурах 298 и 323 К, что говорит о большем влиянии температуры на гелевую диффузию ионов марганца (II), чем на пленочную. Линейный характер зависимости «F –  $\tau^{1/2}$ » (рис. 3.7 г) качественно свидетельствует о наличии вклада внутренней диффузии в кинетику сорбционного процесса. Таким образом, процесс извлечения марганца протекает в смешаннодиффузионном режиме, т.е. контролируется диффузией в пленке раствора (в начальный период) и в зерне сорбента (на последующих этапах).

При графическом решении зависимостей на рис. 3.7 *в*, *г*, а также исходя из расчетов по формулам (2.16) и (2.17), были определены и сведены в табл. 3.11 кинетические показатели диффузионного процесса при сорбции ионов марганца ионитом Lewatit TP 207.

Таблица 3.11 – Значения коэффициентов и констант скорости диффузии ионов Mn<sup>2+</sup> при их сорбции из однокомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207

Т, К	$\gamma, c^{-1}$	D <sub>г</sub> , м <sup>2</sup> /с	B, c <sup>-1</sup>	$k_{ m r}$ ммоль/дм $^{3}$ . $c^{1/2}$
298	1,06.10-3	1,91.10-12	3,01.10-4	1,33
323	1,17.10-3	$2,47 \cdot 10^{-12}$	3,90.10-4	2,45

На основании приведенных данных при росте температуры модельной системы с 298 до 323 К значение константы скорости внешней диффузии ( $\gamma$ ) возрастает лишь в 1,1 раза, а коэффициента и константы гелевой диффузии ( $D_{\Gamma}$  и В, соответственно) – в 1,3 раза; значение коэффициента уравнения гелевой диффузии ( $k_{\Gamma}$ ) при этом увеличивается в 1,8 раза. Следует отметить, что константы скорости внешней диффузии ионов марганца (II) в 3,5 раза превосходят соответствующие константы скорости внутренней диффузии при 298 К, а при 323 К – в 3 раза. Это свидетельствует о более быстром протекании процесса пленочной диффузии по сравнению с гелевой. Стоит также отметить, что при сорбции ионов марганца рост температуры оказывает слабое влияние на диффузионные процессы.

Как и при исследовании сорбции ионов никеля на следующем этапе обработки кинетических кривых были применены модели, позволяющие выявить вклад химического взаимодействия между ионами марганца и функциональными группами ионита Lewatit TP 207 в сорбционный процесс в целом: модели псевдопервого (2.18) и псевдовторого порядков (2.19), которые графически изображены на рис. 3.7 *д* и *е*, соответственно. При графическом решении данных зависимостей были определены и сведены в табл. 3.12 параметры кинетических моделей процесса обмена противоионами.

Таблица 3.12 – Значения параметров кинетических моделей реакции ионного обмена при сорбции ионов Mn<sup>2+</sup> ионитом Lewatit TP 207 из однокомпонентного раствора

	Параметры кинетических моделей							
Т, К	Т, К а∞, псевдопервый по		ый порядок	псевдовто	рой порядок			
	ммоль/дм <sup>3</sup>	$k_1, c^{-1}$	$R_1^2$	$k_2, c^{-1}$	$R_2^2$			
298	163,8	$1,13^{-1}10^{-3}$	0,989	5,93 <sup>-</sup> 10 <sup>-6</sup>	0,961			
323	229,3	1,49.10-3	0,987	6,10 <sup>-10-6</sup>	0,986			

Кинетические уравнения используемых моделей удовлетворительно описываются экспериментальными данными: коэффициенты детерминации для зависимости «ln( $a_{\infty}-a_{\tau}$ ) –  $\tau$ » при температурах 298 и 323 К равны 0,989 и 0,987 соответственно, а для зависимости « $\tau/a_{\tau} - \tau$ » при аналогичных температурах – 0,961 и 0,986 соответственно. Очевидно, что модель псевдопервого порядка чуть более точно описывает экспериментальные данные по сравнению с моделью псевдовторого порядка.

Кажущиеся энергии активации ( $E_A^*$ ) процесса ионного обмена при сорбции ионов марганца смолой Lewatit TP 207 были определены и расчетами по формуле (2.22), и графически по зависимости (2.23).

При определении кажущейся энергии активации по первому способу ее значение для модели псевдопервого порядка составило 8,46 кДж/моль, а для модели псевдовторого порядка (для сравнения) – 0,90 кДж/моль.

При определении кажущейся энергии активации по второму способу были построены зависимости «ln(k<sub>1</sub>) – T<sup>-1</sup>» и «ln(k<sub>2</sub>) – T<sup>-1</sup>» (рис. 3.8 *а* и *б*). По тангенсам углов наклона прямых было определено, что ее значение для модели псевдопервого порядка равно 8,85 кДж/моль, а для модели псевдовторого порядка – 0,88 кДж/моль при коэффициенте детерминации  $R^2 = 0,999$  в обоих случаях, что сопоставимо с результатами, полученными расчетным способом.



Рис. 3.8 – Зависимости «ln(k<sub>1</sub>) –  $T^{-1}$ » (*a*) и «ln(k<sub>2</sub>) –  $T^{-1}$ » (*б*) для процесса сорбции ионов Mn<sup>2+</sup> ионитом Lewatit TP 207 из однокомпонентного раствора

Исходя из невысокого значения кажущейся энергии активации (~8 кДж/моль) можно предположить, что реакция ионного обмена, протекающая в процессе сорбции ионов марганца на смоле Lewatit TP 207, не может являться лимитирующей. Следовательно, извлечение ионов ограничивают именно диффузионные процессы. По приведенным в табл. 3.11 значениям коэффициентов скорости пленочной (γ) и гелевой (В) диффузий можно сделать вывод, что сорбционный процесс замедляется при вхождении ионов марганца в зерно ионита.

<u>Термодинамические функции процесса активации.</u> По зависимости константы скорости реакции от температуры в рамках модели псевдопервого порядка были определены термодинамические характеристики процесса активации согласно ТАК. После логарифмирования уравнения (2.25) была получена зависимость «ln(k<sup>#</sup>/T) – T<sup>-1</sup>» (рис. 3.9 *a*).



Рис. 3.9 – Зависимости «ln(k<sup>#</sup>/T) – T<sup>-1</sup>» (*a*), «ln(k<sup>#</sup>·h/T·k·e) – T<sup>-1</sup>» (б) для процесса активации ионов Mn<sup>2+</sup> при их сорбции ионитом Lewatit TP 207 из однокомпонентного раствора

При графическом решении зависимости на рис. 3.9 *а* были определены и сведены в табл. 3.13 значения предэкспоненциального коэффициента ( $k_0^*$ ) и энергии активации в рамках ТАК ( $E_0^*$ ). Уравнение прямой имеет следующий вид:  $\ln(k^*/T) = -762,82T^{-1} - 9,92$ .

С учетом установленного значения коэффициента k<sub>o</sub><sup>#</sup> по формуле (2.27) было определено значение энтропии активации (ΔS<sup>#</sup>): 79,77 Дж/моль·К. Аналогичное значение было получено и при графическом решении

логарифмированного уравнения (2.28) путем построения зависимости  $(\ln(k^{\#}\cdot h/T\cdot k\cdot e) - T-1)$  (рис. 3.9 б). Положительная величина энтропии является свидетельством разрушения гидратных оболочек ионов марганца (II) при сорбции на ионите Lewatit TP 207 подобно ионам никеля (II).

Таблица 3.13 – Термодинамические функции процесса активации ионов Mn<sup>2+</sup> при их сорбции ионитом Lewatit TP 207 из однокомпонентного раствора

Сорбтив	Сорбент	$\ln(k^{\#}/T) - T^{-1}$			$\ln(k^{\#} \cdot h/T \cdot k \cdot e) - T^{-1}$		$\Delta H_{298}^{\#}$ ,	$\Delta G_{298}^{\#}$ ,
		ko <sup>#</sup> ,	E <sup>#</sup> 0,	$\mathbb{R}^2$	ΔS <sup>#</sup> , Дж/	$\mathbb{R}^2$	кДж/	кДж/
		$K^{-1} \cdot c^{-1}$	кДж/моль		моль·К		МОЛЬ	МОЛЬ
Mn <sup>2+</sup>	Lewatit TP 207	4 <b>,</b> 90·10 <sup>-5</sup>	6,34	0,999	79,77	0,999	+3,86	-19,91

В табл. 3.13 также приведены значения энтальпии (ΔH<sup>#</sup>) и свободной энергии Гиббса (ΔG<sup>#</sup>) активированного комплекса марганца, вычисленные по формулам (2.27) и (2.28), соответственно, для температуры 298 К. Положительная энтальпия свидетельствует об эндотермическом характере взаимодействия ионов с функциональными группами ионита. Отрицательная свободная энергия Гиббса – показатель самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении.

<u>Влияние водородного показателя на процесс сорбции.</u> Как и в случае с ионами никеля (II), в зависимости от pH жидкой фазы изменяется и распределение ионных форм марганца (II), стабильность которых можно оценить по константам устойчивости гидроксокомплексов. Для числа групп лиганда у центрального атома марганца от 1 до 4 константы устойчивости будут равны, соответственно:  $K_1 = [MnOH^+]/[Mn^{2+}] \cdot [OH^-]; K_{1,2} = [Mn(OH)_2]/[Mn^{2+}] \cdot [OH^-]^2; K_{1,2,3} = [Mn(OH)_3^-]/[Mn^{2+}] \cdot [OH^-]^3; K_{1,2,3,4} = [Mn(OH)_4^{2-}]/[Mn^{2+}] \cdot [OH^-]^4. Показатели констант устойчивости гидроксокомплексов марганца являются известными и равны, соответственно: <math>lgK_1 = 3,41; lgK_{1,2} = 5,8; lgK_{1,2,3} = 7,2; lgK_{1,2,3,4} = 7,7 [132]. Для приведенных значений показателей констант устойчивости были определены содержания ионных форм марганца в зависимости от pH. Их распределение представлено на рис. 3.10$ *а*.

Закономерности сорбционного извлечения ионов марганца ионитом Lewatit ТР 207 при варьировании pH модельного раствора были определены при следующих условиях: содержание марганца в растворе 230 мг/дм<sup>3</sup> (4,19 ммоль/дм<sup>3</sup>), объем
раствора 50 см<sup>3</sup>, Ж:Т = 200, температура раствора 298 К, pH раствора от 7 до 11, продолжительность взаимодействия 3 ч, скорость перемешивания 200 об/мин.



Рис. 3.10 – Зависимости содержания ионных форм марганца [*1* – Mn<sup>2+</sup>; *2* – Mn(OH)<sup>+</sup>; *3* – Mn(OH)<sub>2</sub>; *4* – Mn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>; *5* – Mn(OH)<sub>4</sub><sup>2–</sup>] (*a*), степени извлечения (*1*) и статической обменной емкости (*2*) при сорбции на Lewatit TP 207 (*б*) от pH жидкой фазы

Экспериментальные количественные характеристики сорбции ионов марганца (II) на ионообменной смоле Lewatit TP 207 в зависимости от pH модельного раствора представлены в табл. 3.14 и на рис. 3.10 б.

Таблица 3.14 – Экспериментальные показатели сорбции ионов Mn<sup>2+</sup> из однокомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных pH жидкой фазы

pН	С <sub>Р</sub> , ммоль/дм <sup>3</sup>	β, %	$Q_P$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	K <sub>PAC</sub>
7,0	3,09	26,1	197,3	63,8
8,0	2,91	30,4	230,0	79,0
8,5	2,73	34,8	262,8	96,3
9,0	2,28	45,7	344,7	151,5
9,5	1,38	67,0	505,3	365,3
10,0	1,11	73,5	554,4	499,5
10,5	1,27*	69,6*	524,9*	412,0*
11,0	1,35**	67,8**	511,7**	379,9**

\* возможно, что на значение показателя оказывает влияние появление Mn(OH)2.

\*\* возможно, что на значение показателя оказывает влияние появление Mn(OH)<sub>2</sub> и Mn(OH)<sub>3</sub>-.

В соответствии с представленными данными существенный рост извлечения ионов марганца и обменной емкости ионита происходит в диапазоне pH от 8,5 до 10: β – с 34,8 до 73,5 %; Q<sub>P</sub> – с 262,8 до 554,5 ммоль/дм<sup>3</sup>.

Отмеченный рост сорбционных показателей главным образом обусловлен появлением, в соответствии с кривыми на рис. 3.10 *а*, однозарядных гидроксокатионов  $Mn(OH)^+$  при pH  $\ge$  8,5, которые вступают в процесс обмена

противоионами с функциональными группами Lewatit TP 207 легче, чем ионы Mn<sup>2+</sup>. Наряду с этим некоторое влияние может оказывать и диссоциация иминодиуксусных групп ионита.

В соответствии с формой кривых на рис. 3.10 б и данными в табл. 3.14 в конце исследуемого диапазона pH значения степени извлечения и обменной емкости сорбента немного уменьшаются. Это может происходить в результате появления нерастворимого гидроксида марганца при pH  $\geq$  10, а также отрицательно заряженных ионов Mn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, которые исключаются из сорбционного процесса, при pH  $\geq$  11.

## 3.3 Сорбция ионов никеля и марганца из двухкомпонентного раствора

<u>Влияние соотношения жидкой и твердой фаз.</u> Закономерности сорбционного извлечения ионов никеля (II) и марганца (II) ионообменной смолой Lewatit TP 207 при изменении соотношения жидкой и твердой фаз были определены при следующих условиях: содержание никеля в модельном растворе 170 мг/дм<sup>3</sup> (2,90 ммоль/дм<sup>3</sup>), марганца – 260 мг/дм<sup>3</sup> (4,73 ммоль/дм<sup>3</sup>), объем исходного раствора 50 см<sup>3</sup>, Ж:Т от 50 до 5000, температура раствора 300 К, pH раствора 6, продолжительность контакта 24 ч, скорость перемешивания 200 об/мин.

Экспериментальные количественные характеристики сорбционного извлечения ионов никеля и марганца в зависимости от различных соотношений Ж:Т приведены в табл. 3.15.

На рис. 3.11 *а* изображены зависимости степени извлечения ионов никеля и марганца из двухкомпонентного раствора от соотношения Ж:Т. На рис. 3.11 *б*, для сравнения, приведены аналогичные зависимости для соответствующих однокомпонентных растворов.

Приведенные зависимости показывают, что в присутствии конкурирующих ионов никеля в двухкомпонентном растворе в значительной степени подавляется сорбция ионов марганца: так при Ж:Т = 50 извлечение никеля в 6 раз выше, чем марганца, а при Ж:Т = 5000 извлечение последнего находится практически на

Таблица 3.15 – Экспериментальные показатели сорбции ионов  $Ni^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  из двухкомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных соотношениях Ж:Т

r r r r	r r r r							
Ж:Т	$C_P$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	β, %	$Q_P$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	Kpac				
Ni <sup>2+</sup> (2,90 ммоль/дм <sup>3</sup> )								
5000	2,56	11,8	1534,5	600,6				
2000	2,21	23,6	1227,6	554,5				
1000	1,87	35,3	919,8	490,8				
500	1,52	47,7	621,0	409,6				
200	0,92	68,2	355,7	386,1				
100	0,43	85,3	222,3	521,8				
50	0,23	92,1	119,7	521,8				
	Ν	In <sup>2+</sup> (4,73 ммоль/дм	3)					
5000	4,72	0,7	144,0	30,6				
2000	4,64	1,9	163,8	35,3				
1000	4,55	3,9	163,8	36,0				
500	4,46	5,8	122,9	27,6				
200	4,37	7,7	65,5	15,0				
100	4,19	11,5	49,1	11,7				
50	4,00	15,4	32,8	8,2				





На рис. 3.12 изображены изотермы сорбции ионов никеля и марганца из одно- и двухкомпонентных растворов на катионите Lewatit TP 207.

По рис. 3.12 *а* видно, что изотермы сорбции ионов никеля из одно- и двухкомпонентных модельных растворов практически совпадают друг с другом; незначительные расхождения наблюдаются в области формирования

полимолекулярных слоев: при  $C_P \ge 1,5$  ммоль/дм<sup>3</sup> – в однокомпонентном растворе и при  $C_P \ge 1,0$  ммоль/дм<sup>3</sup> – в двухкомпонентном.



Рис. 3.12 – Изотермы сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> (*a*) и Mn<sup>2+</sup> (*б*) ионитом Lewatit TP 207 из однокомпонентных (*1*) и двухкомпонентных (*2*) растворов при различных соотношениях  $\mathcal{X}$ :Т

Изотермы сорбции ионов марганца (рис. 3.12 б) характеризуются более существенными различиями. При извлечении металла из однокомпонентного раствора область мономолекулярной сорбции находится в пределах значений  $C_P \leq 2,0$  ммоль/дм<sup>3</sup>. Однако в случае с двухкомпонентным раствором она расширяется в два раза – до значений  $C_P \leq 4,0$  ммоль/дм<sup>3</sup>. Следует также отметить, что значения статической обменной емкости ионита Lewatit TP 207 по марганцу, полученные для двухкомпонентной системы, примерно в 2 раза ниже, чем значения, полученные для однокомпонентной.

При графическом решении изотерм сорбции ионов никеля и марганца для двухкомпонентной системы (рис. 3.13) по моделям Ленгмюра (2.9) и Фрейндлиха (2.11) были определены и сведены в табл. 3.16 константы сорбционного процесса.

Таблица 3.16 – Результаты графического решения изотрем сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> из двухкомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных соотношениях Ж:Т по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

		Моде	Модель Фрейндлиха				
Сорбтив	Сорбент	Qs, ммоль/дм <sup>3</sup>	K <sub>ADS</sub> , дм <sup>3</sup> /ммоль	R <sup>2</sup>	Ks	n	$\mathbb{R}^2$
Ni <sup>2+</sup>	Lawatit TD 207	740,7	1,023	0,991	379,5	0,597	0,985
Mn <sup>2+</sup>	Lewallt IP 207	48,6	0,511	0,995	18,5	0,416	0,995



Рис. 3.13 – Графическое решение изотерм сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> (*a*, *e*) и Mn<sup>2+</sup> (*б*, *c*) ионообменной смолой Lewatit TP 207 из двухкомпонентного раствора согласно моделям Ленгмюра (*a*, *б*) и Фрейндлиха (*в*, *c*) при различных соотношениях Ж:Т

Из табл. 3.16 следует, что емкость катионита Lewatit TP 207 при заполнении мономолекулярного слоя ( $Q_s$ ) ионами никеля в двухкомпонентной системе больше в 15,2 раза, чем при заполнении ионами марганца. Для сравнения, в монокомпонентных системах емкость по первым была в 13,4 раза больше, чем по вторым. Таким образом, в присутствии конкурирующих ионов никеля емкость смолы по ионам марганца снижается.

Константа К<sub>ADS</sub> характеризует энергию взаимодействия сорбента с сорбатом. Наиболее информативен данный показатель для многокомпонентных систем. Исходя из значений константы в табл. 3.16, можно сделать вывод о том, что взаимодействие Lewatit TP 207 с ионами никеля в двухкомпонентном растворе в два раза сильнее, чем с ионами марганца.

77

Известно, что чем меньше радиус гидратируемого иона, тем больше его сродство к ионообменной смоле и выше селективность извлечения. Согласно справочным данным, радиус иона Mn<sup>2+</sup> равен 0,091 нм, а иона Ni<sup>2+</sup> – 0,074 нм [132]. Исходя из приведенного выше утверждения, никель должен лучше сорбироваться на ионите Lewatit TP 207 по сравнению с ионами марганца, что согласуется с экспериментально полученными результатами.

На основании приведенных в табл. 3.15 коэффициентов распределения (К<sub>РАС</sub>) были рассчитаны и сведены в табл. 3.17 коэффициенты разделения (D<sub>P</sub>), характеризующие способность ионита Lewatit TP 207 к разделению ионов никеля и марганца в двухкомпонентной системе.

Таблица 3.17 – Коэффициенты разделения ионов Ni<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> при их сорбции из двухкомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных соотношениях Ж:Т

Ж:Т	50	100	200	500	1000	2000	5000
D <sub>P</sub> (Ni/Mn)	63,63	44,60	25,74	14,84	13,63	15,71	19,63

Значения D<sub>P</sub> значительно больше 1, следовательно, разделение ионов никеля и марганца можно эффективно произвести с использованием исследуемого ионита.

<u>Кинетика процесса сорбции.</u> Закономерности кинетики сорбционного извлечения ионов никеля (II) и марганца (II) ионитом Lewatit TP 207 были определены при следующих условиях: содержание никеля в двухкомпонентном модельном растворе 170–180 мг/дм<sup>3</sup> (2,90–3,07 ммоль/дм<sup>3</sup>), марганца – 230–250 мг/дм<sup>3</sup> (4,19–4,55 ммоль/дм<sup>3</sup>), объем исходного раствора 50 см<sup>3</sup>, Ж:T = 200, температура раствора от 296 до 333 К, pH раствора 6, продолжительность контакта от 2 до 180 мин, скорость перемешивания 200 об/мин.

Экспериментальные количественные показатели сорбции ионов никеля и марганца в зависимости от температуры раствора и продолжительности его контакта с фазой катионита представлены в табл. 3.18.

При увеличении длительности контакта ионита с двухкомпонентным раствором с 120 до 10800 с при температуре 296 К степень извлечения ионов никеля увеличивается с 11,8 до 58,8 %, а коэффициент распределения – с 24,0 до 257,3. При температуре 333 К наибольшие значения приведенных показателей

достигаются раньше – через 5400 с: степень извлечения ионов никеля возрастает с 27,8 до 77,8 %, а коэффициент распределения – с 69,3 до 630,4.

Таблица 3.18 – Экспериментальные показатели сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> из двухкомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных температурах раствора и продолжительностях его контакта с твердой фазой

τ, c	Т = 296 / 333 К								
	$C_P$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	β, %	$Q_P$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	K <sub>PAC</sub>					
Ni <sup>2+</sup> (2,90 / 3,07 ммоль/дм <sup>3</sup> )									
120	2,56 / 2,21	11,8 / 27,8	61,4 / 153,4	24,0 / 69,3					
300	2,39 / 1,87	17,7 / 38,9	92,0 / 214,6	38,6 / 114,5					
600	2,13 / 1,53	26,5 / 50,0	138,1 / 275,9	64,9 / 180,0					
1200	1,96 / 1,19	32,4 / 61,1	168,7 / 337,3	86,1 / 283,0					
1800	1,75 / 1,02	39,6 / 66,7	206,3 / 367,9	117,9 / 360,0					
2700	1,53 / 0,85	47,1 / 72,2	245,3 / 398,5	160,0 / 467,8					
3600	1,45 / 0,77	50,0 / 75,0	260,6 / 414,0	180,0 / 540,5					
5400	1,36 / 0,68	52,9 / 77,8	275,9 / 429,3	202,5 / 630,4					
10800	1,19 / 0,68	58,8 / 77,8	306,7 / 429,3	257,3 / 630,4					
	Mn <sup>2-</sup>	+ (4,55 / 4,19 ммоль/	′дм <sup>3</sup> )						
120	4,10 / 3,64	10,0 / 13,0	81,9 / 98,3	20,0 / 27,0					
300	4,00 / 3,55	12,0 / 15,2	98,3 / 114,7	24,6 / 32,3					
600	3,91 / 3,46	14,0 / 17,4	114,7 / 131,0	29,3 / 37,9					
1200	3,86 / 3,46	15,2 / 17,4	124,4 / 131,0	32,2 / 37,9					
1800	3,82 / 3,46	16,0 / 17,4	131,0 / 131,0	34,3 / 37,9					
2700	3,79 / 3,46	16,8 / 17,4	137,5 / 131,0	36,3 / 37,9					
3600	3,73 / 3,46	18,0 / 17,4	147,4 / 131,0	39,5 / 37,9					
5400	3,64 / 3,46	20,0 / 17,4	163,8 / 131,0	45,0 / 37,9					
10800	3,64 / 3,46	20,0 / 17,4	163,8 / 131,0	45,0 / 37,9					

В отношении процесса сорбционного извлечения марганца необходимо отметить следующее: при температуре 296 К равновесие в системе достигается через 5400 с, извлечение ионов металла при этом увеличивается с 10 до 20 %, а коэффициент распределения – с 20 до 45; при повышении температуры раствора до 333 К равновесное состояние наблюдается уже через 600 с, извлечение ионов марганца при этом увеличивается с 13 до 17,4%, а коэффициент распределения – с 27 до 37,9.

В целом поведение ионов никеля при увеличении температуры рассматриваемой системы является достаточно предсказуемым: рост степени извлечения, а также обменной емкости ионита по ионам никеля наблюдались и при проведении сорбции из однокомпонентного раствора. Однако ионы марганца в двухкомпонентном растворе при повышении температуры ведут себя иначе по сравнению с соответствующим однокомпонентным: в данном случае наблюдается небольшое снижение либо сопоставимый уровень значений степени извлечения и емкости ионита по ионам марганца. Возможно, это связано со существенно большим «сродством» никеля к сорбенту по сравнению с марганцем, что следует из полученных ранее (разделы 3.1 и 3.2) значений констант адсорбционного равновесия (К<sub>ADS</sub>).

На рис. 3.14 представлены кинетические кривые сорбции ионов никеля (II) и марганца (II) из рассматриваемой двухкомпонентной системы на катионите Lewatit TP 207 при температурах 296 и 333 К.



Рис. 3.14 – Зависимости «Q<sub>P</sub> –  $\tau$ » (*a*, *б*), «F –  $\tau$ » (*в*, *г*) при сорбции Ni<sup>2+</sup> (*a*, *в*) и Mn<sup>2+</sup> (*б*, *г*) из двухкомпонентного раствора на Lewatit TP 207 при температурах 296 (*1*) и 333 К (2)

Зависимости статической обменной емкости ионита по ионам никеля от длительности контакта с раствором (до 3000 с) при температурах 296 и 333 К достаточно точно могут быть описаны уравнениями, соответственно: Q<sub>P(296-Ni)</sub> =  $60,35 \cdot \ln(\tau) - 242,60$  и  $Q_{P(333-Ni)} = 79,32 \cdot \ln(\tau) - 230,18$ . Аналогично, для марганца:  $Q_{P(296-Mn)} = 18,52 \cdot \ln(\tau) - 6,51$  и  $Q_{P(333-Mn)} = 20,23 \cdot \ln(\tau) + 0,80$  (последнее уравнение справедливо в диапазоне 0–600 с).

На основании приведенных в табл. 3.18 коэффициентов распределения (К<sub>РАС</sub>) были рассчитаны и сведены в табл. 3.19 коэффициенты разделения (D<sub>P</sub>) ионов никеля и марганца при их извлечении ионитом Lewatit TP 207 из двухкомпонентной системы.

Таблица 3.19 – Коэффициенты разделения ионов Ni<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> при их сорбции из двухкомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных продолжительностях контакта и температурах

	1 11								
τ, c	120	300	600	1200	1800	2700	3600	5400	10800
D <sub>P</sub> (Ni/Mn) 296 K	1,20	1,57	2,22	2,67	3,44	4,41	4,56	4,50	5,72
D <sub>P</sub> (Ni/Mn) 333 K	2,57	3,54	4,75	7,47	9,50	12,34	14,26	16,63	16,63

В первые 300 с при температуре 296 К коэффициенты D<sub>P</sub> близки к единице, что говорит о трудности разделения ионов при малом времени контакта. С увеличением времени экспозиции ионита в растворе до 2700–5400 с, в период приближения концентрации ионов марганца в растворе к равновесной, коэффициент разделения достигает уровня 4,4–4,6, а после ее достижения увеличивается к 180 мин до 5,7. Повышение температуры жидкой фазы до 330 К приводит к резкому увеличению значений коэффициентов разделения: в 2,1–3,7 раза больше значений, полученных при температуре 296 К, во всем исследуемом диапазоне продолжительности контакта и достигает максимального значения в данном диапазоне – 16,6. Интенсивный рост коэффициента разделения при температуре 333 К обусловлен более быстрым достижением равновесной концентрации ионов марганца в растворе: через 600 с контакта с ионитом.

Для выявления стадии, лимитирующей процесс сорбции исследуемых ионов, по имеющимся экспериментальным данным были осуществлены расчеты при помощи уравнений (2.14), (2.15), (2.18) и (2.19).

Зависимости, характеризующие внешнедифузионные процессы при 296 и 333 К, представлены на рис. 3.15 *а* и *б*, а внутридиффузионные – на рис. 3.15 *в* и *г*.



Рис. 3.15 – Зависимости, характеризующие диффузионные процессы, «–ln(1–F) – т» (*a*,  $\delta$ ), «F –  $\tau^{1/2}$ » (*в*, *г*) при сорбции Ni<sup>2+</sup> (*a*, *в*) и Mn<sup>2+</sup> ( $\delta$ , *г*) из двухкомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при температурах 296 (1) и 333 К (2)

Характер зависимостей в целом совпадает с графической интерпретацией диффузионных процессов в монокомпонентных растворах ионов никеля и марганца. Для последних различие углов наклона (констант скорости внешней диффузии) линейных зависимостей «–ln(1 – F) – т», построенных для начального периода взаимодействия жидкой и твердой фаз в двухкомпонентном растворе при температурах 296 и 333 К, становится более очевидным по сравнению с сорбцией из монокомпонентного раствора, что свидетельствует о существенном влиянии ионов никеля на процесс пленочной диффузии ионов марганца.

При графическом решении зависимостей на рис. 3.15, а также исходя из расчетов по формулам (2.16) и (2.17), были определены и сведены в табл. 3.20

82

кинетические показатели диффузионного процесса при сорбции конкурирующих ионов никеля и марганца ионитом Lewatit TP 207.

ионит Lewalt ТР 207 при сороции из двухкомпонентного раствора								
Т, К	$\gamma, c^{-1}$	$k_{\Gamma}$ ммоль/дм $^{3}$ ·c $^{1/2}$						
	Ni <sup>2+</sup>							
296	1,57.10-3	$1,24.10^{-12}$	1,96.10-4	4,02				
333	3,62.10-3	4,35 <sup>.</sup> 10 <sup>-12</sup>	6,86.10-4	4,47				
		Mn <sup>2+</sup>						
296	5,62.10-3	5,88 <sup>.</sup> 10 <sup>-12</sup>	9,27 <sup>.</sup> 10 <sup>-4</sup>	0,89				
333	$10,84 \cdot 10^{-3}$	$12,43 \cdot 10^{-12}$	$19,61 \cdot 10^{-4}$	2,41				

Таблица 3.20 – Значения коэффициентов и констант скорости диффузии ионов  $Ni^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  в ионит Lewatit TP 207 при сорбции из двухкомпонентного раствора

При увеличении температуры модельного двухкомпонентного раствора с 296 до 333 К показатели скорости диффузии изменяются следующим образом: константа внешней диффузии ( $\gamma$ ) ионов никеля возрастает в 2,3 раза, а марганца – в 1,9 раз; коэффициент и константа гелевой диффузии ( $D_{\Gamma}$  и B, соответственно) ионов никеля увеличиваются в 3,5 раза, а марганца – в 2,1 раза; коэффициент уравнения гелевой диффузии ( $k_{\Gamma}$ ) ионов никеля изменяется незначительно – в 1,1 раза, в отличие от ионов марганца – увеличивается в 2,7 раза. Следует отметить, что константы скорости внешней диффузии ионов никеля и марганца в 8 и 6,1 раза, соответственно, превосходят константы скорости внутренней диффузии при 296 К, а при 333 К – в 5,3 и 5,5 раза, соответственно.

Скорости протекания внешней диффузии ионов никеля в моно- и двухкомпонентных системах сопоставимы, тогда как для ионов марганца наблюдается ускорение процесса в двухкомпонентной системе. Скорость протекания внутренней диффузии ионов никеля в гелевую фазу ионита замедляется в присутствии ионов марганца, тогда как для последних, в присутствии первых, – ускоряется. Возможно, это связано с быстрым достижением предельной емкости Lewatit TP 207 по ионам марганца.

Для выявления вклада химических взаимодействий в процессы сорбции ионов никеля (II) и марганца (II) из двухкомпонентного раствора кинетические кривые были обработаны с использованием моделей псевдопервого и псевдовторого порядков. Данные модели представлены в виде зависимостей «ln( $a_{\infty} - a_{\tau}$ ) –  $\tau$ » (рис. 3.16 *а* и б) и « $\tau/a_{\tau} - \tau$ » (рис. 3.16 *в* и *г*), соответственно.





При графическом решении представленных на рис. 3.16 зависимостей были установлены и сведены в табл. 3.21 значения параметров кинетических моделей процесса обмена противоионами в процессе сорбции никеля и марганца.

Таблица	3.21 –	Значения	параметров	кинетических	моделей	реакций	ионного	обмена	при
сорбции	ионов Ni	<sup>2+</sup> и Mn <sup>2+</sup>	ионитом Lew	atit TP 207 из ді	вухкомпо	нентного	раствора		-

	Параметры кинетических моделей								
Т, К	<b>a</b> ∞,	псевдоперв	ый порядок	псевдовторой порядок					
	ммоль/дм <sup>3</sup>	$k_1, c^{-1}$	$R_1^2$	$k_2, c^{-1}$	$R_2^2$				
Ni <sup>2+</sup>									
296	355,7	0,63.10-3	0,997	5,73.10-6	0,995				
333	429,3	$1,21 \cdot 10^{-3}$	0,990	12,47.10-6	0,988				
			Mn <sup>2+</sup>						
296	163,8	$1,07.10^{-3}$	0,995	5,43.10-5	0,998				
333	131,0	3,85.10-3	0,994	11,20.10-5	0,998				

84

Кинетические уравнения моделей удовлетворительно используемых описываются экспериментальными данными, т.к коэффициенты детерминации (R<sup>2</sup>) для представленных на рис. 3.16 зависимостей близки к единице. Разница коэффициентами дальнейшего между невелика, но для описания межмолекулярного взаимодействия в системе «сорбат – сорбент», как и в случае с монокомпонентными растворами, была выбрана модель псевдопервого порядка.

Кажущиеся энергии активации ( $E_A^*$ ) процесса ионного обмена при сорбции ионов никеля и марганца смолой Lewatit TP 207 были определены и расчетами по формуле (2.22), и графически по зависимости (2.23).

В результате расчетов были получены следующие значения энергий активации для ионов никеля и марганца: согласно модели псевдопервого порядка – 14,45 и 28,36 кДж/моль, соответственно; согласно модели псевдовторого порядка (для сравнения) – 18,66 и 16,03 кДж/моль, соответственно. Графическое решение зависимостей на рис. 3.17 приводит к получению близких результатов: 14,46 и 28,29 кДж/моль согласно модели псевдопервого порядка, 17,20 и 15,94 кДж/моль согласно модели псевдовторого порядка для никеля и марганца, соответственно.



Рис. 3.17 – Зависимости «ln(k<sub>1</sub>) – T<sup>-1</sup>» (*a*) и «ln(k<sub>2</sub>) – T<sup>-1</sup>» (*б*) для процесса сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> (*I*) и Mn<sup>2+</sup> (*2*) ионитом Lewatit TP 207 из двухкомпонентного раствора

Следует отметить, что в двухкомпонентной системе значение E<sub>A</sub>\* для ионов никеля уменьшается в 2,8 раза по сравнению с однокомпонентной, а для ионов марганца – увеличивается в 2,2 раза.

Полученные значения E<sub>A</sub>\* свидетельствуют о малом влиянии химического взаимодействия в системе «сорбат – сорбент» на процесс сорбции. С учетом ранее сделанных выводов относительно процесса диффузии решающий вклад в лимитирование скорости извлечения ионов вносит гелевая диффузия.

<u>Термодинамические функции процесса активации.</u> В результате логарифмирования уравнения (2.25) были получены зависимости констант скорости реакций ионного обмена от температуры в рамках модели псевдопервого порядка (рис. 3.18 *а*). Для ионов никеля уравнение зависимости имеет следующий вид:  $\ln(k^{\#}/T) = -1422, 1 \cdot T^{-1} - 8, 25, -$  для ионов марганца:  $\ln(k^{\#}/T) = -3089, 4 \cdot T^{-1} - 2, 10$ . Графическое решение данных зависимостей позволило установить значения соответствующих термодинамических показателей процесса активации исследуемых ионов согласно ТАК (табл. 3.22).



Рис. 3.18 – Зависимости «ln(k<sup>#</sup>/T) – T<sup>-1</sup>» (*a*), «ln(k<sup>#</sup>·h/T·k·e) – T<sup>-1</sup>» (*б*) для процесса активации ионов Ni<sup>2+</sup> (*1*) и Mn<sup>2+</sup> (*2*) при их сорбции ионитом Lewatit TP 207 из двухкомпонентного раствора Таблица 3.22 – Термодинамические функции процесса активации ионов Ni<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> при их сорбции ионитом Lewatit TP 207 из двухкомпонентного раствора

		$\ln(k^{\#}/T) - T^{-1}$			$\ln(k^{\#}\cdot h/T\cdot k\cdot)$	$e) - T^{-1}$	$\Delta H_{296}^{\#}$ ,	$\Delta G_{296}^{\#}$ ,
Сорбтив	Сорбент	k <sub>o</sub> #,	E <sup>#</sup> 0,	$\mathbf{P}^2$	ΔS <sup>#</sup> , Дж/	$\mathbf{P}^2$	кДж/	кДж/
		$K^{-1} \cdot c^{-1}$	кДж/моль	K	моль·К	K	МОЛЬ	МОЛЬ
Ni <sup>2+</sup>	Lewatit	2,59.10-4	11,82	0,999	93,61	0,999	+9,36	-18,35
Mn <sup>2+</sup>	TP 207	0,122	25,69	0,999	144,80	0,999	+23,23	-19,63

Энергия активации, необходимая для протекания реакции ионного обмена между ионами никеля и функциональными группами Lewatit TP 207 в двухкомпонентном растворе в 3 раза меньше, чем было необходимо для реакции в

однокомпонентном. Для ионов марганца – наоборот: требуемая энергия в двухкомпонентном растворе в 4,1 раза больше, чем в однокомпонентном.

С учетом установленных значений коэффициентов  $k_0^{\#}$  по формуле (2.27) были определены энтропии активации ( $\Delta S^{\#}$ ): для никеля – 93,61 Дж/моль·К, для марганца – 144,80 Дж/моль·К. Аналогичные значения были получены при графическом решении зависимости «ln( $k^{\#}\cdot h/T\cdot k\cdot e$ ) –  $T^{-1}$ » (рис. 3.18 б). По сравнению с монокомпонентными системами значение  $\Delta S^{\#}$  снизилось в 1,9 раза для ионов никеля и увеличилось в 1,8 раза для ионов марганца.

В табл. 3.22 также приведены значения энтальпий ( $\Delta H^{\#}$ ) и свободных энергий Гиббса ( $\Delta G^{\#}$ ) активированных комплексов никеля и марганца, вычисленные по формулам (2.29) и (2.30), соответственно, для температуры 296 К.

Если привести значения  $\Delta H^{\#}$  и  $\Delta G^{\#}$  в одно- и двухкомпонентной системах к одной температуре, например, 298 К, то можно сравнить характер изменений данных термодинамических функций. Если для свободной энергии Гиббса в исследуемых системах они выражены слабо (в пределах погрешности) и происходят в диапазоне от (-18,55) до (-19,94) кДж/моль, то для теплосодержания (энтальпии) - более существенны. Так при образовании связи между ионами никеля и функциональными группами ионита система поглощает меньше тепла в двухкомпонентном растворе, чем в однокомпонентном: 9,34 и 32,63 кДж/моль, соответственно. С другой стороны, при образовании связи между ионами марганца функциональными группами система больше И поглошает тепла В двухкомпонентном растворе, чем в однокомпонентном: 23,21 против 3,86 кДж/моль, соответственно.

<u>Влияние водородного показателя на процесс сорбции.</u> Закономерности сорбционного извлечения ионов никеля (II) и марганца (II) смолой Lewatit TP 207 при изменении показателя pH модельного двухкомпонентного раствора были определены при следующих условиях: содержание никеля в модельном растворе 180 мг/дм<sup>3</sup> (3,07 ммоль/дм<sup>3</sup>), марганца – 230 мг/дм<sup>3</sup> (4,19 ммоль/дм<sup>3</sup>), объем раствора 50 см<sup>3</sup>, Ж:Т = 200, температура раствора 300 К, pH от 6 до 11, продолжительность контакта 3 ч, скорость перемешивания 200 об/мин.

Экспериментальные количественные характеристики сорбции никеля и марганца на ионообменной смоле в зависимости от pH модельного двухкомпонентного раствора представлены в табл. 3.23 и на рис. 3.19.

Таблица 3.23 – Экспериментальные показатели сорбции ионов  $Ni^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  из двухкомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных pH жидкой фазы

рН	С <sub>Р</sub> , ммоль/дм <sup>3</sup>	β, %	<b>Q</b> <sub>P</sub> , ммоль/дм <sup>3</sup>	Крас				
Ni <sup>2+</sup> (3,07 ммоль/дм <sup>3</sup> )								
6,0	1,31	57,2	315,7	240,6				
7,0	1,29	57,8	319,0	246,5				
8,0	1,26	58,9	325,1	258,0				
8,5	0,60	80,6	444,6	746,0				
9,0	0,43*	86,1*	475,2*	1115,5*				
9,5	0,34*	88,9*	490,5*	1438,4*				
10,0	0,29*	90,5*	499,7*	1723,0*				
11,0	0,29*	90,5*	499,7*	1723,0*				
	Mr	n <sup>2+</sup> (4,19 ммоль/ди	M <sup>3</sup> )					
6,0	3,82	8,7	65,5	17,1				
7,0	3,77	9,9	74,9	19,9				
8,0	3,64	13,0	98,3	27,0				
8,5	2,95	29,5	222,5	75,4				
9,0	2,18	47,8	360,4	165,0				
9,5	1,85	55,8	420,5	227,3				
10,0	1,66	60,4	455,4	275,0				
11,0*	1,64*	60,9*	458,6*	280,0*				

\* возможно, что на значение показателя оказывает влияние осаждение Ni(OH)2 или Mn(OH)2.



Рис. 3.19 – Зависимости степени извлечения (*a*) и статической обменной емкости (*б*) при сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> (*1*) и Mn<sup>2+</sup> (*2*) на ионите Lewatit TP 207 от pH жидкой фазы

В соответствии с представленными данными существенный рост извлечения ионов никеля и обменной емкости ионита Lewatit TP 207 происходит в диапазоне pH от 8 до 8,5: β – с 59 до 81 %; Q<sub>P</sub> – с 325 до 445 ммоль/дм<sup>3</sup>. Однако,

если в отношении никеля данный рост носит резкий, скачкообразный характер, то при сорбции марганца он более плавный и растянутый в интервале pH от 8 до 9.5: β − с 13 до 56%; Q<sub>P</sub> − с 98 до 421 ммоль/дм<sup>3</sup>. Факторы, обуславливающие рост извлечения ионов металлов и обменной емкости ионита, подробно описаны в разделах 3.1 и 3.2.На основании приведенных в табл. 3.23 коэффициентов распределения (КРАС) были рассчитаны и сведены в табл. 3.24 коэффициенты разделения ( $D_P$ ) ионов никеля и марганца при сорбции на ионите Lewatit TP 207. Таблица 3.24 – Коэффициенты разделения ионов Ni<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> при их сорбции из двухкомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных pH жидкой фазы 6.0 7.0 10.0 pН 8.0 8.5 9.0 9.5 11,0

Из представленных значений  $D_P$  следует, что увеличение pH жидкой фазы приводит к уменьшению эффективности разделения ионов никеля и марганца, что связано с появлением однозарядных гидроксокатионов NiOH<sup>+</sup> и MnOH<sup>+</sup>, извлечение которых протекает с меньшими энергетическими затратами, чем двухзарядных ионов Ni<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>. Следовательно, для селективного выделения ионов никеля и, соответственно, для ограничения сорбции ионов марганца pH раствора следует поддерживать в нейтральной области: от 6 до 7.

9,89

6,76

6,33

6.27

6,15

 $D_P(Ni/Mn)$ 

14,07

12,38

9,56

## 3.4 Сорбция ионов никеля и марганца из трехкомпонентного раствора, содержащего ионы меди

Ранее было установлено, что ионы никеля (II) обладают бо́льшим «сродством» к ионообменной смоле Lewatit TP 207, чем ионы марганца (II), что выражается в гораздо лучшем извлечении первых из двухкомпонентного раствора. Однако известно, что смолы, подобные исследуемой, также селективны по отношению к ионам меди (II), поэтому в данном разделе рассмотрено влияние их присутствия на процессы сорбции ионов никеля и марганца, причем основное внимание было уделено установлению кинетических и термодинамических характеристик процесса сорбционного извлечения металлов.

Закономерности кинетики сорбционного извлечения ионов никеля (II), марганца (II) и меди (II) на ионите Lewatit TP 207 были установлены при

следующих условиях: содержание никеля в трехкомпонентном модельном растворе 210 мг/дм<sup>3</sup> (3,58 ммоль/дм<sup>3</sup>), марганца – от 180 до 190 мг/дм<sup>3</sup> (3,28–3,46 ммоль/дм<sup>3</sup>), меди – от 190 до 200 мг/дм<sup>3</sup> (2,99–3,15 ммоль/дм<sup>3</sup>), объем исходного раствора 50 см<sup>3</sup>, Ж:Т = 200, температура раствора от 298 до 335 К, pH раствора 6, продолжительность контакта от 2 до 150 мин, скорость перемешивания 200 об/мин.

Экспериментальные количественные характеристики сорбции ионов никеля, марганца и меди в зависимости от температуры раствора и продолжительности его контакта с твердой фазой представлены в табл. 3.25.

Таблица 3.25 – Экспериментальные показатели сорбции ионов Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> из трехкомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных температурах раствора и продолжительностях его контакта с твердой фазой

		T=298	8 / 335 K	
1, 0	$C_P$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	β, %	$Q_P$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	Kpac
	Ni <sup>2+</sup> (	3,58 ммоль/дм <sup>3</sup> )		
120	3,41 / 3,07	4,8 / 14,3	30,6 / 92,0	9,0 / 30,0
300	3,32 / 2,55	7,2 / 28,6	46,1 / 184,0	13,9 / 72,0
600	3,24 / 2,39	9,5 / 33,3	61,4 / 214,6	19,0 / 90,0
1200	3,07 / 2,21	14,3 / 38,1	92,0 / 245,3	30,0 / 110,8
1800	2,90 / 2,04	19,0 / 42,9	122,6 / 275,9	42,3 / 135,0
2700	2,73 / 1,62	23,8 / 54,8	153,4 / 352,6	56,3 / 217,9
3600	2,73 / 1,60	23,8 / 55,2	153,4 / 355,7	56,3 / 222,2
5400	2,73 / 1,58	23,8 / 55,7	153,4 / 358,7	56,3 / 226,5
9000	2,73 / 1,55	23,8 / 56,7	153,4 / 364,9	56,3 / 235,4
	$Mn^{2+}(3,4)$	6 / 3,28 ммоль/д	м <sup>3</sup> )	
120	3,22 / 3,28	1,7 / 5,3	9,8 / 32,8	3,0 / 10,0
300	3,19 / 3,19	2,8 / 7,9	16,3 / 49,1	5,1 / 15,4
600	3,13 / 3,09	4,4 / 10,5	26,2 / 65,5	8,4 / 21,2
1200	3,09 / 3,04	5,6 / 12,1	32,7 / 75,2	10,6 / 24,8
1800	3,08 / 3,00	6,1 / 13,2	36,0 / 81,9	11,7 / 27,3
2700	3,06 / 2,95	6,7 / 14,7	39,3 / 91,6	12,8 / 31,1
3600	3,04 / 2,91	7,2 / 15,8	42,5 / 98,3	14,0 / 33,8
5400	3,02 / 2,91	7,8 / 15,8	45,8 / 98,3	15,2 / 33,8
9000	3,00 / 2,91	8,3 / 15,8	49,1 / 98,3	16,4 / 33,8
	$Cu^{2+}(2,9)$	9 / 3,15 ммоль/ди	M <sup>3</sup> )	
120	2,68 / 2,05	10,5 / 35,0	56,7 / 198,2	21,2 / 96,9
300	2,36 / 1,51	21,1 / 52,0	113,4 / 294,5	48,1 / 194,9
600	1,73 / 0,99	42,1 / 68,5	226,6 / 388,1	130,9 / 391,6
1200	1,32 / 0,66	55,8 / 79,0	300,2 / 447,5	227,1 / 677,0
1800	1,20 / 0,47	60,0 / 85,0	322,9 / 481,5	270,0 / 1020,1
2700	0,83 / 0,30	72,1 / 90,5	388,1 / 512,6	465,3 / 1714,5
3600	0,72 / 0,27	75,8 / 91,5	407,9 / 518,2	563,4 / 1933,7
5400	0,49 / 0,19	83,7 / 94,0	450,4 / 532,4	922,9 / 2817,1
9000	0,33 / 0,13	89,0 / 96,0	478,8 / 543,8	1450,9 / 4315,7

При увеличении продолжительности контакта  $(\tau)$ ионита с трехкомпонентным раствором с 120 до 9000 с при температуре 298 К степень извлечения (β) ионов никеля увеличивается с 4,8 до 23,8 %, а коэффициент распределения (КРАС) – с 9,0 до 56,3, при этом наибольшие значения данных показателей были достигнуты уже через 2700 с. При температуре 335 К и в аналогичном временном интервале степень извлечения ИОНОВ никеля увеличивается с 14,3 до 56,7 %, а коэффициент распределения – с 30,0 до 235,4.

Сорбция ионов марганца при температуре 298 К протекает с малой интенсивностью: при длительности контакта ионита с раствором от 120 до 9000 с степень их извлечения увеличивается с 1,7 до 8,3 %, а коэффициент распределения – с 3,0 до 16,4. При 335 К значение β возрастает с 5,3 до 15,8 %, а К<sub>РАС</sub> – с 10 до 33,8, при этом предельные значения данных показателей отмечены после 3600 с.

Процесс извлечения ионов меди протекает в целом ожидаемо более интенсивно по сравнению с остальными катионами. Так в исследуемом диапазоне τ и при температуре 298 К степень их извлечения увеличивается с 10,5 до 89 %, а коэффициент распределения – с 21,2 до 1450,9. При температуре 335 К рост показателей становится еще более значимым: β изменяется с 35,0 до 96 %, а К<sub>РАС</sub> – с 96,9 до 4315,7.

При увеличении длительности контакта Lewatit TP 207 с трехкомпонентным раствором, а также с ростом температуры жидкой фазы наблюдается увеличение степени извлечения исследуемых ионов, обменной емкости ионита и, соответственно, коэффициента распределения. Стоит отметить, что их рост при извлечении никеля и марганца оказался ниже, чем в соответствующих однокомпонентных и двухкомпонентном растворах. Таким образом, на значения показателей, характеризующих процессы сорбции данных ионов, существенное влияние оказывает присутствие ионов меди.

На рис. 3.20 представлены кинетические кривые сорбции ионов никеля (II), марганца (II) и меди (II) из рассматриваемой трехкомпонентной системы ионитом Lewatit TP 207 при температурах 298 и 335 К.



Рис. 3.20 – Зависимости «Q<sub>P</sub> –  $\tau$ » (*a*–*e*), «F –  $\tau$ » (*г*–*e*) при сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> (*a*, *г*), Mn<sup>2+</sup> (*б*, *д*) и Cu<sup>2+</sup> (*b*, *e*) из трехкомпонентного раствора ионообменной смолой Lewatit TP 207 при температурах 298 (*1*) и 335 К (*2*)

92

Зависимости статической обменной емкости ионита по никелю от длительности контакта с раствором (до 3000 с) при температурах 298 и 335 К могут быть описаны уравнениями, соответственно:  $Q_{P(298-Ni)} = 39,50 \cdot \ln(\tau) - 174,21$ и  $Q_{P(335-Ni)} = 74,65 \cdot \ln(\tau) - 261,47$ . Аналогично, по марганцу:  $Q_{P(296-Mn)} = 9,84 \cdot \ln(\tau) -$ 37,89 и  $Q_{P(335-Mn)} = 18,91 \cdot \ln(\tau) - 57,86$ . По меди:  $Q_{P(296-Cu)} = 107,98 \cdot \ln(\tau) - 474,31$  и  $Q_{P(335-Cu)} = 97,07 \cdot \ln(\tau) - 253,74$ .

Исходя из приведенных в табл. 3.25 коэффициентов распределения (К<sub>РАС</sub>), были рассчитаны и сведены в табл. 3.26 коэффициенты разделения (D<sub>P</sub>) ионов никеля, марганца и меди при сорбции на исследуемом ионите.

Таблица 3.26 – Коэффициенты разделения ионов Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> при их сорбции из трехкомпонентного раствора ионитом Lewatit TP 207 при различных продолжительностях контакта и температурах

τ, c	120	300	600	1200	1800	2700	3600	5400	9000		
Температура 298 К											
D <sub>P</sub> (Cu/Ni)	2,36	3,46	6,89	7,57	6,38	8,26	10,01	16,39	25,77		
D <sub>P</sub> (Cu/Mn)	7,07	9,43	15,58	21,42	23,08	36,35	40,24	60,72	88,47		
D <sub>P</sub> (Ni/Mn)	3,00	2,73	2,28	2,83	3,62	4,40	4,02	3,70	3,43		
Температура 335 К											
D <sub>P</sub> (Cu/Ni)	3,23	2,71	4,35	6,11	7,56	7,87	8,70	12,44	18,33		
D <sub>P</sub> (Cu/Mn)	9,69	12,66	18,47	27,30 37,37 55,13 57,2		57,21	83,35	127,68			
$D_P(Ni/Mn)$	3,00	4,68	4,25	4,47	4,95	7,01	6,57 6,70		6,96		

На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что для разделения ионов меди и никеля выгодна более низкая температура: в диапазоне продолжительности контакта от 120 до 9000 с при 298 К коэффициент разделения возрастает с 2,36 до 25,77, в то время как при температуре 335 К – с 3,23 до 18,33. Что же касается разделения ионов меди и марганца, то здесь очевидно увеличение коэффициента разделения с ростом температуры и продолжительности контакта твердой и жидкой фаз: в диапазоне  $\tau$  от 120 до 9000 с при 298 К коэффициент разделения разделения с ростом температуры и продолжительности контакта твердой и жидкой фаз: в диапазоне  $\tau$  от 120 до 9000 с при 298 К коэффициент

Для выявления стадии, лимитирующей процесс сорбции исследуемых ионов, по имеющимся экспериментальным данным были осуществлены расчеты при помощи уравнений (2.14), (2.15), (2.18) и (2.19).

Зависимости, характеризующие внешнедифузионные процессы при 298 и 335 К, представлены на рис. 3.21 *а* и *б*, а внутридиффузионные – на рис. 3.21 *в* и *г*.



Рис. 3.21 – Зависимости, характеризующие диффузионные процессы, «– $ln(1-F) - \tau$ » (*a*–*e*), «F –  $\tau^{1/2}$ » (*г*–*e*) при сорбции Ni<sup>2+</sup> (*a*, *г*), Mn<sup>2+</sup> (*б*, *д*) и Cu<sup>2+</sup> (*b*, *e*) из трехкомпонентного раствора на Lewatit TP 207 при температурах 298 (*I*) и 335 К (*2*)

В целом, по представленным на рис. 3.21 зависимостям можно сделать такой же вывод, что и в предыдущих разделах – о смешаннодиффузионном режиме

94

сорбции ионов никеля (II) и марганца (II), а также меди (II). При графическом решении зависимостей на рис. 3.21, а также исходя из расчетов по формулам (2.16) и (2.17), были определены и сведены в табл. 3.27 кинетические показатели диффузионного процесса при сорбции исследуемых ионов.

Т, К	$\gamma, c^{-1}$	D <sub>г</sub> , м <sup>2</sup> /с	B, c <sup>-1</sup>	$k_{\Gamma}$ ммоль/дм $^{3}$ . $c^{1/2}$					
Ni <sup>2+</sup>									
298	1,84.10-3	$1,55^{\cdot}10^{-12}$	2,45.10-4	3,53					
335	2,33.10-3	3,59.10-12	5,66.10-4	3,58					
	$Mn^{2+}$								
298	1,83.10-3	2,11.10-12	3,32.10-4	0,48					
335	3,33.10-3	4,41.10-12	6,95 <sup>.</sup> 10 <sup>-4</sup>	0,94					
$Cu^{2+}$									
298	0,93.10-3	1,33 <sup>.</sup> 10 <sup>-12</sup>	2,10.10-4	5,65					
335	3,71.10-3	5,15.10-12	8,13.10-4	5,98					

Таблица 3.27 – Значения коэффициентов и констант скорости диффузии ионов Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> в ионит Lewatit TP 207 при сорбции из трехкомпонентного раствора

Согласно представленным в табл. 3.27 данным при увеличении температуры модельного трехкомпонентного раствора с 298 до 335 К показатели скорости диффузии изменяются следующим образом: константа внешней диффузии (γ) ионов никеля возрастает в 1,3 раза, марганца – в 1,8 раз, а меди – в 4 раза; коэффициент и константа гелевой диффузии (D<sub>Γ</sub> и B, соответственно) ионов никеля увеличиваются в 2,3 раза, марганца – в 2,1 раза и меди – в 3,9 раза; коэффициент скорости гелевой диффузии (k<sub>Γ</sub>) ионов никеля практически не изменяется, марганца – увеличивается в 2 раза, а меди – в 1,1 раза.

По сравнению с исследованной ранее двухкомпонентной системой в присутствии ионов меди в трехкомпонентной наблюдается снижение скорости диффузии ионов никеля, тогда как для ионов марганца она остается практически неизменной. Если в двухкомпонентной системе с ростом температуры с 296 до 335 К внешняя диффузия ионов никеля ускоряется в 2,3 раза и внутренняя – в 3,5 раза, то в трехкомпонентной при увеличении температуры с 298 до 335 К внешняя протекает интенсивнее лишь в 1,3 раза, а внутренняя – в 2,3 раза.

Для выявления вклада химических взаимодействий в процессы сорбции ионов никеля (II), марганца (II) и меди (II) из трехкомпонентного раствора кинетические кривые были обработаны с использованием моделей псевдопервого



и псевдовторого порядков. Данные модели представлены в виде зависимостей  $\ll \ln(a_{\infty} - a_{\tau}) - \tau \gg$  (рис. 3.22 *a*-*в*) и  $\ll \tau/a_{\tau} - \tau \gg$  (рис. 3.22 *г*-*е*), соответственно.

Рис. 3.22 – Кинетические модели псевдопервого и псевдовторого порядков для реакций ионного обмена в виде зависимостей «F –  $\tau^{1/2}$ » (*a*–*e*), «F –  $\tau^{1/2}$ » (*c*–*e*) при сорбции Ni<sup>2+</sup> (*a*, *c*), Mn<sup>2+</sup> (*б*, *d*) и Cu<sup>2+</sup> (*e*, *e*) из трехкомпонентного раствора на Lewatit TP 207 при температурах 298 (*1*) и 335 K (2)

При графическом решении представленных на рис. 3.22 зависимостей были установлены и сведены в табл. 3.28 значения параметров кинетических моделей процесса обмена противоионами в процессе сорбции никеля, марганца и меди. Полученные экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с моделями псевдопервого и псевдовторого порядков. Однако, как и ранее, для определения значений термодинамических функций процесса сорбции была выбрана модель псевдопервого порядка.

Таблица 3.28 – Значения параметров кинетических моделей реакций ионного обмена при сорбции ионов  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  ионитом Lewatit TP 207 из трехкомпонентного раствора

	Параметры кинетических моделей										
Т, К	<b>a</b> ∞,	псевдоперв	ый порядок	псевдовторой порядок							
	ммоль/дм <sup>3</sup>	$k_1, c^{-1}$	$\mathbf{R}_{1}^{2}$	$k_2, c^{-1}$	$R_2^2$						
	Ni <sup>2+</sup>										
298	153,4	0,51.10-3	0,999	12,66.10-6	0,995						
335	364,9	$0,62^{-1}0^{-3}$	0,999	15,46.10-6	0,998						
			$Mn^{2+}$								
298	49,1	$1,15 \cdot 10^{-3}$	0,997	32,52.10-5	0,968						
335	98,3	1,40.10-3	0,997	34,93.10-5	0,995						
$\mathrm{Cu}^{2+}$											
298	478,8	1,14.10-3	0,991	2,22.10-6	0,985						
335	543,8	$1,62 \cdot 10^{-3}$	0,997	7,06-10-6	0,996						

Кажущиеся энергии активации ( $E_A^*$ ) процесса ионного обмена при сорбции ионов никеля, марганца и меди смолой Lewatit TP 207 были определены как расчетами по формуле (2.22), так и по зависимости (2.23), графически представленной на рис. 3.23.



Рис. 3.23 – Зависимости «ln(k<sub>1</sub>) – T<sup>-1</sup>» (*a*) и «ln(k<sub>2</sub>) – T<sup>-1</sup>» ( $\delta$ ) для процесса сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> (*1*), Mn<sup>2+</sup> (*2*) и Cu<sup>2+</sup> (*3*) ионитом Lewatit TP 207 из трехкомпонентного раствора

В результате вычислений были получены следующие значения E<sub>A</sub>\* для ионов никеля, марганца и меди: согласно модели псевдопервого порядка – 4,09, 4,12 и 7,36 кДж/моль, соответственно; согласно модели псевдовторого порядка (для сравнения) – 4,18, 1,50 и 24,22 кДж/моль, соответственно. Графическое решение зависимостей на рис. 3.23 приводит к получению близких результатов: 3,81, 4,12 и 7,35 кДж/моль для модели псевдопервого порядка; 4,18, 1,50 и 24,24 кДж/моль для модели псевдовторого порядка для ионов никеля, марганца и меди, соответственно.

Относительно невысокие значения E<sub>A</sub>\* свидетельствуют о малом влиянии химического взаимодействия между ионами металлов и функциональными группами ионообменной смолы на их сорбционное извлечение, а решающий вклад в процесс вносит массоперенос, сопровождающий гелевую диффузию.

После логарифмирования уравнения (2.25) были получены зависимости констант скорости реакций ионного обмена от температуры в рамках модели псевдопервого порядка (рис. 3.24 *a*). Для ионов никеля уравнение зависимости имеет следующий вид:  $\ln(k^{\#}/T) = -174,5 \cdot T^{-1} - 12,69$ ; – для ионов марганца:  $\ln(k^{\#}/T) = -178,0 \cdot T^{-1} - 11,87$ ; – для ионов меди:  $\ln(k^{\#}/T) = -567,1 \cdot T^{-1} - 10,57$  Графическое решение данных зависимостей позволило установить значения соответствующих термодинамических показателей процесса активации исследуемых ионов согласно ТАК (табл. 3.29).



Рис. 3.24 – Зависимости «ln(k<sup>#</sup>/T) – T<sup>-1</sup>» (*a*), «ln(k<sup>#</sup>·h/T·k·e) – T<sup>-1</sup>» (*б*) для процесса активации ионов Ni<sup>2+</sup> (*1*), Mn<sup>2+</sup> (*2*) и Cu<sup>2+</sup> (*3*) при их сорбции ионитом Lewatit TP 207 из трехкомпонентного раствора

in copolini nomitom Lewalt II 207 no iperkomitorentitoro paetilopa									
		$\ln(k^{\#}/T) - T^{-1}$			$\ln(k^{\#}\cdot h/T\cdot k\cdot d)$	$e) - T^{-1}$	$\Delta H_{298}^{\#},$	$\Delta G_{298}^{\#},$	
Сорбтив	Сорбент	ko <sup>#</sup> ,	E <sup>#</sup> A,	<b>P</b> <sup>2</sup>	ΔS <sup>#</sup> , Дж/	$\mathbf{P}^2$	кДж/	кДж/	
		$K^{-1} c^{-1}$	кДж/моль	K	моль·К	К	МОЛЬ	МОЛЬ	
Ni <sup>2+</sup>	Lawotit	3,07.10-6	1,45	0,999	56,74	0,999	-1,03	-17,94	
$Mn^{2+}$	TP 207	7,44·10 <sup>-6</sup>	1,48	0,999	63,59	0,999	-1,00	-19,95	
Cu <sup>2+</sup>		2,56.10-5	4,71	0,999	74,37	0,999	+2,32	-19,84	

Таблица 3.29 – Термодинамические функции процесса активации ионов  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  при их сорбции ионитом Lewatit TP 207 из трехкомпонентного раствора

В случае присутствия в модельной системе конкурирующих ионов меди энергии активации ( $E_A^{*}$ ) ионов никеля и марганца существенно уменьшаются по сравнению с ранее изученной двухкомпонентной системой: в 8,2 и 17,4 раза соответственно. Значения энтропий активации ( $\Delta S^{*}$ ), определенных расчетами по формуле (2.27) и графически по зависимости (рис. 3.24 *б*), также становятся меньше: в 1,6 раза для ионов никеля и в 2,3 раза для ионов марганца.

В табл. 3.29 также приведены значения энтальпий ( $\Delta H^{\#}$ ) и свободных энергий Гиббса ( $\Delta G^{\#}$ ) активированных комплексов никеля, марганца и меди, вычисленные по формулам (2.29) и (2.30), соответственно, для температуры 298 К. В трехкомпонентной системе общее теплосодержание приближается к нулю, т.е. процесс ионного обмена протекает без выделения или поглощения энергии. Так если в двухкомпонентном растворе при температуре 296 К суммарное значение  $\Delta H^{\#}$  составило 32,55 кДж/моль, то в трехкомпонентной, после приведения к той же температуре по формуле (2.29), – 0,3 кДж/моль. При этом значения  $\Delta G^{\#}$  в двух- и трехкомпонентной системах остаются сопоставимыми друг с другом.

## 3.5 Рентгеноспектральный микроанализ исследуемой ионообменной смолы

При исследовании ионита Lewatit TP 207 на сканирующем электронном микроскопе Vega3 TESCAN было выявлено два фактора, осложняющих получение достоверных результатов анализа. Во-первых, сферическая форма зерен смолы, которая создает предпосылки для увеличения длины пути рентгеновских лучей и, как следствие, влияет на интенсивность характеристических линий при проведении MPCA. Во-вторых, материал матрицы ионита, который является диэлектриком и, следовательно, характеризуется крайне

низкой электропроводностью и наличием склонности к накоплению заряда на поверхности (т.н. эффект «заряжания»), что вызывает отклонение пучка электронов и приводит к нестабильности тока, стекающего с образца [134].

Для устранения влияния вышеуказанных факторов на корректность результатов при проведении MPCA образцы ионообменной смолы были подготовлены таким образом, чтобы поверхность, подвергаемая облучению электронным пучком, была как можно более плоской и гладкой, а также проводила электрический ток.

Образец ионообменной смолы объемом от 0,1 до 1,0 см<sup>3</sup> просушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, после чего загружали в полипропиленовую форму для холодной заливки (импрегнирования) диаметром 25 мм. Далее в отдельной емкости при перемешивании в течение 2 минут готовили смесь, состоявшую из 7 частей эпоксидной смолы и 1 части отвердителя (комплект SpeciFix-20). Полученной однородной смесью заполняли заливную форму с образцом смолы, не допуская при этом захвата воздуха. Застывание образца происходило в течение не менее 8 часов при комнатной температуре. В качестве альтернативы процесс заливки смолы можно осуществлять в вакуумных импрегнаторах (например, Struers CitoVac). Извлеченный затвердевший образец подвергали шлифованию для получения плоского среза зерен ионита. Операцию проводили на шлифовально-полировальном станке Struers RotoPoll-11 с помощью диска MD-Primo 220 (с нанесением зерен карбида кремния) при нагрузке 30 кгс в течение не менее 2 минут и с подачей воды на охлаждение. После шлифовки обработанную поверхность выравнивали полированием на этом же станке, но с использованием диска MD-Dur (с сатиновым покрытием) при нагрузке 30 кгс не менее 3 минут и также с подачей воды на охлаждение. После механической обработки образец импрегнированной ионообменной смолы (шлиф) просушивали при комнатной температуре и в качестве завершающей стадии подготовки подвергали углеродному напылению в вакуумной напылительной установке Quorum Q150 T ES для создания тонкого токопроводящего покрытия толщиной

~10 мкм. На рис. 3.25 в качестве примера представлен полученный шлиф со срезами зерен ионита Lewatit TP 207.



Рис. 3.25 – Фотографии шлифа со срезами зерен ионита Lewatit TP 207, импрегнированных в эпоксидную смолу для проведения MPCA: *a* – в режиме работы BSE-детектора; *б* – в режиме работы SE-детектора сканирующего микроскопа Vega3 Tescan

МРСА исследуемых образцов ионообменной смолы до и после сорбции проводили при ускоряющем ионов металлов напряжении электронного 20 κВ микроскопа И интенсивности пучка электронов (безразмерный синтетический показатель), равной 10. На рис. 3.26 приведены типичные примеры карт ЭДС исследованных образцов.

Из представленных карт ЭДС видно, что распределение сигналов, свидетельствующих о наличии в конкретной точке атома одного из исследуемых металлов, для никеля и марганца – равномерное по всей сканируемой области, а для меди – равномерное в пределах внешней границы зерна ионообменной смолы на глубину ~1/4 его радиуса; за пределами которой атомы металла встречаются гораздо реже. Равномерное распределение никеля и марганца в фазе ионита свидетельствует об отсутствии каких-либо стерических затруднений, препятствующих их проникновению и сорбции внутри зерна смолы. Для меди подобные ограничения присутствуют и их можно объяснить появлением крупных однозарядных гидроксокатионов (CuOH<sup>+</sup>) при pH больше 6, размеры которых превышают размеры пор сорбента.



Рис. 3.26 – Карты ЭДС ионита Lewatit TP 207 после сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> (*a*) и Mn<sup>2+</sup> (б) из соответствующих монокомпонентных растворов, совместно Ni<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> из двухкомпонентного раствора (в), совместно Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> из трехкомпонентного раствора (г).

При проведении MPCA были определены атомные процентные содержания никеля, марганца, меди и кислорода, представленные в табл. 3.30. Следует отметить, что полученные значения не учитывают содержаний других элементов, входящих в состав ионообменной смолы: водорода – из-за невозможности определить его содержание ввиду отсутствия рентгеновского спектра для элемента; углерода – из-за наличия токопроводящего покрытия, которое может

завысить реальные содержания элемента; азота – из-за малого содержания элемента и большой погрешности его определения.

No		Атомное содержание, %					
п/п	паименование образца	Ni	Mn	Cu	0		
1	Эталон (исходная смола в H <sup>+</sup> -форме)	-	-	-	100		
2	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18ч	2,20	-	-	97,80		
3	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	3,60	-	-	96,40		
4	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18 ч	-	0,65	-	99,35		
5	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	-	1,38	-	98,62		
6	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1,39	-	-	98,61		
7	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	3,99	-	-	96,01		
8	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	4,26	-	-	95,74		
9	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1,01	-	-	98,99		
10	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1,72	-	-	98,28		
11	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	1,79	-	-	98,21		
12	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	2,42	0,87	-	96,71		
13	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	3,43	0,93	-	95,64		
14	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	3,92	0,97	-	95,12		
15	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1,00	0,28	1,67	97,05		
16	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1,46	0,27	2,28	95,99		
17	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	1,75	0,29	2,86	95,09		
18	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; pH=7	3,44	-	-	96,56		
19	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; pH=8	5,61	_	-	94,39		
20	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; pH=10	9,81	-	-	90,19		

Таблица 3.30 – Атомные процентные содержания Ni, Mn, Cu и O в составе ионообменной смолы Lewatit TP 207 (без учета содержаний C, N и H), установленные при MPCA

Данные в табл. 3.30 отражают состав функциональных групп ионообменной смолы, участвующих в процессе сорбции, без учета наличия в них атомов углерода, водорода и азота. Зная их строение, можно количественно определить не только состав групп, но и долю групп, образовавших хелатные комплексы с ионами металлов, что напрямую характеризует процесс извлечения последних из растворов. Строением и составом матрицы ионита при этом можно пренебречь.

На основании известного строения функциональных групп ионообменной смолы можно определить следующие количественные соотношения входящих в их состав атомов элементов: для группы в исходной форме  $[-N-(CH_2-C(O)OH)_2]$  – C:H:N:O = 4:6:1:4; для группы, связанной с двухвалентным металлом  $[-N-(CH_2-C(O)O)_2-Me] - C:H:N:O:Me = 4:4:1:4:1$ . Из последнего соотношения следует, что на каждый атом связанного металла приходится по четыре атома кислорода. Обозначим атомные процентные содержания кислорода в группах, связанных с

металлом, как  $A(O_{Me})$ , в группах, не связанных с металлом, как  $A(O_H)$ , а содержание металла как A(Me). Зная общее атомное содержание кислорода A(O) и A(Me) по формулам (3.2) и (3.3) можно определить  $A(O_{Me})$  и  $A(O_H)$ .

$$A(O_{Me}) = 4 \cdot A(Me) \tag{3.2}$$

$$A(O_H) = A(O) - A(O_{Me}) = A(O) - 4 \cdot A(Me)$$
 (3.3)

Отношение A(O):A(O<sub>Me</sub>) позволяет определить долю функциональных групп ионообменной смолы, связанных с металлами N(FG<sub>Me</sub>), а отношение A(O):A(O<sub>Me</sub>) – долю групп, не связанных с ними N(FG<sub>H</sub>).

Зная, что в группе [ $-N-(CH_2-C(O)OH)_2$ ] содержится 4 атома углерода из 15, а в группе [ $-N-(CH_2-C(O)O)_2-Me$ ] – 4 атома углерода из 14, можно рассчитать атомное процентное содержание элемента A'(C):

$$A'(C) = (N(FG_H) \cdot 4/15 + N(FG_{Me}) \cdot 4/14) \cdot 100\%$$
(3.4)

Аналогично для водорода А'(Н) и азота А'(N):

$$A'(H) = (N(FG_H) \cdot 6/15 + N(FG_{Me}) \cdot 4/14) \cdot 100\%$$
(3.5)

$$A'(N) = (N(FG_H) \cdot 1/15 + N(FG_{Me}) \cdot 1/14) \cdot 100\%$$
(3.6)

Корректные содержания кислорода А'(О) и металла А'(Ме):

$$A'(O) = (N(FG_H) \cdot 4/15 + N(FG_{Me}) \cdot 4/14) \cdot 100\%$$
(3.7)

$$A'(Me) = 100 - A'(C) - A'(H) - A'(N) - A'(O)$$
(3.8)

Если сорбированных металлов несколько, то при определении корректных атомных процентных содержаний каждого из них в составе функциональных групп ионообменной смолы необходимо учитывать соотношение их содержаний, определенных при МРСА (из табл. 3.30).

В табл. 3.31 приведены результаты расчета значений N(FG<sub>H</sub>) и N(FG<sub>Me</sub>), а также соотношения между ними. Из представленных данных следует, что в монокомпонентных растворах при T: $\mathcal{K}$  = 200 доля связанных с никелем функциональных групп увеличивается с 5,62 % (через 10 мин контакта ионита с раствором) до 17,82 % (через 90 мин), а связанных с марганцем – с 4,07 % (через 10 мин) до 7,28 % (через 90 мин). Если в начале процесса сорбции разница между показателями N(FG<sub>H</sub>) и N(FG<sub>Me</sub>) для никеля и марганца не столь значительна – 1,55 %, то к его концу существенно увеличивается – до 10,54 % (в 6,8 раза).

No	Herrier a france	N(FG <sub>Me</sub> ),	N(FG <sub>H</sub> ),	N(FG <sub>H</sub> )/
п/п	Наименование образца	%	%	N(FG <sub>Me</sub> )
1	Эталон (исходная смола в H <sup>+</sup> -форме)	-	100	_
2	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18 ч	8,99	91,01	10,1
3	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	14,92	85,08	5,7
4	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18 ч	2,62	97,38	37,1
5	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	5,60	94,40	16,9
6	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	5,62	94,38	16,8
7	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	16,63	83,37	5,0
8	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	17,82	82,18	4,6
9	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	4,07	95,93	23,6
10	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	7,00	93,00	13,3
11	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	7,28	92,72	12,7
12	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	13,61	86,39	6,4
13	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	18,24	81,76	4,5
14	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	20,53	79,47	3,9
15	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	12,17	87,83	7,2
16	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	16,73	83,27	5,0
17	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	20,64	79,36	3,8
18	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; рH=7	14,26	85,74	6,0
19	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; рН=8	23,77	76,23	3,2
20	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; pH=10	43,53	56,47	1,3

Таблица 3.31 – Доли функциональных групп ионита Lewatit TP 207, несвязанные и связанные с ионами  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ 

На основании результатов, полученных для двух- и трехкомпонентных систем, можно сделать вывод о том, что то в начале процесса извлечения доля функциональных групп, связанных с поглощенными из них ионами металлов, выше по сравнению с монокомпонентными растворами. Это можно объяснить более высокой суммарной концентрацией ионов металлов в первых: если в монокомпонентном она примерно равна 200 мг/дм<sup>3</sup>, то в двухкомпонентном – ~400 мг/дм<sup>3</sup>, а в трехкомпонентном ~600 мг/дм<sup>3</sup>.

Доли функциональных групп ионита, связанных металлами в хелатные комплексы, к концу процесса сорбции при отношении Ж:Т = 200 для монокомпонентного раствора никеля, двухкомпонентного раствора никеля и марганца, а также трехкомпонентного раствора меди, никеля и марганца сопоставимы и равны 17,82, 20,53 и 20,64 % соответственно. Это позволяет сделать предположение о том, что в данных условиях максимально ~20 % функциональных групп будет связано с ионами указанных металлов.

На примере монокомпонентного раствора никеля было обнаружено, что при повышении pH жидкой фазы с 7 до 10, доля групп, связанных с металлом, увеличивается в 2,9 раза: с 14,86 до 43,53 %. Это косвенно подтверждает ранее сделанное предположение о том, что при появлении в растворе однозарядных гидроксокатионов никеля при pH  $\geq 8$  его извлечение существенно возрастает и достигает практически 100 % при pH = 10 и Ж:Т = 200.

В табл. 3.32 приведены результаты расчетов атомных процентных содержаний углерода, водорода, азота, кислорода и металлов в общем, входящих в состав функциональных групп исследуемых образцов ионообменной смолы.

No	Нана консорание образие	Атомное содержание, %						
п/п	паименование образца	С	Н	N	0	Me		
1	Эталон (исходная смола в H <sup>+</sup> -форме)	26,67	40,00	6,66	26,67	-		
2	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18 ч	26,84	38,97	6,71	26,84	0,64		
3	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	26,95	38,29	6,74	26,95	1,07		
4	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18 ч	26,72	39,70	6,68	26,72	0,19		
5	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	26,77	39,36	6,69	26,77	0,40		
6	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	26,77	39,36	6,69	26,77	0,40		
7	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	26,98	38,10	6,75	26,98	1,19		
8	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	27,01	37,96	6,75	27,01	1,27		
9	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	26,74	39,53	6,69	26,74	0,29		
10	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	26,80	39,20	6,70	26,80	0,50		
11	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	26,81	39,17	6,70	26,81	0,52		
12	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	26,93	38,45	6,73	26,93	0,97		
13	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	27,01	37,92	6,75	27,01	1,30		
14	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	27,06	37,65	6,76	27,06	1,47		
15	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	26,90	38,61	6,72	26,90	0,87		
16	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	26,99	38,09	6,75	26,99	1,19		
17	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	27,06	37,64	6,76	27,06	1,47		
18	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; рH=7	26,94	38,37	6,73	26,94	1,02		
19	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; рН=8	27,12	37,28	6,78	27,12	1,70		
20	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; рH=10	27,50	35,02	6,87	27,50	3,11		

Таблица 3.32 – Рассчитанные атомные процентные содержания С, Н, N, O и металлов в общем (Ме) в составе функциональных групп ионообменной смолы Lewatit TP 207

В табл. 3.33 приведены результаты расчета атомных процентных содержаний никеля, марганца и меди, входящих в состав функциональных групп исследуемых образцов ионообменной смолы, на основании их соотношений относительно друг друга, установленных по табл. 3.30.

Из приведенных данных следует, что извлечение ионов никеля протекает более эффективно, чем марганца. Так, например, через 90 мин после начала

извлечения ионов данных металлов из монокомпонентных систем в статических условиях на каждую 1000 атомов элементов, входящих в состав функциональных иминодиуксусных групп, приходится по 12,7 атомов никеля и 5,2 атома марганца.

Таблица	3.33	—	Рассчитанные	атомные	процентные	содержания	Ni,	Mn	И	Cu	В	составе
функцио	нальн	ЫΧ	групп ионообм	енной смо	лы Lewatit TF	<b>2</b> 07						

No	Howeverence	Атомное содержание, %					
п/п	паименование образца	Ni	Mn	Cu			
1	Эталон (исходная смола в H <sup>+</sup> -форме)	-	-	-			
2	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18 ч	0,64	-	-			
3	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	1,07	-	-			
4	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18 ч	-	0,19	-			
5	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	-	0,40	-			
6	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	0,40	-	-			
7	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1,19	-	-			
8	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	1,27	-	-			
9	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	-	0,29	-			
10	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	-	0,50	-			
11	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	-	0,52	-			
12	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	0,71	0,26	-			
13	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1,03	0,28	-			
14	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	1,18	0,29	-			
15	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	0,30	0,08	0,49			
16	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	0,44	0,08	0,68			
17	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	0,53	0,09	0,86			
18	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; pH=7	1,02	_	_			
19	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; pH=8	1,70	-	-			
20	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; pH=10	3,11	-	_			

Результаты, полученные для двухкомпонентных систем, количественно подтверждают сделанное ранее предположение об уменьшении извлечения ионов марганца в присутствии конкурирующих ионов никеля. Так если через 90 мин контакта раствора с ионитом на каждые 1000 атомов элементов, входящих в состав его функциональных групп, приходится по 11,8 атомов никеля, что сопоставимо с уровнем, достигнутым при сорбции из монокомпонентной системы, то в случае с марганцем на каждую 1000 атомов приходится лишь 2,9 атома металла, что сравнимо с его начальным содержанием (через 10 мин контакта) в составе функциональных групп ионита при сорбции из монокомпонентного раствора.

Эффект взаимного влияния ионов металлов друг на друга наблюдается и в процессе их извлечения из трехкомпонентных систем. Через 90 минут контакта раствора с ионообменной смолой содержание меди в составе функциональных

групп составляет 8,6 атомов на 1000 атомов всех составляющих их элементов, никеля – 5,3 атомов на 1000 атомов, марганца – 0,9 атомов на 1000 атомов. По сравнению с монокомпонентными системами наличие ионов меди приводит к снижению содержания никеля в фазе сорбента в 2,4 раза, а марганца – в 5,8 раза.

## 3.6 Инфракрасная спектроскопия исследуемой ионообменной смолы

Спектр ионообменной смолы Lewatit TP 207 в исходной H<sup>+</sup>-форме был принят в качестве эталонного (рис. 1 *a*, Приложение 2). На основании известной структуры ионита можно выявить основные типы алифатических и ароматических связей и соотнести полученные методом ИК-спектроскопии частоты их колебаний со справочными данными [135, 136]. Описание характеристических ИК-полос эталонного образца представлено в табл. 3.34.

По результатам ранее проведенных исследований [137] сополимер стиролдивинилбензола имеет следующие характеристические частоты колебаний (рис. 1 *б*, Приложение 2), см<sup>-1</sup>: 702, 761, 795, 829, 902, 988, 1018, 1029, 1066, 1116, 1170, 1272, 1371, 1451, 1488, 1511, 1588, 1603, 1630, 1690, 1724, 2855, 2873, 2925, 2962, 3024, 3054 и 3083. В матрице ионита, которая состоит из указанного сополимера, сохраняются следующие частоты (с небольшим сдвигом в ряде случаев), см<sup>-1</sup>: 698, 758, 826, 980, 1117, 1452, 1493, 1514, 1632, 1724, 2858, 2866, 2919, 3021, 3048. Стоит отметить, что, к примеру, на полосы 1632 и 1724 см<sup>-1</sup>, очевидно, произошло наложение сильных колебаний карбоксилат-аниона и карбоксильной группы, соответственно, входящих в состав функциональных групп ионообменной смолы.

Полосы 2355, 2344, 668, 617 см<sup>-1</sup>, вероятно, соответствуют одной из мешающих примесей в ИК-спектроскопии – газообразному углекислому газу и поэтому в табл. 3.34 они включены не были. Аналогично с полосой 3421 см<sup>-1</sup>, соответствующей водяному пару [136].

Поскольку в сорбции ионов исследуемых двухвалентных металлов участвуют функциональные группы, образующие с ними бидентатные комплексы, то сравнение ИК-спектров на рис. 2–7 Приложения 2 следует производить по
Таблиц	4a 3.34 –	Харак	теристические	ИК-полос	ы ионита	Lewatit	TP	207	в Н+	-форме	(этало	нный
образе	ц)											
			37									

№ п/п	Справочный диапазон частот, см <sup>-1</sup>	Характеристиче ские частоты колебаний, см <sup>-1</sup>	Отнесение характеристических полос	
1	3080–3030	3048, 3021	Переменные валентные колебания связей [=С-Н] в ароматических цепях углеводородов	
2	3300-2500	3009, 3004	Слабые валентные колебания связей [-СОО-Н] в алифатических цепях углеводородов	
3	2940–2915	2919	Сильные валентные ассиметричные колебания групп [-СН2-] в алифатических цепях углеводородов	
4	2870–2845	2866, 2858, 2841	Сильные валентные симметричные колебания групп [-СН2-] в алифатических цепях углеводородов	
5	1725–1700	1724	Сильные валентные колебания групп [-СООН] в алифатических цепях углеводородов	
6	1650–1550	1632, 1621, 1614	Сильные валентные асимметричные колебания анионов [–СОО <sup>–</sup> ] в алифатических цепях углеводородов	
7	1525–1475	1514, 1493	Переменные валентные колебания ароматического кольца [=С-С=]	
8	1480–1440	1452	Средние деформационные ножничные колебания группы [–CH <sub>2</sub> –] в алифатических цепях углеводородов	
9	1400–1300	1393	Сильные валентные симметричные колебания анионов [-COO <sup>-</sup> ] в алифатических цепях углеводородов	
10	1320–1210	1216	Сильные валентные колебания связей [-С-О-] и [-С=О] в алифатических цепях углеводородов	
11	1125–1090 1070–1000	1117 1049	Слабые деформационные плоские колебания связей [=C–H] в монозамещенных ароматических кольцах	
12	1110–1070 1070–1000	1080 1049	Слабые деформационные плоские колебания связей [=C–H] в 1,4-замещенных ароматических кольцах	
13	1400-1000	1001	Средние валентные колебания связи [-С-N-] в алифатических цепях углеводородов	
14	1250–950	980, 973, 964	Переменные деформационные плоские колебания связей [=C–H] в ароматических цепях углеводородов	
15	955–890	946, 889	Переменные деформационные неплоские колебания связей [-OC-OH] в алифатических цепях углеводородов	
16	860-800	846, 826, 817	Сильные деформационные неплоские колебания связей [=С-H] в 1,4-замещенных ароматических кольцах	
17	770–720	758	Средние деформационные маятниковые колебания групп [–(CH2)n–] в алифатических цепях углеводородов	
18	710–690	698	Сильные деформационные неплоские колебания связей [=С-Н] в монозамещенных ароматических кольцах	

N⁰	Наименование образца	Частота	Интенсивность					
п/п	-	колебаний, см <sup>-1</sup>	пропускания, %					
	Карбоксилат-ионы [-СОО-] (ассиметричные / симметричные колебания)							
1	Эталон (исходная смола в H <sup>+</sup> -форме)	1614 / 1393	97,3 / 98,0					
2	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18ч	1613 / 1393	96,8 / 97,9					
3	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	1601 / 1394	96,0 / 97,1					
4	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18 ч	1614 / 1393	97,2 / 98,0					
5	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	1614 / 1393	96,0 / 97,2					
6	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1603 / 1396	97,0 / 98,0					
7	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1601 / 1396	95,7 / 97,4					
8	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1614 / 1394	95,6 / 96,8					
9	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1614 / 1393	95,6 / 96,9					
10	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1604 / 1394	97,8 / 98,7					
11	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1604 / 1398	96,8 / 97,7					
12	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	1600 / 1398	96,5 / 98,0					
13	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1613 / 1394	97,3 / 98,6					
14	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1613 / 1394	94,9 / 96,8					
15	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	1609 / 1394	95,1 / 97,2					
	Карбоксильные группы [–С	COOH]						
1	Эталон (исходная смола в H <sup>+</sup> -форме)	1724	97,2					
2	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18ч	1724	97,4					
3	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	1728	97,7					
4	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18 ч	1716	97,9					
5	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	1715	97,8					
6	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1730	98,4					
7	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1729	97,8					
8	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1725	97,5					
9	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1724	97,7					
10	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1726	98,9					
11	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1729	98,8					
12	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	1725	98,8					
13	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1729	98,9					
14	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1728	97,6					
15	После сорбнии Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200: 90 мин	1726	98.2					

Таблица 3.35 – Сравнение ИК-полос карбоксилат-ионов и карбоксильных групп ионита Lewatit TP 207 после сорбции ионов  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ 

Известно, что колебание в системе «металл – лиганд» («металл – функциональная группа ионита») чувствительно к присутствию металла и должно смещаться при изменении его степени окисления или замене на другой [138]. Колебания карбоксилат-иона в эталонном образце ионообменной смолы при частоте 1614 см<sup>-1</sup> являются ассиметричными, а при 1393 см<sup>-1</sup> – симметричными; колебания карбоксильной группы зафиксированы при частоте 1724 см<sup>-1</sup>. Связанные функциональными группами ионы марганца практически никак не влияют на частоту их колебаний. Образующиеся в результате сорбции комплексы ионов

никеля и хелатных иминодиуксусных групп приводят к смещению частоты колебаний карбоксилат-иона: ассиметричных – до 1600 см<sup>-1</sup> и симметричных – до 1398 см<sup>-1</sup>; также к смещению частоты колебаний карбоксильной группы – до 1730 см<sup>-1</sup>. Изменение частот колебаний функциональных групп наиболее информативно для образцов ионообменной смолы, поглотивших ионы исследуемых металлов из монокомпонентных растворов. При наличии в структуре ионита двух и более сорбированных металлов оценить влияние каждого из них на колебания системы металл-лиганд не представляется возможным, поскольку нельзя разделить общие спектры колебаний данных систем на индивидуальные.

При анализе полученных данных было проведено сравнение соотношений между интенсивностями пропускания в спектрах карбоксилат-ионов (для ассиметричных колебаний – ИП<sub>[-COO-]A</sub>, для симметричных колебаний – ИП<sub>[-COO-]C</sub>) и карбоксильных групп (ИП<sub>[-COO+]</sub>) образцов ионита Lewatit TP 207 после сорбции ионов никеля, марганца и меди (табл. 3.36).

Таблица 3.36 — Соотношения интенсивностей пропускания в спектрах карбоксилат-ионов и карбоксильных групп ионита Lewatit TP 207 после сорбции ионов  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ 

N⁰	Наименование образца	ИП[-соон]/	ИП[-соон]/	ИП[-соо-]с/
п/п		ИП[-соо-]А	ИП[-соо-]С	ИП[-СОО-]А
1	Эталон (исходная смола в H <sup>+</sup> -форме)	0,9990	0,9918	1,0072
2	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18ч	1,0062	0,9949	1,0114
3	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	1,0177	1,0062	1,0115
4	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18 ч	1,0072	0,9990	1,0082
5	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	1,0188	1,0062	1,0125
6	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1,0144	1,0041	1,0103
7	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1,0219	1,0041	1,0178
8	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1,0199	1,0072	1,0126
9	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1,0220	1,0083	1,0136
10	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1,0112	1,0020	1,0092
11	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1,0207	1,0082	1,0093
12	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	1,0238	1,0113	1,0155
13	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1,0164	1,0030	1,0134
14	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1,0285	1,0083	1,0200
15	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	1,0326	1,0103	1,0221

В общем случае для ионов никеля, марганца и меди наблюдается следующая зависимость: с ростом содержания сорбированных ионов в составе смолы (табл. 3.31 и 3.32) интенсивность пропускания в спектрах колебаний карбоксильных групп увеличивается по сравнению со спектрами карбоксилат-ионов – это

свидетельствует об увеличении поглощения последними ИК-излучения. В то же время интенсивность пропускания в спектрах ассиметричных колебаний карбоксилат-ионов становится ниже, чем в спектрах их симметричных колебаний. Т.о. в результате пропускания ИК-излучения через ионит при увеличении содержания сорбированных металлов усиливается влияние комплекса «металл – карбоксилат-ион» на интенсивность характеристических ИК-полос ассиметричных колебаний, а влияние колебаний карбоксильной группы при этом уменьшается.

Если оценивать влияние каждого из исследуемых металлов индивидуально, то можно прийти к выводу, что марганец сильнее уменьшает интенсивность пропускания в спектрах колебаний карбоксилат-ионов, чем никель. Сравнивая двух- и трехкомпонентные системы, очевидно, что наличие меди также в значительной степени влияет на интенсивность характеристических ИК-полос ассиметричных колебаний комплекса металл – карбоксилат-ион. Возможно, что при увеличении ионного радиуса металла возрастает поглощение ИК-излучения комплексом «металл – карбоксилат-ион»: так ионный радиус Ni<sup>2+</sup> равен 0,074 нм (наименьший),  $Mn^{2+} - 0,091$  нм (наибольший),  $Cu^{2+} - 0,080$  нм [132].

Помимо образования связей между атомами сорбируемых металлов и карбоксильными окончаниями функциональных групп ионообменной смолы Lewatit TP 207 также может происходить формирование координационных связей между данными металлами и центральными атомами азота (раздел 2.2). В эталонном образце ионита валентные колебания связи [–С–N–] в составе иминодиуксусной группы выявлены на характеристической ИК-полосе 1001 см<sup>-1</sup>. В случае обобществления электронной пары между атомами азота и переходного металла должно происходить некоторое смещение колебаний связи [–С–N–] [138]. В табл. 3.37 приведены изменения значений характеристических ИК-полос для данной связи в условиях формирования комплекса «металл – функциональная группа ионита».

Из представленных в табл. 3.37 данных следует, что при связывании атомов переходных металлов функциональными иминодиуксусными группами хелатного ионита Lewatit TP 207 действительно происходит смещение валентных колебаний

112

связи [-C-N-]: с 1001 см<sup>-1</sup> до 1018–1020 см<sup>-1</sup>. При этом замена одного металла на другой не оказывает какого-либо значимого влияния на частоту колебаний данной связи. Интенсивности пропускания ИК-излучения в спектрах колебания связи [-C-N-] и в эталонном образце, и в образцах с атомами сорбированных металлов изменяются незначительно – в пределах 99,5–99,8%.

Таблица 3.37 - Сравнение ИК-полос, характерных для связи [-С-	-N-] в составе иминодиуксусных
групп ионита Lewatit TP 207, после сорбции ионов $Ni^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Cu^{2+}$	2+

№ п/п	Наименование образца	Частота колебаний, см <sup>-1</sup>	Интенсивность пропускания, %
1	Эталон (исходная смола в H <sup>+</sup> -форме)	1001	99,7
2	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18ч	1018	99,6
3	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	1019	99,5
4	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18 ч	1019	99,7
5	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 18 ч	1020	99,6
6	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1019	99,6
7	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1018	99,7
8	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1019	99,6
9	После сорбции Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1019	99,6
10	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1018	99,7
11	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1020	99,7
12	После сорбции Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	1019	99,7
13	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 10 мин	1019	99,8
14	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 45 мин	1019	99,6
15	После сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	1018	99,6

## 3.7 Математическое моделирование сорбции ионов никеля и марганца

Теория математического моделирования и оптимизации представляет собой совокупность фундаментальных математических результатов и численных методов, ориентированных на нахождение и идентификацию наилучших вариантов из множества альтернатив и позволяющих избежать полного перебора и оценки возможных вариантов. Процесс оптимизации лежит в основе всей инженерной деятельности, направленной, с одной стороны, на проектирование новых более эффективных и менее дорогостоящих технических систем и, с другой стороны, на разработку методов повышения качества функционирования существующих систем [139–141].

Методом многомерного регрессионного анализа и компьютерным моделированием с использованием стандартных программных пакетов Mathcad,

Mathematica, Maple, Statistica, Matlab были выведены регрессионные уравнения – полиномы первой и второй степеней, отражающие зависимость основных показателей (Y), в частности, статической обменной емкости смолы Lewatit TP 207 по ионам никеля и марганца от величины параметров (X) сорбционного процесса с целью их оптимизации и последующего использования при разработке технологии очистки шахтных вод от примесей.

<u>Моделирование процесса сорбции никеля.</u> Цель моделирования – определение условий достижения максимально возможной сорбционной емкости по никелю на смоле Lewatit TP 207 при очистке шахтных вод.

Ранее проведенными исследованиями было установлено, что на величину статической обменной емкости по никелю ( $Y_{Ni}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>) существенно влияют следующие параметры (условия):  $X_1 \cdot 10^{-2} = 0,5...50$  – отношение Ж:Т;  $X_2 \cdot 10^{-1} = 0,1...4,8$  ч – продолжительность сорбции;  $X_3 \cdot 10^{-2} = 2,98...3,28$  К – температура процесса;  $X_4 = 4...8,5$  – величина рН раствора (табл. 3.38).

$X_1 \cdot 10^{-2}$	X <sub>2</sub> ·10 <sup>-1</sup> , ч	X <sub>3</sub> ·10 <sup>-2</sup> , K	Х4, ед. рН	$Y_{Ni}$ ·10 <sup>-2</sup> , ммоль/дм <sup>3</sup>
0,5				1,96
1				2,72
2	2.4			3,62
5	∠,4			4,60
20				9,50
50		3.04		15,35
	0,1	3,04		2,93
	0,3			3,03
	0,6		6	3,15
	1,2		0	3,35
	2,4			3,62
	4,8			3,80
		2,98		3,25
		3,04		3,62
2		3,10		3,82
2		3,16		3,96
		3,22		3,98
	2.4	3,28		3,99
	2,4		4	2,80
			5	3,22
		3.04	6	3,62
		5,04	7	4,00
			8	4,20
			8,5	4,29

Таблица 3.38 – Влияние значений параметров X<sub>1</sub>–X<sub>4</sub> на величину Y<sub>Ni</sub>

Полученные экспериментальные данные выразили в виде полиномиальных функций 2D в координатах « $Y_{Ni(i)} - X_i$ » (рис. 3.27). Критерием оценки адекватности полученных функций является величина достоверности аппроксимации  $R_{(i)}^2$ . Уравнения зависимостей « $Y_{Ni(i)} - X_i$ » и значения  $R_{(i)}^2$  приведены в табл. 3.39.



Рис. 3.27 – Зависимость статической обменной емкости ионита Lewatit TP 207 при сорбции никеля от параметров процесса: отношение Ж:Т (*a*); продолжительность контакта (б); температура (*в*); величина pH (*г*)

ruominu 5.57 5 publicinin Subicinio cren ((1 Mil)) Ali	
Уравнение 2D зависимости	$\mathbb{R}^2$
$Y_{Ni(1)} = -0,0035X_1^2 + 0,4373X_1 + 2,2947$	0,996
$Y_{\rm Ni(2)} = -0.0489 X_2^2 + 0.4211 X_2 + 2.9040$	0,999
$Y_{Ni(3)} = -12,5000X_3^2 + 80,5930X_3 - 125,8900$	0,994
$Y_{Ni(4)} = -0,0361X_4^2 + 0,7886X_4 + 0,2063$	0,998

Таблица 3.39 – Уравнения зависимостей «У<sub>Ni(i)</sub> – Х<sub>i</sub>»

Затем, в режиме Multivariate Regression программного пакета Mathcad последовательно представили в аналитической форме зависимость  $Y_{Ni(i,j)}$ , как функции 3D двух одновременно изменяющихся параметров  $X_i$  и  $X_j$  (3.9).

$$Y_{Ni(i,j)} = Y_{3D} = f(X_i, X_j) = a_{00} + a_{i0} \cdot X_i + a_{0j} \cdot X_j + a_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + b_{i0} \cdot X_i^2 + b_{0j} \cdot X_j^2$$
(3.9)

Уравнения 3D зависимостей «Y<sub>Ni(i,j)</sub> – X<sub>(i,j)</sub>» и значения R<sub>(i,j)</sub><sup>2</sup> представлены в табл. 3.40, а их графические интерпретации изображены на рис. 3.28.

Таблица 3.40 – У	равнения зависимостей	$\langle Y_{Ni(i,j)} -$	· X <sub>(i,j)</sub> »
------------------	-----------------------	-------------------------	------------------------

Уравнение 3D зависимости	$\mathbb{R}^2$
$Y_{Ni(1,2)} = 3,010 - 0,247X_2 + 0,177X_1X_2 - 0,003X_1^2 + 0,010X_2^2$	0,993
$Y_{Ni(1,3)} = -91,623 + 57,202X_3 + 0,071X_1X_3 - 0,003X_1^2 - 8,630X_3^2$	0,994
$Y_{Ni(1,4)} = 2,684 - 0,253X_4 + 0,022X_1X_4 - 0,003X_1^2 + 0,037X_4^2$	0,994
$Y_{Ni(2,3)} = 132,285 + 84,763X_3 + 0,148X_2X_3 - 0,055X_2^2 - 13,258X_3^2$	0,956
$Y_{Ni(2,4)} = 0,252 + 0,707X_4 + 0,082X_2X_4 - 0,063X_2^2 - 0,046X_4^2$	0,977
$Y_{Ni(3,4)} = 118,989 - 41,122X_4 + 13,759X_3X_4 - 12,828X_3^2 - 0,029X_4^2$	0,996

Графики поверхностей в координатах « $Y_{Ni(i,j)} - X_{(i,j)}$ » на рис. 3.28 по форме представляют собой гиперболические параболоиды, полученные перемещением параболы в трехмерном пространстве, описываемой зависимостью « $Y_{Ni(i)} - X_i$ », по направляющей, соответствующей зависимости « $Y_{Ni(j)} - X_j$ ».

Значения переменной  $Y_{Ni(i)}$ , соответствующие глобальным экстремумам для функций 2D, были зафиксированы при следующих значениях  $X_i$ :  $X_1 \cdot 10^{-2} = 62,47$ ;  $X_2 \cdot 10^{-1} = 4,31$  ч;  $X_3 \cdot 10^{-2} = 3,22$  К;  $X_4 = 10,92$  ед. pH. В соответствии с ними были рассчитаны соответствующие сечения  $Y_{Mn(i,j)}$  для функций 3D (табл. 3.41).

Таблица 3.41 — Координаты точек экстремумов сечений  $(X_i, X_j)$  и соответствующие им значения 3D функций « $Y_{Ni(i,j)} - X_{(i,j)}$ »

$X_1 \cdot 10^{-2}$	Х2 <sup>-</sup> 10 <sup>-1</sup> , ч	X <sub>3</sub> ·10 <sup>-2</sup> , K	Х4, ед. рН	$Y_{Ni}$ $10^{-2}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>
	4,31	-		38,08
62,47		3,22		5,66
	-	-	10,92	7,63
	4.21	3,22	-	4,22
-	4,51	-	10.02	5,18
	_	3.22	10,92	17.27

Выявленные при анализе трехмерных графиков поверхностей в координатах «Y<sub>Ni(i,j)</sub> – X<sub>(i,j)</sub>» закономерности вполне соответствуют физической модели процесса сорбции ионов никеля, а именно: при возрастании соотношения жидкой и твердой фаз, продолжительности, температуры и значения pH растворов увеличивается статическая обменная емкость Lewatit TP 207 по никелю.



Рис. 3.28 – Зависимость величины функций 3D:  $Y_{Ni(i,j)} = f(X_i, X_j)$ , от значений параметров  $X_i, X_j$ : 1,2 (*a*); 1,3 (*б*); 1,4 (*b*); 2,3 (*c*); 2,4 (*d*); 3,4 (*e*)

Зависимость значения переменной Y<sub>Ni(i,j,p)</sub> от значений трех параметров X<sub>i</sub>, X<sub>j</sub>, X<sub>p</sub>, приведенных в табл. 3.38, можно выразить в виде полиномиальных 4D уравнений, представленных в табл. 3.42, общего вида (3.10):

Таблица 3.42 – Уравнения зависимостей «Y<sub>Ni(i,j,p)</sub> – X<sub>(i,j,p)</sub>»

Уравнение 4D зависимости	$\mathbb{R}^2$
$Y_{Ni(1,2,3)} = -4,630 - 20,073X_1X_2 + 15,985X_1X_3 + 13,277X_2X_3 - 0,003X_1^2 - 0,011X_2^2 - 9,694X_3^2 - 10,011X_2^2 - 10,000X_1^2 - 10,00X_1^2 $	0,993
$Y_{Ni(1,2,4)} = 1,792 + 0,068X_1X_2 + 0,043X_1X_4 + 0,012X_2X_4 - 0,003X_1^2 - 0,009X_2^2 + 0,019X_4^2$	0,993
$Y_{Ni(1,3,4)} = -5,433 + 16,046X_1X_3 - 8,060X_1X_4 + 5,351X_3X_4 - 0,003X_1^2 - 9,754X_3^2 + 0,016X_4^2$	0,993
$Y_{Ni(2,3,4)} = -4,509 + 17,498X_2X_3 - 8,790X_2X_4 + 7,198X_3X_4 - 0,055X_2^2 - 13,268X_3^2 - 0,036X_4^2$	0,977

Значения коэффициентов а и b в 4D уравнениях определяли путем решения

линейных уравнений Y<sub>(i,j,p)</sub> в программном пакете Maple по схеме (3.11):

$a_{000}$ $a_{i00}$ $a_{0j0}$		$\begin{array}{c} X_{i}^{(1)} X_{j}^{(1)} X_{p}^{(1)} X_{i}X_{j}^{(1)} X_{i}X_{p}^{(1)} X_{j}X_{p}^{(1)} X_{i}^{2(1)} X_{j}^{2(1)} X_{p}^{2(1)} \\ X_{i}^{(2)} X_{j}^{(2)} X_{p}^{(2)} X_{i}X_{j}^{(2)} X_{i}X_{p}^{(2)} X_{j}X_{p}^{(2)} X_{i}^{2(2)} X_{j}^{2(2)} X_{p}^{2(2)} \\ X_{i}^{(3)} X_{j}^{(3)} X_{p}^{(3)} X_{i}X_{j}^{(3)} X_{i}X_{p}^{(3)} X_{j}X_{p}^{(3)} X_{i}^{2(3)} X_{j}^{2(3)} X_{p}^{2(3)} \\ \mathbf{x}_{i}^{(4)} \mathbf{x}_{i}^{(4)} \mathbf{x}_{i}^{(4)} \mathbf{x}_{i}\mathbf{x}_{i}^{(4)} \mathbf{x}_{i}\mathbf{x}_{i}\mathbf{x}_{i}^{(4)} \mathbf{x}_{i}$		$y^{(1)}$ $y^{(2)}$ $y^{(3)}$ $y^{(4)}$	
$a_{00p}$ $a_{ij0}$ $a_{i0p}$ $a_{0ip}$	×	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	=	y y <sup>(5)</sup> y <sup>(6)</sup> y <sup>(7)</sup>	(3.11)
$\begin{array}{c} \mathbf{b}_{i00} \\ \mathbf{b}_{0j0} \\ \mathbf{b}_{00p} \end{array}$		$ \begin{array}{c} X_{i}^{(8)} X_{j}^{(8)} X_{p}^{(8)} X_{i} X_{j}^{(8)} X_{i} X_{p}^{(8)} X_{j} X_{p}^{(8)} X_{i}^{2(8)} X_{j}^{2(8)} X_{p}^{2(8)} \\ X_{i}^{(9)} X_{j}^{(9)} X_{p}^{(9)} X_{i} X_{j}^{(9)} X_{i} X_{p}^{(9)} X_{j} X_{p}^{(9)} X_{i}^{2(9)} X_{j}^{2(9)} X_{p}^{2(9)} \\ X_{i}^{(10)} X_{j}^{(10)} X_{p}^{(10)} X_{i} X_{j}^{(10)} X_{i} X_{p}^{(10)} X_{j} X_{p}^{(10)} X_{i}^{2(10)} X_{j}^{2(10)} X_{p}^{2(10)} \end{array} $		y <sup>(8)</sup> y <sup>(9)</sup> y <sup>(10)</sup>	

Зависимость значения переменной  $Y_{Ni(i,j,p,q)}$  от значений четырех параметров

 $X_i, X_j, X_p, X_q$  приведенных в табл. 3.38, можно выразить в виде 5D уравнения (3.12):

$$Y_{Ni(i,j,p,q)} = Y_{5D} = f(X_i, X_j, X_p, X_q) = a_{0000} + a_{i000} \cdot X_i + a_{0j00} \cdot X_j + a_{00p0} \cdot X_p + a_{00p0} \cdot$$

$$a_{000q} \cdot X_{q} + a_{ij00}X_{i}X_{j} + a_{i0p0}X_{i}X_{p} + a_{i00q}X_{i}X_{q} + a_{0jp0}X_{j}X_{p} + a_{0j0q}X_{j}X_{q} + a_{00pq}X_{p}X_{q} +$$
(3.12)  
$$b_{i000} \cdot X_{i}^{2} + b_{0j00} \cdot X_{j}^{2} + b_{00p0} \cdot X_{p}^{2} + b_{000q} \cdot X_{q}^{2}$$

В программном пакете Excel с помощью функции «Регрессия» было получено полиномиальное 5D уравнение зависимости «Y<sub>Ni(i,j,p,q)</sub> – X<sub>(i,j,p,q)</sub>» (табл. 3.43).

Таблица 3.43 – Уравнение зависимости «Ү <sub>Ni(i,j,p,q)</sub> – X <sub>(i,j,p,q)</sub> »	
Уравнение 4D зависимости	

у равнение 4D зависимости	K
$ \begin{array}{l} Y_{Ni(1,2,3,4)} = -5,\!488 \pm 0,\!069X_1X_4 \pm 14,\!223X_2X_3 - 7,\!162X_2X_4 \pm 5,\!698X_3X_4 - 0,\!003X_1^2 - 0,\!020X_2^2 \\ -10,\!445X_3^2 \pm 0,\!006X_4^2 \end{array} $	0,993

**D**<sup>2</sup>

Для проверки адекватности полученного 5D уравнения провели ряд дополнительных экспериментов по сорбции никеля с неиспользованными ранее значениями параметров извлечения (X<sub>i</sub>), после чего полученные опытные данные сравнили со значениями, рассчитанными по 5D уравнению (табл. 3.44).

Выявленные средние расхождения между экспериментальными и рассчитанными значениями обменной емкости смолы Lewatit TP 207 по никелю не превышают  $\pm 5$  %. Наибольшие отклонения от опытных значений установлены для граничных значений в интервалах параметров  $X_1$ – $X_4$ .

		$V_{2} \cdot 10^{-2} V$	Х4, ед.	$Y_{Ni}$ 10 <sup>-2</sup> , ммоль/дм <sup>3</sup>		Отклонение
$X_{1} \cdot 10^{-2}$	Ха:10 <sup>-1</sup> и					опытных
$\Lambda_1 10$	A210,4	A310 , K	pН	Опытные	Расчётные	значений от
						расчетных, %
4	2,4			4,127	4,335	-5,0
10		2.04	6,0	6,279	6,567	-4,6
	0,5	5,04		3,184	3,090	-3,0
	3,6			3,589	3,755	-4,6
2		3,00		3,175	3,333	-5,0
2	2.4	3,26		3,958	4,103	-3,7
	2,4	3,04	4,5	3,121	3,042	+2,5
			7,5	4,205	4,071	+3,2

Таблица 3.44 – Экспериментальные и расчетные значения остаточных содержаний никеля

<u>Моделирование процесса сорбции марганца.</u> Цель моделирования – определение условий достижения максимально возможной сорбционной емкости по марганцу на смоле Lewatit TP 207 при очистке шахтных вод.

Моделирование процесса сорбции марганца проводили по аналогии с моделированием извлечения никеля, описанным ранее. В табл. 3.45 представлены значения параметра Y<sub>Mn</sub> в зависимости от значений параметров X<sub>1</sub>–X<sub>4</sub>.

$X_1 \cdot 10^{-2}$	X <sub>2</sub> ·10 <sup>-1</sup> , ч	X <sub>3</sub> ·10 <sup>-2</sup> , K	Х4, ед. рН	$Y_{Mn}$ ·10 <sup>-2</sup> , ммоль/дм <sup>3</sup>
0,5				1,30
1				1,80
2	2.4			2,19
5	∠,4			2,50
20				3,50
50		2.08		3,78
	0,1	2,98		1,30
	0,3			1,40
	0,6		6	1,55
	1,2		0	1,83
	2,4			2,19
	4,8			2,40
		2,93		1,65
		2,98		2,19
2		3,10		3,05
2		3,16		3,51
		3,22		3,94
	2 4	3,28		4,38
	2,7		5	2,00
			6	2,19
		2.98	7	2,45
		2,70	8	3,05
			9	4,05
			10	5,54

Таблица 3.45 – Влияние значений параметров X<sub>1</sub>–X<sub>4</sub> на величину Y<sub>Mn</sub>



Полученные данные выразили в виде полиномиальных 2D функций в координатах «Y<sub>Mn(i)</sub> – X<sub>i</sub>» (рис. 3.29), уравнения которых представлены в табл. 3.46.

Рис. 3.29 – Зависимость статической обменной емкости ионита Lewatit TP 207 при сорбции марганца от параметров процесса: отношение Ж:Т (*a*); продолжительность контакта (*б*); температура (*в*); величина pH (*г*)

Таблица 3.46 – Уравнения зависимостей «Y <sub>Mn(i)</sub> – X <sub>i</sub> »					
Уравнение 2D зависимости	$\mathbb{R}^2$				
$Y_{Mn(1)} = -0,0019X_1^2 + 0,1351X_1 + 1,6512$	0,933				
$Y_{Mn(2)} = -0,0658X_2^2 + 0,5566X_2 + 1,2436$	0,999				
$Y_{Mn(3)} = -2,4739X_3^2 + 22,9830X_3 - 44,4040$	0,998				
$Y_{Mn(4)} = 0,1692X_4^2 - 1,8559X_4 + 7,1207$	0,997				

Уравнения 3D зависимостей « $Y_{Mn(i,j)} - X_{(i,j)}$ » и значения  $R_{(i,j)}^2$  представлены в табл. 3.49, а их графические интерпретации изображены на рис. 3.30.

Графики поверхностей в координатах «Y<sub>Mn(i,j)</sub> – X<sub>(i,j)</sub>» на рис. 3.30 по форме представляют собой гиперболические параболоиды, полученные перемещением

параболы в трехмерном пространстве, описываемой зависимостью « $Y_{Mn(i)} - X_i$ », по направляющей, соответствующей зависимости « $Y_{Mn(j)} - X_j$ ».

Уравнение 3D зависимости	$\mathbb{R}^2$
$Y_{Mn(1,2)} = 1,332 + 0,227X_2 + 0,054X_1X_2 - 0,002X_1^2 - 0,024X_2^2$	0,945
$Y_{Mn(1,3)} = -41,542 + 20,535X_3 + 0,042X_1X_3 - 0,002X_1^2 - 2,016X_3^2$	0,965
$Y_{Mn(1,4)} = 7,170 - 1,953X_4 + 0,022X_1X_4 - 0,002X_1^2 + 0,174X_4^2$	0,974
$Y_{Mn(2,3)} = -44,776 + 23,151X_3 + 0,167X_2X_3 - 0,055X_2^2 - 2,584X_3^2$	0,999
$Y_{Mn(2,4)} = 7,385 - 2,020X_4 + 0,078X_2X_4 - 0,049X_2^2 + 0,167X_4^2$	0,997
$Y_{Mn(3,4)} = 28,367 - 13,054X_4 + 3,761X_3X_4 - 2,393X_3^2 + 0,168X_4^2$	0,997

Таблица 3.49 – Уравнения зависимостей « $Y_{Mn(i,j)} - X_{(i,j)}$ »

Значения переменной  $Y_{Mn(i)}$ , соответствующие глобальным экстремумам для функций 2D, были зафиксированы при следующих значениях  $X_i$ :  $X_1 \cdot 10^{-2} = 35,55$ ;  $X_2 \cdot 10^{-1} = 4,23$  ч;  $X_3 \cdot 10^{-2} = 4,65$  К;  $X_4 = 5,48$  ед. рН. В соответствии с ними были рассчитаны соответствующие сечения  $Y_{Mn(i,j)}$  для функций 3D (табл. 3.50).

Таблица 3.50 – Координаты точек экстремумов сечений (X<sub>i</sub>,X<sub>j</sub>) и соответствующие им значения 3D функций «Y<sub>Mn(i,j)</sub> – X<sub>(i,j)</sub>»

$X_1 \cdot 10^{-2}$	X <sub>2</sub> ·10 <sup>-1</sup> , ч	X <sub>3</sub> ·10 <sup>-2</sup> , K	Х4, ед. рН	$Y_{Ni}$ ·10 <sup>-2</sup> , ммоль/дм <sup>3</sup>
	4,23	-		7,456
35,55	-	4,65	-	14,77
		-	5,48	3,451
	4.22	4,65	-	9,304
-	4,23	-	5 19	2,262
	-	4,65	3,48	5,971

Закономерности, выявленные при анализе трехмерных поверхностей в координатах «Y<sub>Mn(i,j)</sub> – X<sub>(i,j)</sub>» вполне соответствуют физической модели процесса сорбции ионов марганца, а именно: при возрастании соотношения жидкой и твердой фаз, продолжительности, температуры и значения pH растворов увеличивается статическая обменная емкость ионита по марганцу.

Зависимость переменной Y<sub>Mn(i,j,p)</sub> от значений параметров X<sub>i</sub>, X<sub>j</sub>, X<sub>p</sub>, приведенных в табл. 3.45, можно выразить в виде полиномиальных 4D уравнений, представленных в табл. 3.51.

Таблица 3.51 – Уравнения зависимостей «Y<sub>Mn(i,j,p)</sub> – X<sub>(i,j,p)</sub>»

Уравнение 4D зависимости	$R^2$
$Y_{Mn(1,2,3)} = -11,011 - 6,502X_1X_2 + 5,278X_1X_3 + 4,491X_2X_3 - 0,002X_1^2 - 0,032X_2^2 - 2,155X_3^2$	0,973
$Y_{Mn(1,2,4)} = 1,094 + 1,299X_1X_2 - 0,498X_1X_4 - 0,371X_2X_4 - 0,002X_1^2 - 0,030X_2^2 + 0,172X_4^2$	0,979
$Y_{Mn(1,3,4)} = -11,341 + 6,255X_1X_3 - 3,085X_1X_4 + 1,437X_3X_4 - 0,002X_1^2 - 2,115X_3^2 + 0,172X_4^2$	0,979
$Y_{Mn(2,3,4)} = -10,954 + 5,633X_2X_3 - 2,720X_2X_4 + 1,575X_3X_4 - 0,049X_2^2 - 2,472X_3^2 + 0,167X_4^2$	0,998



Рис. 3.30 – Зависимость величины функций 3D:  $Y_{Mn(i,j)} = f(X_i, X_j)$ , от значений параметров  $X_i, X_j$ : 1,2 (*a*); 1,3 (*б*); 1,4 (*в*); 2,3 (*г*); 2,4 (*д*); 3,4 (*e*)

Зависимость переменной Y<sub>Mn(i,j,p,q)</sub> от значений параметров X<sub>i</sub>, X<sub>j</sub>, X<sub>p</sub>, X<sub>q</sub> (табл. 3.45) можно выразить в виде полиномиального 5D уравнения, представленного в табл. 3.52.

122

Таблица 3.52 – Уравнение зависимости «Y<sub>Mn(i,j,p,q)</sub> – X<sub>(i,j,p,q)</sub>»

Уравнение 4D зависимости	$\mathbf{R}^2$
$Y_{Mn(1,2,3,4)} = -11,477 + 0,021X_1X_4 + 5,366X_2X_3 - 2,600X_2X_4 + 1,450X_3X_4 - 0,002X_1^2 - 0,035X_2^2 - 0,035X_2^2$	0,983
$-2,202X_3^2 + 0,171X_4^2$	

Для проверки адекватности полученного 5D уравнения провели ряд дополнительных экспериментов по сорбции марганца с неиспользованными ранее значениями параметров извлечения (X<sub>i</sub>), после чего полученные опытные данные сравнили со значениями, рассчитанными по 5D уравнению (табл. 3.53).

T C 0 C 0	n			U
$120\pi \mu \mu 2 \rightarrow 5 \rightarrow -$	Экспериментальные и	пасиетные значения	OCTATOUHLIN COL	тержании марганца
1 аблица 5.55	Skellephilen fullble h	pue termble shu term		цермании марганца

				Y <sub>Ni</sub> -10 <sup>-2</sup> , M	Отклонение		
$X_{1} \cdot 10^{-2}$	Ха-10 <sup>-1</sup> и	$X_2 \cdot 10^{-2}$ K	Х4, ед.			опытных	
<b>M</b> 110	<u>M210</u> , 1	M310 , K	pН	Опытные	Расчётные	значений от	
						расчетных, %	
4	2.4			2,345	2,266	+5,0	
10	2,4	2,4	2.08		2,763	2,854	-3,3
	0,5 3,6	2,98	6,0	1,431	1,482	-3,6	
				2,169	2,258	-4,1	
2		2,95		1,824	1,782	+2,3	
2	2.4	3,26		4,372	4,232	+3,2	
	2,4	2 08	5,5	1,956	2,013	-2,9	
		2,98	9,5	4,478	4,602	-2,8	

Выявленные средние расхождения между экспериментальными и рассчитанными значениями обменной емкости ионита по марганцу не превышают ±5 %. Наибольшие отклонения установлены для граничных значений X<sub>1</sub>–X<sub>4</sub>.

# 3.8 Выводы

1. При сорбции ионов никеля (II) и марганца (II) ионитом Lewatit TP 207 из растворов получены изотермы областями модельных С применимости мономолекулярных моделей сорбции Генри, Ленгмюра И Фрейндлиха, полимолекулярной Дубинина-Радушкевича. Формирование монослоев никеля и марганца в фазе ионита Lewatit TP 207 практически в равной степени соответствует и модели Ленгмюра, и модели Фрейндлиха.

2. Предельная емкость (Q<sub>s</sub>) ионита Lewatit TP 207 по никелю равна 952,4 и 740,7 ммоль/дм<sup>3</sup>, а по марганцу – 70,9 и 48,6 ммоль/дм<sup>3</sup> при извлечении ионов металлов из однокомпонентных и двухкомпонентного растворов, соответственно.

Обменная емкость Lewatit TP 207 по ионам никеля существенно больше, чем по ионам марганца, из-за большего сродства ионита к первым.

3. Определены максимальные значения степени извлечения (β<sub>max</sub>) ионов никеля (II) и марганца (II) из растворов, а также значения продолжительности достижения их максимального извлечения от момента начала экспозиции ионита Lewatit TP 207 в растворах (τ<sub>max</sub>) при температурах ~300 и ~330 К (табл. 3.54)

Таблица 3.54 – Показатели максимального извлечения ионов Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> ионитом Lewatit TP 207 при отношении :T = 200

Т, К	N	Ni <sup>2+</sup>		n <sup>2+</sup>	C	Lu <sup>2+</sup>	
	$\beta_{max}$ , %	$ au_{max}$ , МИН	β <sub>max</sub> , % τ <sub>max</sub> , мин		$\beta_{\text{max}}, \%$ $\tau_{\text{max}}, MV$		
Однокомпонентный раствор							
~300	64,7	360	360 21,4 360		-	-	
~330	76,5	45	45 35,0 90		-	-	
Двухкомпонентный раствор							
~300	58,8	180	20,0	90	-	-	
~330	77,8	90	90 17,4 10		-	-	
Трехкомпонентный раствор							
~300	23,8	45	8,3	150	89,0	150	
~330	56,7	150	15,8	60	96,0	150	

Полученные результаты свидетельствуют о следующем: во-первых, с ростом температуры в модельной системе в основном происходит увеличение извлечения ионов металлов; во-вторых, присутствие конкурирующих ионов никеля подавляет сорбцию ионов марганца, в особенности при более высоких температурах (в 2 раза); в-третьих, присутствие в системе ионов меди приводит к снижению степени извлечения как ионов марганца, так и ионов никеля.

4. Селективное выделение ионов никеля в присутствии ионов марганца целесообразно осуществлять при более высокой температуре, о чем свидетельствует рост значений коэффициентов разделения ( $D_P$ ) от 2,1 до 3,7 раз при ее повышении с ~300 до ~330 К; для разделения ионов никеля и меди наоборот – выгодна более низкая температура, о чем свидетельствует рост значений  $D_P$  от 1,1 до 1,4 раз при ее понижении с ~330 до ~300 К

5. При графическом решении кинетических кривых получены представленные в табл. 3.55 значения констант скоростей пленочной (γ) и гелевой
(В) диффузий ионов металлов в зерне ионита Lewatit TP 207.

Т, К	N	$i^{2+}$	$Mn^{2+}$		C	<sup>2</sup> u <sup>2+</sup>	
	$\gamma \cdot 10^3$ , c <sup>-1</sup>	$B \cdot 10^4$ , $c^{-1}$	$\gamma \cdot 10^3$ , c <sup>-1</sup>	$B \cdot 10^4$ , $c^{-1}$	$\gamma \cdot 10^3$ , c <sup>-1</sup>	$B \cdot 10^4$ , $c^{-1}$	
Однокомпонентный раствор							
~300	1,40	2,89	1,06	3,01	-	-	
~330	4,40	13,67	67 1,17 3,90		-	-	
Двухкомпонентный раствор							
~300	1,57	1,96	5,62	9,27	-	-	
~330	3,62	6,86	10,84	19,61	-	-	
Трехкомпонентный раствор							
~300	1,84	2,45	1,83	1,83 3,32		2,10	
~330	2,33	5,66	3,33	6,95	3,71	8,13	

Таблица 3.55 – Константы скоростей пленочной и гелевой диффузии ионов Ni<sup>2+</sup>,  $Mn^{2+}$  и Cu<sup>2+</sup> при их сорбции ионитом Lewatit TP 207

Полученные результаты свидетельствуют о следующем: во-первых, с ростом температуры в модельной системе происходит увеличение скорости протекания диффузионных процессов (для ионов никеля – в 1,3–3,1 раза; для ионов марганца – в 1,1–2,1 раза); во-вторых, процесс гелевой диффузии протекает с меньшей скоростью, чем процесс пленочной диффузии (для ионов никеля – в 3,2–8 раз; для ионов марганца – в 3–6,1 раза); в-третьих кинетика диффузии ионов никеля увеличивается в меньшей мере (гелевой – в 1,3 раза, пленочной – в 2,3 раза) с ростом температуры в присутствии конкурирующих ионов меди по сравнению с системами, не содержащих их.

6. Кинетика реакций обмена между ионами металлов и функциональными группами ионита Lewatit TP 207 чуть лучше описывается моделью псевдопервого порядка, нежели псевдовторого. Константы скорости реакции для модели псевдопервого порядка (k<sub>1</sub>) приведены в табл. 3.56.

$k_1 \cdot 10^3, c^{-1}$							
Ni <sup>2+</sup>	$Mn^{2+}$	Cu <sup>2+</sup>					
Однокомпонентный раствор							
1,30	1,13	-					
4,00	1,49						
Двухкомпонентный раствор							
0,63	1,07	-					
1,21	3,85	-					
Трехкомпонентный раствор							
0,51	1,15	1,14					
0,62	1,40	1,62					
	Ni <sup>2+</sup> Однокомпоне 1,30 4,00 Двухкомпонен 0,63 1,21 Трехкомпонен 0,51 0,62	k <sub>1</sub> ·10 <sup>3</sup> , c <sup>-1</sup> Ni <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup> Однокомпонентный раствор         1,13           1,30         1,13           4,00         1,49           Двухкомпонентный раствор         0,63           1,21         3,85           Трехкомпонентный раствор         0,51           0,51         1,15           0,62         1,40					

Таблица 3.56 – Константы скоростей ионообменных реакций псевдопервого порядка при сорбции ионов  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  ионитом Lewatit TP 207

Полученные результаты свидетельствуют о следующем: во-первых, с ростом температуры в модельной системе происходит увеличение скоростей протекания ионообменных реакций; во-вторых, данные реакции с участием ионов никеля являются наиболее чувствительными к присутствию других конкурирующих ионов, что выражается в уменьшении их скорости (в присутствии ионов марганца – в 2,1–3,3 раза, при совместном присутствии ионов марганца и меди – в 2,5–6,5 раз в зависимости от температуры).

7. Исходя из относительно невысоких значений кажущихся энергий активаций (E<sub>A</sub>\*) обменных реакций для ионов никеля (в пределах 4–41 кДж/моль в зависимости о количества компонентов в системе) и марганца (в пределах 8–29 кДж/моль, аналогично), а также из значений (порядка) констант γ, В и k<sub>1</sub> следует, что лимитирующей стадией процесса извлечения ионов никеля и марганца ионитом Lewatit TP 207 является гелевая (внутренняя) диффузия.

8. В соответствии с теорией активированного комплекса были установлены термодинамические характеристики активации исследуемых ионов при их сорбции ионитом Lewatit TP 207 (табл. 3.57).

пи сороции не	In copolini nonintom Lewalle 11 207							
Иоч	E <sup>#</sup> 0,	ΔS <sup>#</sup> , Дж/	ΔН#, кД	<b>[</b> ж/моль	$\Delta \mathrm{G}^{\#}$ , кДж/моль			
ИОН	кДж/моль	моль·К	~300 K	~330 K	~300 K	~330 К		
Однокомпонентный раствор								
Ni <sup>2+</sup>	6,34	79,77	+3,86	+3,60	-19,91	-22,73		
Mn <sup>2+</sup>	35,16	175,44	+32,62 +32,42		-20,89	-25,48		
	Двухкомпонентный раствор							
Ni <sup>2+</sup>	11,82	93,61	+9,36	+9,08	-18,35	-21,81		
Mn <sup>2+</sup>	25,69	144,80	+23,23	+23,23 +22,95		-24,84		
Трехкомпонентный раствор								
Ni <sup>2+</sup>	1,45	56,74	-1,03	-1,29	-17,94	-20,02		
Mn <sup>2+</sup>	1,48	63,59	-1,00	-1,26	-19,95	-22,25		
Cu <sup>2+</sup>	4,71	74,37	+2,32	+1,96	-19,84	-22,58		

Таблица 3.57 – Термодинамические функции процесса активации ионов  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  при их сорбции ионитом Lewatit TP 207

Полученные результаты свидетельствуют о следующем: во-первых, ионообменные процессы протекают самопроизвольно в прямом направлении ( $\Delta G^{\#} < 0$ ); во-вторых, сорбция ионов никеля и марганца при отсутствии ионов меди происходит с поглощением тепла ( $\Delta H^{\#} > 0$ ), а при их присутствии – с его небольшим выделением ( $\Delta H^{\#} < 0$ ); в-третьих, в процессе сорбции происходит

разупорядочивание гидратных оболочек ионов металлов ( $\Delta S^{\#} > 0$ ); в-четвертых, образование активированных комплексов с ионами исследуемых металлов связано с преодолением достаточно малых энергетических барьеров ( $E^{\#}_{0} < 40$  кДж/моль).

9. Значение pH жидкой фазы оказывает значительное влияние на процессы сорбции ионов исследуемых металлов. В табл. 3.58 приведены изменения значений степени извлечения (β) ионов никеля и марганца и статической обменной емкости (Q<sub>P</sub>) ионита Lewatit TP 207 при увеличении pH в наиболее значимых для процесса сорбции диапазонах.

Таблица 3.58 – Изменение количественных показатели сорбции ионов Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ионитом Lewatit TP 207 при увеличении pH жидкой фазы

<u></u>								
Ион	$pH_1 \rightarrow pH_2$	$\beta_{pH1} \rightarrow \beta_{pH2}, \%$	$Q_{P(pH1)} \rightarrow Q_{P(pH2)}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>					
Ni <sup>2+</sup>	8,0 → 9,0	$62,9 \rightarrow 96,7$	$328,5 \rightarrow 504,0$					
Mn <sup>2+</sup>	$8,5 \rightarrow 10,0$	$34,8 \rightarrow 73,5$	$262,8 \rightarrow 554,5$					
Двухкомпонентный раствор								
Ni <sup>2+</sup>	$8,0 \rightarrow 8,5$	$59,0 \rightarrow 81,0$	$325,0 \rightarrow 445,0$					
Mn <sup>2+</sup>	$8,0 \rightarrow 9,5$	$13,0 \rightarrow 56,0$	$98,0 \rightarrow 421,0$					

Наблюдаемый рост извлечения ионов металлов и обменной емкости Lewatit TP 207 может быть обусловлен тремя факторами: во-первых, появлением в указанных диапазонах pH гидроксокатионов NiOH<sup>+</sup> и MnOH<sup>+</sup>, обмен с которыми протекает с меньшими энергетическими затратами, чем с катионами Ni<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>; во-вторых, диссоциацией функциональных групп ионита; в-третьих, возможным образованием нерастворимых гидроксидов Ni(OH)<sub>2</sub> при pH  $\geq$  8,5 и Mn(OH)<sub>2</sub> при pH  $\geq$  10, которые могут осаждаться, в том числе, и в порах сорбента.

10. Исходя из значений коэффициентов разделения ( $D_P$ ), рассчитанных при различных pH для двухкомпонентной системы следует, что наилучшее разделение ионов никеля и марганца может быть достигнуто в нейтральной области: так в диапазоне pH от 9 до 11 значение  $D_P$  изменяется от 6,76 до 6,15, а при pH от 6 до 7 – от 14,07 до 12,38.

11. Микрорентгеноспектральный анализ (MPCA) образцов ионита Lewatit TP 207 с сорбированными металлами показал равномерное распределение никеля и марганца в фазе сорбента, что свидетельствует об отсутствии стерических затруднений для их проникновения вглубь зерен. Основная часть сорбированной

меди находится на расстоянии 1/4 радиуса от их поверхности, что может быть обусловлено присутствием крупных гидроксокатионов CuOH<sup>+</sup> при pH  $\geq$  6. МРСА позволил количественно подтвердить ранее сделанные выводы о емкости ионита по ионам исследуемых металлов.

12. Присутствие никеля в составе функциональных групп ионита Lewatit TP 207 приводит к смещению частоты колебаний карбоксилат-иона при пропускании ИК-излучения: ассиметричных – с 1614 см<sup>-1</sup> до 1600 см<sup>-1</sup>; симметричных – с 1393 см<sup>-1</sup> до 1398 см<sup>-1</sup>; а также к смещению частоты колебаний карбоксильной группы – с 1724 см<sup>-1</sup> до 1730 см<sup>-1</sup>. При взаимодействии с марганцем подобные изменения выражены менее явно. Увеличение количества сорбированных атомов металлов в составе функциональных групп ионита приводит к росту интенсивности характеристических ИК-полос ассиметричных колебаний, соответствующих комплексу «металл – карбоксилат-ион», и, соответственно, к уменьшению колебаний карбоксильной группы. Предполагается, что чем больше ионный радиус металла, тем в большей степени его комплекс с карбоксилат-ионом поглощает ИК-излучение. При образовании координационной связи между атомами азота и переходного металла происходит смещение валентных колебаний связи «углерод – азот»: с 1001 см<sup>-1</sup> до 1020 см<sup>-1</sup>. Таким образом, связывание ионов  $Ni^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  ионитом Lewatit TP 207 происходит не только посредством концевых карбоксильных групп, но и центральным атомом азота, как было указано ранее.

13. Разработанное математическое описание процессов сорбции ионов никеля и марганца ионитом Lewatit TP 207 обеспечивает возможность подбора оптимальных условий для извлечения первого.

# Глава 4. Исследование и разработка технологии сорбционной очистки шахтной воды с попутным извлечением никеля

### 4.1 Укрупненные испытания технологии

<u>Описание опытной установки.</u> На основании полученных математических моделей сорбционного извлечения ионов никеля и марганца ионитом Lewatit TP 207 и выводов по наиболее благоприятным для разделения ионов металлов значениям температуры и pH жидкой фазы была рассчитана и сконструирована опытная установка для очистки шахтной воды из скважины Новоключевская производительностью 1 м<sup>3</sup>/ч, подключенная к магистральному трубопроводу.

Исходную шахтную воду после ее поступления на опытную установку направляли на предварительную механическую фильтрацию через сетчатый фильтр для удаления примесей размерами более 100 мкм. После этого следовала сорбционная очистка (в режиме снизу-вверх) в двух последовательно расположенных колоннах, загруженных ионообменной смолой Lewatit TP 207 по 60 лм<sup>3</sup> каждой. В первой колонне происходило В концентрирование преимущественно никеля и меди, а во второй – остальных катионов. Ионит периодически взрыхляли водой при значительном перепаде давлений на входе и выходе из колонн, а также регенерировали 10–20 % растворами серной кислоты при насыщении никелем (в режиме снизу-вверх). После сорбции осуществляли умягчение: в поток шахтной воды подавали 10 % раствор карбоната натрия с расходом 3-5 дм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, который способствовал переводу ионов жесткости, преимущественно кальция, в нерастворимую форму. После умягчения воду усредняли в накопительной емкости и перекачивали на модуль микрофильтрации, в котором происходило отделение карбонатной взвеси. На заключительном этапе двухстадийное обеззараживание: излучением проводили бактерицидных амальгамных ламп и 3 % раствором гипохлорита натрия с расходом 0,2 дм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Принципиальная технологическая схема очистки шахтной воды на опытной установке представлена на рис. 4.1.



Рис. 4.1 – Принципиальная технологическая схема очистки шахтной воды сорбционным методом В табл. 4.1 приведен подробный перечень и характеристики основного оборудования, входящего в состав опытной установки для очистки шахтной воды. Аппаратурно-технологическая схема опытной установки представлена в Приложении 3. Обозначенные в табл. 4.1 позиции (поз.) соответствуют позициям в Приложении 3.

Сорбция металлов в динамическом режиме. Качество очистки шахтной воды на опытной установке и динамику извлечения примесей контролировали в течение двух фильтроциклов длительностью по шесть месяцев. Каждый фильтроцикл условно заканчивался в момент выравнивания содержаний ионов никеля в исходной воде и в фильтрате после первой ступени сорбции. В Приложении 4 приведены показатели качества очистки шахтной воды в период укрупненных испытаний на опытной установке, по которым можно сделать вывод о том, что по опробованной технологической схеме вполне возможно достичь очистки воды от ионов металлов до хозяйственно-питьевого качества.

130

Таблица 4.1 – Перечень и характеристики основного оборудования в составе опытной установки для очистки шахтной воды производительностью 1 м<sup>3</sup>/ч

Поз.	Наименование оборудования	Кол- во, шт.	Характеристика	Назначение
1	Фильтр механический сетчатый	1	Корпус: Atoll A-11SE. Материал корпуса: полиэтилен. Картридж: Kristal Filter Slim 10" SSN 100 mcr Материал картриджа: нержавеющая сталь. Пропускная способность: до 2,4 м <sup>3</sup> /ч. Давление на входе: до 0,7 МПа. Рейтинг очистки: 100 мкм.	Очистка воды от примесей крупностью > 100 мкм.
2.1 2.2 2.3	Фильтр сорбционный с корпусом	3 (2 paб., 1 peз.)	Корпус: Wave Cyber 13×54–А9. Материал корпуса: полиэтилен, армированный стекловолокном. Объем: 105,7 дм <sup>3</sup> . Максимальное давление: 1 МПа. С водораспределительным устройством. Каждый фильтр загружен 10 дм <sup>3</sup> кварцевого песка и 60дм <sup>3</sup> ионита Lewatit TP-207.	Очистка воды от катионов металлов.
3.1	Емкость цеврокубу		Объем: 1 м <sup>3</sup>	Сбор и усреднение состава умягченной волы
3.2	(КСГМГ1000МК1) 2		Материал: полиэтилен.	Хранение и раздача раствора карбоната натрия.
4.1	Hacoc	2	Производительность: 1 м <sup>3</sup> /ч. Напор: 20 м. Мощность электродвигателя: 1,5 кВт.	Откачка воды из емкости умягченной воды (поз. 3.1).
4.2	4.2 (ЦНС 1-20)		Материал корпуса и рабочего колеса: нержавеющая сталь. Питание: 380 В.	Циркуляция раствора соды в соответствующей емкости (поз. 3.2)
5	Hacoc-дозатор электромагнитный (Prominent GMX 1602PPT)	1	Производительность: до 2,3 дм <sup>3</sup> /ч. Рабочее давление: 1,6 МПа. Номинальная мощность: 25 Вт. Материал исполнения: полипропилен, политетрафторэтилен. Питание: 220 В.	Подача раствора карбоната натрия в трубопровод воды после сорбционной очистки для корректировки ее pH и умягчения с расходом до 1,5 дм <sup>3</sup> /ч.
6	Емкость раствора серной кислоты	3	Объем: 50 дм <sup>3</sup> . Материал – полиэтилен.	Хранение и раздача раствора серной кислоты.
7	Насос перистальтический (ALH-15)	1	Производительность: до 135 дм <sup>3</sup> /ч. Давление: до 83 м. Мощность электродвигателя: 0,37 кВт. Материал корпуса и рабочего колеса: чугун.	Подача раствора серной кислоты на регенерацию сорбционных фильтров (поз. 2.1-2.3) с расходом 60–120 дм <sup>3</sup> /ч.
8	Модуль микрофильтрации	1	Пропускная способность: до 2,2 м <sup>3</sup> /ч. Корпус: Big Blue 20". Материал корпуса: полипропилен. Картридж: Аква-Фэлп. Материал картриджа: вспененный полипропилен. Рейтинг очистки: 0,5 мкм.	Удаление взвеси крупностью 0,5 мкм.

На рис. 4.2 изображена динамика извлечения ионов никеля и марганца из шахтной воды ионитом Lewatit TP 207 в первой сорбционной колонне опытной установки. Поскольку исходные содержания ионов подвержены колебаниям данная динамика представлена в виде зависимости отношения концентрации ионов в фильтрате ( $C_{C1}$ ) к концентрации ионов в исходной воде ( $C_0$ ) от объема пропущенной воды ( $V_B$ ) в удельных объемах (у.о.)



Рис. 4.2 – Динамика извлечения ионов никеля (*a*) и марганца (*б*) из шахтной воды ионитом Lewatit TP 207 на I ступени сорбции в виде зависимости «C<sub>C1</sub>/C<sub>0</sub> – V<sub>B</sub>»

Динамику сорбции никеля можно выразить полиномом шестой степени:  $C_{Cl}/C_0 = 3 \cdot 10^{-25} \cdot V_B^6 - 2 \cdot 10^{-20} \cdot V_B^5 + 6 \cdot 10^{-16} \cdot V_B^4 - 7 \cdot 10^{-12} \cdot V_B^3 + 3 \cdot 10^{-8} \cdot V_B^2 - 6 \cdot 10^{-5} \cdot V_B + 0,025$ ( $R^2 = 0,999$ ). По данному полиному при условии, что  $C_{Cl}/C_0 = 1$ , было вычислено значение объема пропущенной воды, соответствующего моменту достижения ионитом полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) по никелю: 25350 у.о. По формуле (2.32), с учетом средней концентрации ионов никеля в исходной воде 1,23 мг/дм<sup>3</sup> (0,021 ммоль/дм<sup>3</sup>), было рассчитано значение ПДОЕ: 532,9 ммоль/дм<sup>3</sup>. При этом проскок ионов никеля был зафиксирован через 2300 у.о., исходя из чего по формуле (2.31) значение динамической обменной емкости ионита (ДОЕ) составило 62,3 ммоль/дм<sup>3</sup>.

Стоит отметить, что приводимые здесь и далее показатели ДОЕ и ПДОЕ характеризуют емкость ионита по конкретному катиону в условиях очистки шахтной воды – многокомпонентной системы, характеризующейся присутствием и других катионов, оказывающих влияние на обменную емкость смолы Динамику сорбции марганца можно выразить полиномом четвертой степени:  $C_{C1}/C_0 = 5 \cdot 10^{-17} \cdot V_B^4 - 3 \cdot 10^{-12} \cdot V_B^3 + 4 \cdot 10^{-8} \cdot V_B^2 - 10^{-4} \cdot V_B + 0,057$  (R<sup>2</sup> = 0,998). Объем пропущенной воды при  $C_{C1}/C_0 = 1$  составляет 9000 у.о., а ПДОЕ ионита, с учетом средней концентрации ионов марганца в исходной воде 0,71 мг/дм<sup>3</sup> (0,013 ммоль/дм<sup>3</sup>), – 116,5 ммоль/дм<sup>3</sup>. Проскок ионов марганца был зафиксирован через 1000 у.о., поэтому значение ДОЕ равно 12,9 ммоль/дм<sup>3</sup>.

Что касается показателей обменной емкости ионита по железу, то они не поддаются расчету по полученным экспериментальным данным в связи с колебаниями содержания ионов металла в составе фильтрата (Приложение 4). Проскок меди в воду после первой сорбционной колонны был зафиксирован через 4700 у.о. Однако дальнейшего постепенного роста содержания ионов металла, как, например, в случае с никелем, зафиксировано не было, поэтому о достижении ДОЕ ионита по меди утверждать было бы не корректно. Не исключено, что во время укрупненных испытаний могли измениться условия фильтрации, которые привели к попаданию небольшой части исходной шахтной воды в фильтрат после первой ступени сорбционной очистки.

Полная динамическая обменная емкость Lewatit TP 207 по ионам никеля оказалась меньше, чем статические обменные емкости ( $Q_P$ ) в одно- и двухкомпонентных модельных системах, определенные ранее (952,4 и 740,7 ммоль/дм<sup>3</sup>, соответственно). Подобные ситуации, когда ПДОЕ <  $Q_P$ , достаточно широко распространены в практике применения ионообменных смол и являются нормальными. Однако относительно ионов марганца была получена совершенно иная картина: ПДОЕ ионита оказалось существенно выше значений  $Q_P$  в одно- и двухкомпонентных растворах (70,9 и 48,6 ммоль/дм<sup>3</sup>, соответственно). Вероятно, что в процессе очистки шахтной воды на поверхности загрузки Lewatit TP 207 происходит образование гидроксида железа (III), который в некоторой степени адсорбирует ионы железа (II) и марганца (II) (раздел 1.3), что в конечном итоге влияет на показатель ПДОЕ, определяемый расчетным способом.

Важной особенностью, которую следует отметить и учесть при дальнейшей разработке технологии очистки шахтной воды с попутным извлечением никеля,

является возможность установления длительности фильтроцикла загрузки Lewatit TP 207 вплоть до достижения ПДОЕ по ионам никеля, т.к. даже при равенстве их концентраций в исходной воде и фильтрате после первой ступени сорбции вторая эффективно выполняет функцию запирающей (Приложение 4). Эксплуатация сорбционных фильтров первой ступени до ПДОЕ по ионам никеля позволит при регенерации получить элюат с высоким содержанием металла.

<u>Регенерация ионообменной смолы.</u> Во время укрупненных испытаний по очистке шахтной воды на опытной установке производительностью 1 м<sup>3</sup>/ч после достижения момента насыщения ионообменной смолы Lewatit TP 207 на I ступени сорбции ионами никеля (ПДОЕ) проводили ее регенерацию раствором серной кислоты, которая показывает высокую эффективность извлечения примесей из гелевой фазы подобных ионитов [142]. Всего за период испытаний было проведено две тестовые регенерации по окончании каждого фильтроцикла в I сорбционной колонне.

Перед проведением регенерации ионит взрыхляли путем подачи шахтной воды в колонну снизу-вверх с расходом ~1 м<sup>3</sup>/ч в течение 10 мин. Полноту взрыхления оценивали визуально по наличию взвеси в воде на выходе из нее: при отсутствии взвеси приступали непосредственно к самой регенерации.

Во время регенерации раствор серной кислоты (элюент) подавали в колонну сверху вниз при помощи перистальтического насоса и системы гибких кислотостойких шлангов. После завершения первого фильтроцикла регенерацию провели 10 % раствором кислоты с расходом 1 у.о./ч, а после завершения второго – 20 % раствором с расходом 2 у.о./ч. Полноту десорбции оценивали по равенству концентраций элюента на входе и выходе из колонны, по достижению которого приступали к отмывке ионообменной смолы шахтной водой в обычном рабочем режиме до получения идентичных показателей рН в исходной воде и фильтрате.

На рис. 4.3 изображены кривые десорбции ионов никеля, марганца, меди и железа, показывающие изменение их концентрации в элюате в зависимости от количества пропущенной через ионит серной кислоты.



Рис. 4.3 – Содержание ионов Ni<sup>2+</sup> (*a*), Mn<sup>2+</sup> (*б*), Cu<sup>2+</sup> (*в*) и Fe<sub>общ</sub> (*г*) в элюатах после регенерации загрузки ионообменной смолы Lewatit TP 207 на I ступени сорбции 10 % раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> со скоростью 1 у.о./ч (*I*) и 20 % раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> со скоростью 2 у.о./ч (*2*)

Представленные кривые позволяют судить об эффективности процесса регенерации. Так при использовании 20 % раствора серной кислоты области экстремумов, соответствующие максимальному извлечению исследуемых ионов (за исключением железа), более сжаты по площади, выше и сдвинуты левее, чем при использовании 10 % раствора кислоты. Это свидетельствует о более быстром получении более концентрированных элюатов при одинаковом потребном количестве серной кислоты: если при регенерации 20 % раствором кислоты наиболее «богатые» по никелю элюаты можно получить в период пропускания порций с 0,6 до 2,1 у.о. (в течение 45 мин), то при регенерации 10 % раствором – в период пропускания порций с 1,2 до 3,1 у.о. (в течение 115 мин).

135

В табл. 4.2 приведены характеристики процесса десорбции ионов никеля, марганца, меди и железа из гелевой фазы ионита Lewatit TP 207 при использовании 10 и 20 % растворов серной кислоты, где  $C_{MAX}$  – максимальное содержание иона в элюате (г/дм<sup>3</sup> и ммоль/дм<sup>3</sup>);  $V_{MAX}$  – объем элюента, соответствующий получению элюата, наиболее «богатого» по данному иону (у.о.); Qд – (удельное) количество ионов, десорбированных из 1 дм<sup>3</sup> смолы за весь период проведения регенерации, (г/дм<sup>3</sup> и ммоль/дм<sup>3</sup>).

Таблица 4.2	<ul> <li>Характеристи</li> </ul>	ки процесса	десорбции	ИОНОВ	Ni <sup>2+</sup> , Mn	$1^{2+}, Cu^{2+}$	+и Fe <sub>об</sub>	щ ИЗ	ионита
Lewatit TP 20	7 10 и 20 % расти	ворами серно	ой кислоты						
TT	10.0/		1 >		20.0/	т			

Ион	10 % pa	створ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (	1 у.о./ч)	20 % раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 у.о./ч)		
	Максимальное извлечение		Qд, г/дм <sup>3</sup>	Максимально	е извлечение	Qд, г∕дм <sup>3</sup>
	С <sub>МАХ</sub> , г/дм <sup>3</sup>	V <sub>MAX</sub> , y.o.	(ммоль/дм <sup>3</sup> )	$C_{MAX}$ , г/дм <sup>3</sup>	V <sub>MAX</sub> , y.o.	(ммоль/дм <sup>3</sup> )
	(ммоль/дм <sup>3</sup> )			(ммоль/дм <sup>3</sup> )		
Ni	12,6	2.0	21,4	16,3	1 1	21,5
111	(214,6)	2,0	(364,6)	(277,6)	1,1	(367,0)
Mn	0,035	20	0,096	0,085	0.7	0,112
IVIII	(0,6)	2,0	(1,7)	(1,5)	0,7	(2,0)
Cu	Cu 3,08		5,90	7,95	1 1	9,51
Cu	(48,5)	1,5	(92,9)	(125,1)	1,1	(149,7)
Ea	1,62	15	3,20	0,86	15	1,57
ге	(29,0)	1,5	(57,3)	(15,4)	1,5	(28,1)
Σ			30,6			32,7
<u>ک</u>	-	-	(516,5)	-	-	(546,9)

Наиболее концентрированная по ионам никеля порция элюата, содержащая 16,3 г/дм<sup>3</sup> элемента, была получена через 1,1 у.о пропущенного 20 % раствора серной кислоты. Это на 22,7 % больше и в 1,8 раза быстрее, чем при использовании 10 % раствора кислоты.

На рис. 4.4 изображена динамика роста количества ионов, десорбированных из 1 дм<sup>3</sup> смолы во время ее регенерации. Крайние точки на кривых в правых частях диаграмм, т.е. в момент завершения операции (после пропускания 5 у.о. кислоты), соответствуют показателю Q<sub>д</sub> из табл. 4.2.

Представленные в табл. 4.2 и на рис. 4.4 данные свидетельствуют о том, что вне зависимости от концентрации раствора серной кислоты и скорости его пропускания через загрузку ионита Lewatit TP 207 максимальное количество десорбированных ионов никеля является практически одинаковым: 364,4 ммоль/дм<sup>3</sup> при использовании 10 % раствора кислоты и 367,0 ммоль/дм<sup>3</sup> при

использовании 20 % раствора. Однако при сравнении данных значений с показателем ПДОЕ = 532,9 ммоль/дм<sup>3</sup>, полученным ранее, очевидна существенная разница между ними: количество извлеченного в процессе регенерации никеля оказалось ниже ПДОЕ в 1,5 раза. Известно, что серная кислота позволяет извлекать металлы из гелевой фазы смол с эффективностью более 99 % [142]. Можно предположить, что выявленное расхождение в количестве сорбированных ионов с количеством десорбированных связано, во-первых, с меньшей средней концентрацией никеля в шахтной воде, чем было выявлено в результате периодического пробоотбора, а во-вторых частичным замещением ионов никеля ионами меди после достижения ПДОЕ.



Рис. 4.4 – Удельное количество ионов Ni<sup>2+</sup> (*a*), Mn<sup>2+</sup> (*б*), Cu<sup>2+</sup> (*в*) и Fe<sub>общ</sub> (*г*), десорбированных из ионообменной смолы Lewatit TP 207 на I ступени сорбции 10 % раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> со скоростью 1 у.о./ч (*1*) и 20 % раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> со скоростью 2 у.о./ч (*2*), нарастающим итогом

Еще более существенные расхождения получены по ионам марганца: если по расчетам было сорбировано 116,5 ммоль/дм<sup>3</sup>, то десорбировано по факту – всего 1,7 ммоль/дм<sup>3</sup>. Главным образом это связано с замещением сорбированных ионов марганца на ионы никеля и меди в процессе очистки воды, что приводит к уменьшению содержания первых в фазе ионообменной смолы. Кроме этого, ранее было упомянуто, что при фильтрации воды через загрузку сорбента на его поверхности оседает гидроксид железа (III), адсорбирующий марганец, что может завышать расчетный показатель ПДОЕ. Перед проведением регенерации данный осадок смывают с загрузки во время операции взрыхления. Образование гидроксида железа (III) на поверхности ионообменной смолы может быть нежелательным из-за увеличения гидравлического сопротивления фильтрующей загрузки и необходимости проведения более частых взрыхлений, поэтому при разработке технологии очистки шахтной воды необходимо предусмотреть предварительную стадию обезжелезивания и деманганации.

## 4.2 Технология сорбционной очистки шахтной воды

<u>Описание технологического процесса.</u> На основании комплекса лабораторных и опытно-промышленных работ был разработан проект (технологический регламент) по очистке шахтной воды Пышминско-Ключевского медного рудника, рассчитанный на дебит скважины 500 м<sup>3</sup>/ч или 4,38 млн. м<sup>3</sup> воды в год.

Технология очистки шахтной воды с попутным извлечением никеля состоит из следующих основных операций: 1) очистка в фильтре с минеральным сорбентом; 2) очистка в фильтрах с ионообменной смолой; 3) корректировка кислотности и умягчение; 4) ультрафильтрация; 5) обеззараживание. Вспомогательными операциями являются: 1) взрыхление и промывка загрузок минерального сорбента и ионообменной смолы в фильтрах; 2) водо-воздушная промывка мембран станции ультрафильтрации; 3) осветление и фильтрация вод от взрыхлений и промывок; 4) регенерация фильтров с ионитом; 5) реагентная мойка и промывка мембран станции ультрафильтрации; 6) приготовление раствора карбоната натрия; 7) приготовление раствора серной кислоты; 8) приготовление растворов лимонной кислоты и едкого натра.

Аппаратурно-технологическая схема станции очистки шахтной воды с производительностью до 500 м<sup>3</sup>/ч представлена в Приложении 5. Обозначенные далее в тексте позиции (поз.) соответствуют позициям в Приложении 5.

Очистка воды в фильтрах с минеральным сорбентом. Механическая очистка шахтной воды, а также удаление из нее железа и марганца, происходит в двух параллельных фильтрах (поз. 3), загруженных минеральным сорбентом МС (или аналогом) крупностью 0,7–1,4 мм. Вода из приемной емкости (поз. 1) подается насосами (поз. 2) с расходом до 500 м<sup>3</sup>/ч на водораспределительное устройство в верхней части фильтров. Линейная скорость фильтрации через загрузку сорбента составляет 10 м/ч [143].

Материал МС действует как катализатор окисления в реакциях взаимодействия растворенного кислорода с соединениями железа, в результате которых образуется гидроксид железа (III), осаждаемый на поверхности загрузки. Отрицательно заряженный гидроксид железа (III) склонен к сорбции положительно заряженных ионов железа (II) и марганца (II), также задерживаемых сорбентом.

При повышении гидравлического сопротивления загрузки более 100 кПа или в случае увеличения содержания взвешенных веществ в фильтрате по сравнению с исходной водой производят ее взрыхление. Для этого используют воду из емкости с чистой водой (поз. 16), которую подают насосом (поз. 17) во взрыхляемый фильтр снизу-вверх с интенсивностью 10–15 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с. Об окончании операции свидетельствует визуальная прозрачность последней порции воды после взрыхления. Продолжительность операции составляет не менее 10 мин [143]. Вода после взрыхления фильтра поступает в отстойники (поз. 22) для седиментации взвеси.

В воде после фильтра с МС осуществляют также контроль за содержаниями марганца и железа: если они стабильно превышают ПДК (0,1 и 0,3 мг/дм<sup>3</sup>,

соответственно), а взрыхление не приводит к улучшению качества фильтрата, то необходимо осуществить замену загрузки.

Очистка воды в фильтрах с ионообменной смолой. Очистка воды от содержащихся в ней катионов металлов (никеля, меди, остаточных количеств железа и марганца) происходит на двух последовательных ступенях по три фильтра в каждой (поз. 4), загруженных ионитом Lewatit TP 207. На первой ступени предполагается преимущественно извлечение никеля, а вторая выступает в роли запирающей, т.е. предотвращает потенциальный проскок удаляемых примесей в очищенную воду. Линейная скорость фильтрации через загрузку сорбента составляет 20 м/ч [143].

При повышении гидравлического сопротивления загрузки смолы в результате ее уплотнения более 100 кПа производят взрыхление фильтров одной из ступеней. Для этого используют воду из емкости с чистой водой (поз. 16), подаваемую насосом (поз. 18) снизу-вверх с интенсивностью 3–5 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с в течение не менее 15 мин [143]. Вода после взрыхления поступает в отстойники (поз. 22).

В момент достижения равенства концентраций ионов никеля в исходной воде и в фильтрате после I ступени сорбции фильтры данной ступени отключают и выводят на регенерацию для восстановления обменной емкости смолы и получения никельсодержащего элюата (по расчетам 3–4 раза в год). В этот момент взамен выведенных фильтров на I ступени подключают фильтры, которые до этого работали на II ступени, а на II ступень вводят резервные.

Для расширения объема загрузки ионообменной смолы перед операцией регенерации производят взрыхление. После этого приступают к подаче 10–20 % раствора серной кислоты из соответствующей емкости (поз. 20) при помощи насоса (поз. 21) с расходом 1–2 у.о./ч в течение 1–2 часов. Полученные элюаты направляют на переработку для выделения никельсодержащих солей. В случае наличия в подобных элюатах ионов меди для разделения смеси рекомендуется осуществлять осаждение никеля в форме нерастворимого карбоната при помощи кальцинированной соды с последующей фильтрацией осадка и его отмывкой. Из карбоната никеля можно получить любую никелевую соль (хлорид никеля, сульфат

никеля и т.д.). После регенерации ионообменной смолы производят ее отмывку от кислоты очищенной водой из соответствующей емкости (поз. 16), которую подают в фильтры насосом (поз. 18) сверху вниз с расходом 5–10 у.о./час в течение 1–2 часов. Первые порции образующихся отмывочных вод (~0,5 у.о.) можно направлять в реактор (поз. 19) для приготовления рабочего регенерационного раствора. Весь остальной объем отмывок направляют на нейтрализацию.

Для приготовления 10 % рабочего раствора элюента в реактор (поз. 19) подают 95 % серную кислоту и чистую воду в соотношении 1:15,4 либо 95 % серную кислоту, чистую воду и первую порцию отмывочных вод с одного фильтра в соотношении 1:7,7:7,7. Для приготовления 20 % раствора элюента подают 95 % серную кислоту и чистую воду в соотношении 1:7,2 либо 95 % серную кислоту, чистую воду и первую порцию отмывочных вод с одного фильтра в соотношении 1:3,6:3,6. Процесс перемешивания раствора протекает в течение не менее 5 минут после добавления концентрированной кислоты, а после его завершения элюент сливают в накопительную емкость (поз. 20).

Корректировка кислотности и умягчение воды. После введения отрегенерированного или резервного ионитового фильтра в эксплуатацию первые порции фильтрата с него (100–150 у.о.) могут быть кислыми (pH от 2,5 до 6,5). Для достижения допустимых значений pH (6,5–8,5) из бака содового раствора (поз. 13) насосом-дозатором (поз. 14) в трубопровод перед вихревым смесителем (поз. 5) осуществляют подачу 15 % раствора карбоната натрия с удельным расходом до 1,5 дм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Расход реагента зависит от уровня pH, определяемого pH-метром, установленным после смесителя.

По мере насыщения ионообменной смолы катионами кальция и магния происходит рост значения общей жесткости в очищенной воде до 10 °Ж, тогда как предельно допустимое значение – 7 °Ж. Для снижения избыточной жесткости осуществляют умягчение воды тем же раствором карбоната натрия с расходом до 1,5 дм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, при этом не допуская повышения pH больше 8,5. Подача раствора производится аналогично. После вихревого смесителя (поз. 5) осуществляют контроль общей жесткости в умягченной воде, поступающей далее в

промежуточные аккумулирующие емкости (поз. 6), в которых происходит усреднение ее состава, pH и температуры.

Для приготовления 15 % рабочего раствора карбоната натрия в реактор (поз. 12) порционно подают кальцинированную соду и очищенную воду в соотношении 1:4,8. Растворение протекает в течение не менее 30 мин при перемешивании, после чего раствор сливают в накопительную емкость (поз. 13).

Ультрафильтрация. Из промежуточных емкостей шахтную воду подают на станцию ультрафильтрации (поз. 8), состоящей из модулей с половолоконными мембранными элементами, позволяющими удалять частицы размером более 0,1 мкм. В них происходит очистка воды от мельчайшей взвеси карбонатов магния и кальция, образующихся после умягчения воды. Режим работы станции – тупиковая фильтрация. В состав станции входят также узлы водо-воздушной промывки, реагентной промывки и химической мойки (входят в комплект поставки и на схеме в Приложении 5 не обозначены)

Через каждые 40–120 минут работы станции в автоматическом режиме в течение 1–2 минут осуществляют водо-воздушную промывку ее мембран: продувку сжатым воздухом, обратную промывку и ополаскивание водой. Сжатый воздух, подаваемый на внешнюю поверхность волокон, высвобождает из них загрязнения, легко удаляемые потоком промывной воды. Вода от водо-воздушной промывки поступает в отстойники (поз. 22) для седиментации взвеси.

Каждые 7–15 суток осуществляют реагентную промывку мембранных элементов станции ультрафильтрации при помощи 1 % раствора лимонной кислоты. Во время операции поддерживают режим рециркуляции подогретого до 40 °C раствора над поверхностью мембран в течение 30–90 мин. Раствор после промывки направляют на нейтрализацию.

Каждые 2–3 месяца проводят химическую мойку мембран последовательно 2 % раствором гидроксида натрия и 2 % раствором лимонной кислоты. Во время мойки в течение 2–3 часов осуществляют рециркуляцию подогретого раствора. Раствор после мойки направляют на нейтрализацию.

142

Для приготовления 1 % моющего раствора лимонной кислоты в соответствующую расходную емкость станции ультрафильтрации порционно подают кислоту в виде кристаллического порошка и очищенную воду в соотношении 1:100. Растворение протекает в течение не менее 10 мин при перемешивании. При приготовлении 2 % моющего раствора кислоты требуемое соотношение компонентов – 1:200. Для приготовления 2 % моющего раствора едкого натра в соответствующую расходную емкость станции ультрафильтрации подают 46 % раствор щелочи и очищенную воду в соотношении 1:32. Растворение протекает в течение не менее 10 мин при перемешивании.

*Обеззараживание*. После ультрафильтрации вода поступает на две последовательных стадии обеззараживания. Первая стадия – облучение амальгамными бактерицидными лампами на станции УФ-обеззараживания (поз. 9). Эффективная доза облучения – от 25 до 40 мДж/см<sup>2</sup>. Вторая стадия – обработка 34 % раствором гипохлорита натрия, подаваемым насосом-дозатором (поз. 15) в трубопровод очищенной воды с удельным расходом 0,02 дм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Подачу реагента осуществляют непосредственно из привозных емкостей без разбавления. Необходимое время контакта очищенной воды с гипохлоритом натрия (до 1 ч.) достигается в накопительных емкостях (поз. 10).

Осветление и фильтрация вод от взрыхления, отмывочных вод. Воды от взрыхления фильтров с минеральным сорбентом (поз 3), фильтров с ионообменной смолой (поз. 4), водо-воздушных промывок мембран станции ультрафильтрации (поз. 8) собирают в отстойники (поз. 22), в которых происходит седиментация взвеси. В состав взвеси в основном входят карбонаты кальция и магния, мелкие частицы минерального сорбента и ионита. Отстаивание проводят до наиболее полного выпадения всей взвеси в осадок, после чего осветленную часть выводят самотеком в приемную емкость для шахтной воды (поз. 1), а сгущенную – перекачивают пульповым насосом (поз. 23) на рамный фильтр-пресс (поз. 24). Фильтрат с фильтр-пресса направляют в приемную емкость, а кек либо утилизируют как отход IV класса опасности, либо после просушивания реализуют металлургическим предприятиям В качестве

143

флюсующей добавке для вывода глинозема и кремнезема при выплавке чернового металла. Ткань фильтр-пресса периодически продувают сжатым воздухом и промывают водой из емкости чистой воды (поз. 16).

<u>Перечень и характеристики основного оборудования.</u> В табл. 4.3 приведен перечень и характеристики основного оборудования станции очистки шахтной воды производительностью 500 м<sup>3</sup>/ч. Обозначенные в табл. 4.3 позиции (поз.) соответствуют позициям оборудования в Приложении 5. Состав оборудования может быть скорректирован и/или дополнен на этапе проектирования.

Таблица 4.3 – Перечень и характеристики основного оборудования в составе станции очистки шахтной воды производительностью 500 м<sup>3</sup>/ч

N <u>∘</u> ⊓oa	Наименование	Кол-во	Характеристика	Назначение
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
1	Емкость исходной шахтной воды (PBC-1000)	1 шт.	Объем: 1000 м <sup>3</sup> . Материал: сталь.	Прием и раздача шахтной воды из скважины
2	Насос центробежный (Д315-71б)	4 шт. (2 раб., 2 рез.)	Производительность: 280 м <sup>3</sup> /ч. Напор: 52 м. Мощность двигателя: 75 кВт. Питание: 380 В.	Подача шахтной воды на фильтры с минеральным сорбентом
3	Фильтр с минеральным сорбентом (ФОВ-3К-3,4-0,6)	4 шт. (2 раб., 2 рез.)	Производительность: 270 м <sup>3</sup> /ч. Диаметр: 3,4 м. Высота: 7,1 м. Рабочее давление: 0,6 МПа. Трехкамерный. Фильтрующая загрузка – сорбент МС. Высота загрузки в камере – 0,9 м.	Очистка воды от механических примесей, железа и марганца
4	Фильтр с ионообменной смолой (ФИПа I-3,4-0,6)	9 шт. (6 раб., 3 рез.)	Производительность: 220 м <sup>3</sup> /ч. Диаметр: 3,4 м. Высота: 5,4 м. Рабочее давление: 0,6 МПа. Трехкамерный. Фильтрующая загрузка – ионит Lewatit TP-207. Высота загрузки в камере – 1,9 м.	Очистка воды от катионов цветных металлов
5	Смеситель вихревой	2 шт.	Производительность – 250 м <sup>3</sup> /ч. Материал: сталь.	Перемешивание воды с карбонатом натрия при корректировке кислотности и умягчении
6	Промежуточная накопительная емкость (PBC-500)	2 шт.	Объем: 500 м <sup>3</sup> . Материал: сталь.	Усреднение состава воды после умягчения
7	Насос центробежный (Д500-63)	2 шт. (1 раб., 1 рез.)	Производительность: 500 м <sup>3</sup> /ч. Напор: 63 м. Мощность двигателя: 142 кВт. Питание: 380 В.	Подача воды на станцию ультрафильтрации
8	Станция ультрафильтрации (ПВО-УФ-500)	2 компл. (1раб., 1 рез.)	Производительность: 500 м <sup>3</sup> /ч. В комплект входят: узел водо- воздушных промывок, узел реагентной промывки мембран, узел химической	Удаление взвеси карбонатов кальция и магния
Таблица 4.3 (продолжение)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
			мойки мембран, бак для рециркуляции моющего раствора. Питание: 380 В.	
9	Станция УФ- обеззараживания (УОВ-УФТ-АМ-21-500)	2 компл. (1раб., 1 рез.)	Производительность: 580 м <sup>3</sup> /ч. Рабочее давление: 1,0 МПа. Количество ламп: 21 шт. Потребляемая мощность: 11,55 кВт. Питание: 380 В.	Обеззараживание воды излучением амальгамных ламп
10	Емкость обеззараженной воды (PBC-500)	2 шт.	Объем: 500 м <sup>3</sup> . Материал: сталь.	Обеспечение требуемой длительности обеззараживания воды
11	Насос центробежный (Д315-71б)	4 шт. (2 раб., 2 рез.)	Производительность: 280 м <sup>3</sup> /ч. Напор: 52 м. Мощность двигателя: 75 кВт. Питание: 380 В.	Подача воды в сеть хозяйственно-питьевого водоснабжения
12	Реактор приготовления раствора соды (под заказ)	1 шт.	Объем – 10 м <sup>3</sup> . Диаметр: 2,2 м. Высота: 2,9 м. С турбинной трехуровневой мешалкой. Мощность двигателя: 7 кВт. Питание: 380 В. Материал: полипропилен.	Приготовление 20 % раствора кальцинированной соды
13	Емкость раствора соды (под заказ)	1 шт.	Объем – 30 м <sup>3</sup> . Материал: полипропилен.	Накопление и раздача 20 % раствора кальцинированной соды
14	Насос-дозатор (НД 1,0 Р 800/5)	2 шт.	Производительность: до 800 дм <sup>3</sup> /ч. Напор: 50 м. Мощность двигателя: 750 Вт. Питание: 380 В.	Подача 20 % раствора кальцинированной соды в трубопровод фильтрата для корректировки его кислотности или умягчения
15	Hacoc-дозатор (Tekna Evo AKL 800 15/5,0)	2 шт.	Производительность: до 15 дм <sup>3</sup> /ч. Напор: 51 м. Мощность двигателя: 24 Вт. Питание: 220/380 В.	Подача 34 % раствора гипохлорита натрия в трубопровод очищенной воды для ее контрольного обеззараживания
16	Емкость чистой воды (PBC-500)	1 шт.	Объем: 500 м <sup>3</sup> . Материал: сталь.	Накопление и расходование очищенной воды для обеспечения собственных нужд
17	Насос центробежный (Д500-63)	2 шт. (1 раб., 1 рез.)	Производительность: 500 м <sup>3</sup> /ч. Напор: 63 м. Мощность двигателя: 142 кВт. Питание: 380 В.	Подача воды на взрыхление фильтров с минеральным сорбентом, приготовление растворов и промывку оборудования
18	Насос центробежный (К100-80-160)	2 шт. (1 раб., 1 рез.)	Производительность: 100 м <sup>3</sup> /ч. Напор: 32 м. Мощность двигателя: 15 кВт. Питание: 380 В.	Подача воды на взрыхление и отмывку фильтров с ионообменной смолой, приготовление растворов и промывку оборудования
19	Реактор приготовления раствора серной кислоты (под заказ)	1 шт.	Объем – 10 м <sup>3</sup> . Диаметр: 2,2 м. Высота: 2,9 м. С турбинной трехуровневой мешалкой. Мощность двигателя: 7 кВт. Питание: 380 В. Материал: полипропилен.	Приготовление 10 % (20 %) раствора серной кислоты

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
20	Емкость раствора серной кислоты (под заказ)	1 шт.	Объем – 30 м <sup>3</sup> . Материал: полипропилен.	Накопление и раздача 10 % (20 %) раствора серной кислоты
21	Насос центробежный (ХЦМ 20/25М)	2 шт. (1 раб., 1 рез.)	Производительность: 20 м <sup>3</sup> /ч. Напор: 25 м. Мощность двигателя: 4 кВт. Питание: 380 В.	Подача 10 % (20 %) раствора серной кислоты на регенерацию фильтров с ионообменной смолой
22	Отстойник (PBC-300)	2 шт.	Объем: 500 м <sup>3</sup> . Материал: сталь.	Осветление вод от взрыхлений и промывок
23	Hacoc мембранный (Tapflo T100-PTFE)	2 шт. (1 раб., 1 рез.)	Производительность: 7,2 м <sup>3</sup> /ч. Напор: 75 м. Допустимое давление сжатого воздуха: от 0,2 до 0,8 МПа.	Подача сгущенной части (пульпы) на фильтр-пресс
24	Фильтр-пресс рамный	1 шт.	Площадь фильтрации : 40 м <sup>2</sup> .	Фильтрация пульпы из отстойника

Таблица 4.3 (окончание)

#### 4.3 Оценка экономического эффекта

Общая сумма капитальных вложений в строительство станции очистки шахтной воды с попутным извлечением никеля, определенная предварительным сметным расчетом, по состоянию на IV квартал 2015 г. составила (без учета НДС) ~551 млн. руб. (Приложение 6). С учетом коэффициента индексации, равного 1,289, в 2020 г. она может увеличиться до ~710 млн. руб. [144]. Структура инвестиций в строительство характеризуется преобладанием доли оборудования – 57,2 % и относительно невысокими затратами на строительно-монтажные работы – 35,0 %, что характерно для подобных объектов. Следует отметить, что примерно 21,5 % общей суммы капитальных вложений приходится на ионит Lewatit TP 207.

В табл. 4.4 приведен расчет текущих затрат (в ценах 2020 г.) на очистку шахтной воды по сорбционной технологии при производительности очистных сооружений 500 м<sup>3</sup>/ч (4,38 млн. м<sup>3</sup>/год) с учетом получения попутной продукции.

Получение попутной продукции предполагается осуществлять из никельсодержащих элюатов после регенерации ионита Lewatit TP 207, загруженного в сорбционные фильтры. При условии снижения среднего содержания никеля в воде с 1,23 мг/дм<sup>3</sup> до 0,01 мг/дм<sup>3</sup> в элюаты может быть извлечено около 5,4 т металла в год. Поскольку в производственный оборот АО «Уралэлектромедь» предлагается вовлекать наиболее «богатые» никелем элюаты

(с содержанием  $Ni^{2+}$  не менее 5 г/дм<sup>3</sup>), то за вычетом «бедных» количество металла, перешедшего в товарную продукцию, составит около 4,6 т в год (86 %), что будет эквивалентно 22,3 т реализуемого никеля сернокислого (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O).

	Ед.	Harra aa	Ha	M <sup>3</sup>	На годо	вои объем
Статья затрат	ИЗМ.	цена за ел руб	Kon-bo	Сумма,	Кол-во	Сумма,
		сд., руб.	Кол-во	руб.	Кол-во	тыс. руб.
1. Сырье и материалы				8,074		35 373,5
1.1 серная кислота (92 %)	КГ	19,99	0,0351	0,702	153760,0	3 073,7
1.2 карбонат натрия (безводный)	КГ	16,37	0,2605	4,264	1141,0	18 678,0
1.3 гипохлорит натрия (34 %)	КГ	24,96	0,0250	0,624	109,5	2 733,1
1.4 гидроксид натрия (46 %)	КГ	22,73	0,0015	0,033	6439,1	146,4
1.5 кислота лимонная	КГ	127,20	0,0052	0,660	22743,4	2 893,0
1.6 салфетки фильтрующие	м <sup>2</sup>	1923,08	0,000129	0,248	568,3	1 092,9
1.7 мембранный элемент	ШТ.	145428,00	0,000002	0,359	10,8	1 570,6
1.8 амальгамная лампа	ШТ.	21489,00	0,000003	0,075	15,3	328,8
1.9 минеральный сорбент MC <sup>1</sup>	КГ	45,00	0,000362	0,016	1586,0	71,4
1.10 Lewatit TP 207 <sup>1</sup>	дм <sup>3</sup>	780,61	0,000354	0,277	1552,0	1 211,5
1.11T3P <sup>2</sup>	руб.	-	-	0,726	-	3 179,9
1.12 вывоз кека	Т	900,00	0,0001	0,090	438,0	394,2
2. Энергетические затраты				5,168		22 741,9
2.1 электроэнергия	МВтч	3390,00	0,0013	4,566	5900	20 000,5
2.2 тепловая энергия	Гкал	720,47	0,0008	0,576	3644	2 625,5
2.3 сжатый воздух	HM <sup>3</sup>	0,63	0,0420	0,026	183960	115,9
<b>3.</b> Заработная плата <sup>3</sup>				5,989		26 233,5
4. Социальные отчисления				1,869		8 186,7
5. Общепроизводственные расход	цы			25,315		110 883,2
5.1 амортизация <sup>4</sup>	руб.	-	-	16,216	-	71 026,7
5.2 содержание и текущий ремонт <sup>5</sup>	руб.	-	-	4,054	-	17 756,7
5.3 подъем воды из шахты	руб.	-	-	2,247	-	9 841,9
5.4 переработка стоков	M <sup>3</sup>	812,86	0,0005	0,422	2274,8	1 849,1
5.5 транспортировка стоков	руб.	-	-	0,075	-	328,5
5.6 прочие неучтенные <sup>6</sup>	руб.	-	-	2,301	-	10 080,3
6. Общехозяйственные расходы				0,279		1 222,8
6.1 плата за забор шахтной воды	руб.	-	-	0,124	-	543,1
6.2 размещение отходов <sup>7</sup>	Т	1298,00	0,0001	0,130	438,0	568,5
6.3 прочие неучтенные <sup>6</sup>	руб.	-	-	0,025	-	111,2
		Ито	го по п.1-6	46,69		204 641,6
7. Получение попутной продукци	и 8			- 0,83		- 3 624,9
	45,86		201 016,7			

	~	v	<u> </u>	
Гарлина 44 — Калькуляния	серестоимости очис	гки шахтнои волы по	соронионной техно	югии
аолица т.т. Калыкулиции		ики шалтной воды по	сороционной техно.	IOI IIII

<sup>1</sup> – подгрузка по 1 % в год;

<sup>2</sup> – транспортно-заготовительные расходы: 10 % от суммы п. 1.1–1.10;

<sup>3</sup> – при среднесписочной численности 47 человек;

<sup>4</sup> – норма амортизации принята равной 10 %;

<sup>5</sup> – 25 % от значения амортизационных отчислений;

<sup>6</sup> – в п. 5: 10 % от суммы п. 5.1–5.5; в п. 6: 10 % от суммы п. 6.1–6.2;

<sup>7</sup> – отход IV класса опасности, при отсутствии возможности его реализации потребителям;

<sup>8</sup> – никеля сернокислого (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) с учетом себестоимости его производства.

Согласно приведенному расчету себестоимость получения 1 м<sup>3</sup> очищенной по сорбционной технологии шахтной воды может составить 45,86 руб. (здесь и далее по тексту цены указаны без учета НДС), что на 26,3 % выше, чем действующий тариф (36,31 руб./м<sup>3</sup>) на услуги холодного водоснабжения, установленные для г. Верхняя Пышма Постановлением № 282-ПК РЭК Свердловской обл. от 11.12.2018 г. [145]. Однако, учитывая факты интенсивного роста г. Верхняя Пышма, истощения и недостаточности запасов подземных и поверхностных вод (большая часть из которых предназначена для водоснабжения г. Екатеринбург), не вызывает сомнения необходимость решения социально значимой проблемы дефицита питьевой воды в городе.

Для решения подобных проблем распространена практика строительства крупных резервуаров – водохранилищ. Однако с учетом двукратного покрытия прогнозируемой потребности г. Верхняя Пышма в питьевой воде, объем водохранилища может составить не менее 10 млн. м<sup>3</sup> (полезный + «мертвый» объемы). Из опыта АО «Уралмеханобр» (г. Екатеринбург) капитальные затраты на строительство подобного объекта (в ПАО «Гайский ГОК», г. Гай, Оренбургская обл.) могут составить ~2 млрд. руб., основная часть из которых связана с земляными работами, строительством дамбы и прокладкой водоводов. Себестоимость получения 1 м<sup>3</sup> чистой воды из водохранилища с учетом практически четырехкратного сокращения затрат на сырье и материалы по сравнению с сорбционной технологией очистки шахтной воды по укрупненным оценкам составляет 79,10 руб. Это на 72,5 % больше себестоимости очистки соответствии с предложенным способом. шахтной воды В Сравнение описываемых вариантов решения проблемы дефицита воды в г. Верхняя Пышма приведено в табл. 4.5.

Таким образом, вариант решения проблемы дефицита воды хозяйственнопитьевого назначения в г. Верхняя Пышма в виде проекта сорбционной очистки шахтной воды с попутным извлечением никеля является более предпочтительным как по сумме капитальных, так и текущих затрат.

Вариант решения проблемы	Капитальные затраты,	Себестоимость 1 м <sup>3</sup> чистой
дефицита воды	млн. руб.	воды, руб.
1. Сорбционная технология очистки шахтной воды	710	45,86
2. Строительство водохранилища и водораспределительной сети	2 000	79,10
Δ (п.1-п.2)	- 1 290	- 33,24

Таблица 4.5 – Сравнение вариантов решения проблемы дефицита воды хозяйственно-питьевого назначения в г. Верхняя Пышма.

#### 4.4 Оценка экологического эффекта

Технология очистки шахтной воды имеет также и экологическую направленность, поэтому далее для условной оценки экологического эффекта был рассчитан размер ущерба (У), предотвращаемого в случае прекращения поступления в водные объекты загрязняющих веществ в сверхнормативных количествах. Данный показатель был определен по формуле (4.1) из «Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства», утвержденной Приказом № 87 Минприроды России от 13.04.2009 г., где К<sub>ВГ</sub> – коэффициент, учитывающий природно-климатические условия в зависимости от времени года (для целого года – 1,1625); K<sub>B</sub> – коэффициент, учитывающий состояние водных объектов (для бассейна реки Оби – 1,22); Кин коэффициент индексации, учитывающий инфляционную составляющую экономического развития (относительно базового 2007 г. – 2,5776); H<sub>i</sub> – такса для исчисления размера вреда от сброса i-го загрязняющего вещества; M<sub>i</sub> – масса сброшенного i-го загрязняющего вещества; К<sub>из</sub> – коэффициент, учитывающий интенсивность негативного воздействия і-го загрязняющего вещества на водный объект [146].

$$\mathbf{Y}_{i} = \mathbf{K}_{\mathbf{B}\Gamma} \cdot \mathbf{K}_{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{K}_{\mathbf{H}\mathbf{H}} \cdot \mathbf{H}_{i} \cdot \mathbf{M}_{i} \cdot \mathbf{K}_{\mathbf{H}\mathbf{3}}$$
(4.1)

Результаты расчета условного экологического ущерба приведены в табл. 4.6. Расчет учитывает лишь те загрязняющие вещества, концентрации которых в шахтной воде превышают ПДК<sub>РЫБ-ХОЗ</sub>.

При исключении поступления шахтной воды в поверхностные водоемы предотвращенный экологический ущерб составит около 1 млрд. руб. в год. При

этом следует понимать, что данный показатель представляет собой условную оценку в денежной форме возможных отрицательных последствий, которые удастся избежать (предотвратить, не допустить) при реализации технологии сорбционной очистки шахтной воды до хозяйственно-питьевого качества с попутным извлечением никеля.

Таблица 4.6 – Расчет условного экологического ущерба от поступления шахтной воды в поверхностные водоемы (с учетом индексации к 2020 г.)

Загрязняющее	Класс	Среднее	ПДКрыб-хоз,	Мі, т/год	Ні, тыс.	Киз	Уі, тыс.	
вещество (i)	опасности	содержание,	мг/дм <sup>3</sup>		руб./т		руб./год	
		мг/дм <sup>3</sup>						
Никель	III	1,234	0,010	5,361	4 350	5	426 258,8	
Марганец	IV	0,711	0,010	3,070	4 350	5	244 099,0	
Медь	III	0,330	0,001	1,441	12 100	5	318 704,1	
Железо	IV	0,325	0,100	0,986	510	1	1 838,3	
Магний	IV	52	40	52,560	5	1	960,7	
Сульфаты	IV	269	100	740,220	5	1	13 530,0	
Общая величина ущерба 10								

#### 4.5 Выводы

1. В результате укрупненных испытаний сорбционной технологии с использованием ионообменной смолы Lewatit TP 207 удалось получить очищенную шахтную воду, удовлетворяющую по составу и прочим свойствам требованиям, предъявляемым к воде хозяйственно-питьевого назначения.

2. Расчетное значение полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) смолы Lewatit TP 207 по ионам Ni<sup>2+</sup> составило 532,9 ммоль/дм<sup>3</sup>. Однако после анализа состава элюатов, в которые перешло более 99 % сорбированного никеля, фактическое удельное содержание металла в фазе смолы оказалось равным 364,4 ммоль/дм<sup>3</sup>. Подобное расхождение, вероятно, связано с непостоянством состава шахтной воды и замещением ионов Ni<sup>2+</sup> ионами Cu<sup>2+</sup> в процессе очистки.

3. Расчетное значение ПДОЕ смолы Lewatit TP 207 по ионам Mn<sup>2+</sup> составило 116,5 ммоль/дм<sup>3</sup>. Однако после анализа состава элюатов, фактическое удельное содержание металла в фазе смолы оказалось равным 1,7 ммоль/дм<sup>3</sup>. Подобное расхождение, вероятно, связано с замещением ионов Mn<sup>2+</sup> ионами Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> в процессе очистки. Также не исключено, что полученное значение ПДОЕ

может быть завышено из-за образования на поверхности загрузки смолы гидроксида железа (III), частично адсорбирующего ионы марганца (II).

4. В процессе укрупненных испытаний по очистке шахтной воды было установлено, что фильтроцикл первой ступени сорбции может длиться вплоть до достижения ПДОЕ ионита Lewatit TP 207 по никелю, т.к. это, во-первых, не приводит к ухудшению качества воды после второй ступени сорбции, а во-вторых, при регенерации смолы позволяет получить более «богатые» элюаты.

5. После проведении тестовых регенераций ионообменной смолы Lewatit ТР 207 установлено, что использование в качестве элюента 20 % раствора серной кислоты, пропускаемого через ионит со скоростью 2 у.о./ч, позволяет получить достаточно «богатые» по никелю элюаты с содержанием металла до 16,3 г/дм<sup>3</sup>, образующиеся после пропускания порций кислоты от 0,6 до 2,1 у.о.

6. Разработанная технология очистки шахтной воды с попутным извлечением никеля рассчитана на дебит скважины 4,3 млн. м<sup>3</sup>/год и включает в себя следующие основные стадии: обезжелезивание и деманганацию на минеральном сорбенте, извлечение цветных металлов на ионите Lewatit TP 207, умягчение, ультрафильтрацию и обеззараживание. В производственный оборот в виде «богатых» элюатов после регенерации фильтров с ионообменной смолой планируется вовлекать до 4,6 т никеля (22,3 т в пересчете на никелевый купорос).

7. Получение очищенной шахтной воды для покрытия хозяйственнопитьевых нужд г. Верхняя Пышма по предлагаемой сорбционной технологии с попутным извлечением никеля с экономической точки зрения является более предпочтительным, чем строительство водохранилища и водораспределительной сети. Сумма капитальных затрат на строительство станции очистки шахтной воды производительностью 500 м<sup>3</sup>/ч составляет 710 млн. руб., а себестоимость получения 1 м<sup>3</sup> очищенной воды – 45,86 руб.

8. В случае реализации проекта сорбционной технологии очистки шахтной воды с попутным извлечением никеля возможный предотвращенный экологический ущерб может составить до 1 млрд. руб. в год.

#### Заключение

1. Установлено, что извлечение ионов никеля и марганца ионитом Lewatit ТР 207 в статических условиях может быть описано следующими моделями сорбции: Ленгмюра и Фрейндлиха, а также Дубинина-Радушкевича.

2. Предельная емкость ионита Lewatit TP 207 по ионам никеля больше, чем по ионам марганца, в 13–16 раз, и достигает максимального значения 952 ммоль/дм<sup>3</sup> при нормальных условиях в нейтральной области pH.

3. Увеличение температуры монокомпонентных систем с 300 до 330 К приводит к росту извлечения ионов никеля смолой Lewatit TP 207 в 1,3 раза, а ионов марганца – в 1,7 раза. Присутствие в растворе ионов меди уменьшает извлечение никеля и марганца в 2,6 раза при 300 К, и в 1,4 и 2,2 раза, соответственно, при 330 К, по сравнению с показателями, определенными для монокомпонентных систем.

4. Установлено, что константы скорости пленочной диффузии ( $\gamma$ , с<sup>-1</sup>) ионов никеля в фазе сорбента изменяются в диапазоне 1,4–1,8·10<sup>-3</sup>, а ионов марганца – в диапазоне 1,1–5,6·10<sup>-3</sup> при температуре ~300 К. С ростом температуры в системе до 330 К процесс протекает более интенсивно, о чем свидетельствует увеличение значений соответствующих констант: для никеля – в диапазоне 2,3–4,4·10<sup>-3</sup>, а для марганца – в диапазоне 1,2–10,8·10<sup>-3</sup>.

5. Определено, что константы скорости гелевой диффузии (B, c<sup>-1</sup>) ионов никеля в фазе сорбента изменяются в диапазоне  $2,0-2,9\cdot10^{-4}$ , а ионов марганца – в диапазоне  $3,0-9,3\cdot10^{-4}$  при температуре ~300 К. С ростом температуры в системе до 330 К процесс интенсифицируется, т. к. значения соответствующих констант для никеля увеличиваются в диапазоне  $5,7-13,7\cdot10^{-4}$ , а для марганца – в диапазоне  $3,9-19,6\cdot10^{-4}$ .

6. Из приведенных значений констант γ и В следует, что процесс гелевой диффузии ионов никеля и марганца протекает медленней процесса пленочной диффузии: при 300 К – в 3–4,8 раза, а при 330 К – в 5,3–8 раз. Присутствие в системе ионов меди главным образом влияет на диффузию ионов никеля, снижая

скорость протекания процесса как на границе раздела фаз, так и внутри зерна сорбента.

7. Кинетика реакций обмена между ионами никеля, марганца и противоионами функциональных групп смолы Lewatit TP 207 наиболее адекватно описывается моделью псевдопервого порядка. Константы скорости реакций указанного порядка (k<sub>1</sub>, c<sup>-1</sup>) при 300 К принимают следующие значения: для ионов никеля – в диапазоне  $0,5-1,3\cdot10^{-3}$ , а для ионов марганца – в диапазоне  $1,1-1,2\cdot10^{-3}$ . С ростом температуры до 330 К скорость протекания реакций увеличивается, о чем свидетельствуют значения соответствующих констант: для никеля – в диапазоне  $0,6-4,0\cdot10^{-3}$ , а для марганца – в диапазоне  $1,4-3,9\cdot10^{-3}$ . Установлено, что при увеличении количества компонентов в системе происходит замедление кинетики ионного обмена.

8. Исходя из относительно невысоких значений кажущихся энергий активаций (E<sub>A</sub>\*) обменных реакций для ионов никеля (в пределах 4–41 кДж/моль в зависимости о количества компонентов в системе) и марганца (в пределах 8–29 кДж/моль, аналогично), а также из значений (порядка) констант γ, В и k<sub>1</sub> следует, что лимитирующей стадией процесса извлечения ионов никеля и марганца ионитом Lewatit TP 207 является гелевая (внутренняя) диффузия.

9. Установлены термодинамические характеристики активации ионов никеля И марганца для однокомпонентных систем согласно теории активированного комплекса: свободная энергия Гиббса активации (- $\Delta G_{293}^{\#}$ , кДж/моль) равна 18,6 и 19,5; энтальпия активации ( $\Delta H_{293}^{\#}$ , кДж/моль) – 32,8 и 3,9; энергия активации (Е<sup>#</sup><sub>0</sub>, кДж/моль) – 35,2 и 6,3; энтропия активации ( $\Delta S^{\#}$ , Дж/моль К) – 175,4 и 79,8, соответственно. Значения полученных величин свидетельствуют о самопроизвольном протекании эндотермических реакций ионного обмена в прямом направлении, сопровождающихся разрушением гидратных оболочек исследуемых ионов. Выявлено, что в случае совместного присутствия ионов никеля и марганца в жидкой фазе термодинамические характеристики процесса обмена ионами изменяются следующим образом: так при сорбции первых  $-\Delta G_{293}^{\#}$  практически не изменяется,  $\Delta H_{293}^{\#}$  уменьшается в 3,5

раза,  $E^{\#}_{0} - B$  3 раза и  $\Delta S^{\#} - B$  1,9 раза; при сорбции вторых  $-\Delta G_{293}^{\#}$  также практически не изменяется,  $\Delta H_{293}^{\#}$  увеличивается в 6 раз,  $E^{\#}_{0} - B$  4,1 раза и  $\Delta S^{\#} - B$  1,8 раза. При дополнительном введении в систему ионов меди значение  $-\Delta G_{293}^{\#}$  изменяется крайне мало, суммарное  $\Delta H_{293}^{\#}$  приближается к 0,  $E^{\#}_{0}$  уменьшается в 8,2 и 17,4 раза, а  $\Delta S^{\#} - B$  1,6 и 2,3 раза для ионов никеля и марганца, соответственно.

10. Установлено, что в щелочной области pH происходит рост степени извлечения исследованных ионов и обменной емкости ионита Lewatit TP 207: для никеля – в 1,4–1,5 раз в диапазоне pH от 8 до 9; для марганца – в 2,1–4,3 раза в диапазоне pH от 8,5 до 10. Подобное можно объяснить тремя факторами: появлением в указанных диапазонах pH гидроксокатионов NiOH<sup>+</sup> и MnOH<sup>+</sup>, ионный обмен с которыми протекает с меньшими энергетическими затратами, чем с катионами никеля и марганца; диссоциацией функциональных групп ионита; образованием нерастворимых гидроксидов Ni(OH)<sub>2</sub> при pH  $\geq$  8,5 и Mn(OH)<sub>2</sub> при pH  $\geq$  10, которые могут осаждаться, в том числе, и в порах сорбента.

11. Исходя из значений коэффициентов разделения ( $D_P$ ), рассчитанных для условия совместного присутствия никеля и марганца в системе, следует, что наилучшее разделение ионов может быть достигнуто в нейтральной области показателя: так в диапазоне pH от 9 до 11 значение  $D_P$  изменяется от 6,8 до 6,2, а при pH от 6 до 7 – от 14,2 до 12,4.

12. В результате укрупнённых испытании комплексной сорбционной технологии для очистки шахтной воды, характеризующейся повышенными содержаниями ионов никеля и марганца, удалось получить воду хозяйственнопитьевого качества, а также элюат, содержащий до 16 г/дм<sup>3</sup> никеля, пригодный для вовлечения в производство никеля сернокислого семиводного.

13. Расчетным путем установлено, что полная динамическая емкость (ПДОЕ, ммоль/дм<sup>3</sup>) ионита Lewatit TP 207 по ионам никеля составляет 533, а по ионам марганца – 117. Показано, что фильтроцикл сорбционных фильтров при наличии двух и более ступеней может длиться вплоть до достижения ПДОЕ смолы по никелю без ухудшения качества очищенной воды.

14. Результаты исследований способствовали разработке технологии очистки 4,3 млн. м<sup>3</sup>/год шахтной воды с попутным извлечением никеля. Ее реализация позволит вовлечь в производство с учетом всех потерь до 4,6 т металла (до 22,3 т в пересчете на никелевый купорос). Инвестиции в проект оцениваются в 710 млн. руб. (без НДС), при этом себестоимость получения 1 м<sup>3</sup> очищенной воды составит 45,86 руб. (без НДС).

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования можно выделить в виде следующих направлений:

1. отработка циклической схемы регенерации ионита Lewatit TP 207 для снижения расхода элюента, увеличения концентрации никеля в элюатах и повышения их чистоты.

2. изучение воспроизводимости и поддержания установленной обменной емкости сорбента в условиях многоцикличного процесса «сорбция–десорбция»;

3. моделирование процесса сорбционной очистки в колоннах, различающихся габаритами, с определением оптимальных размеров.

#### Список литературных источников

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2014 году». М.: Минприроды, 2015. 473 с.

2. Парубов А.Г. Очистка шахтных и карьерных вод. Методология постановки и решения задачи / А.Г. Парубов, К.А. Любич. Новосибирск: ЗАО «Гормашэкспорт», 2010. 15 с.

3. Курдюмов В.Р. Особенности очистки шахтной воды по технологии обратного осмоса / В.Р. Курдюмов, К.Л. Тимофеев, С.А. Краюхин // Водоснабжение и санитарная техника. 2018. № 11. С. 48-56.

4. РД 52.24.494-2006 «Массовая концентрация никеля в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с диметилглиоксимом». Ростов-на Дону: Росгидромет, 2006. 25 с.

5. Пешкова В.М. Аналитическая химия никеля / В.М. Пешкова, В.М. Савостина. М.: Наука, 1966. 204 с.

6. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. Том 3 / Н.В. Лазарев, Э.Н. Левина. Л.: Химия, 1977. 608 с.

7. Дударева Г.Н. Углеродные сорбенты для избирательного извлечения никеля (II) из водных растворов / Г.Н. Дударева, А.И. Везенцев // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2013. № 10. С. 125–129.

8. Приказ Министерства сельского хозяйства РФ № 552 от 13.12.2016 г. «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного назначения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения».

9. ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования», утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ № 78 от 30.04.2003 г. 10. СанПин 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности горячего водоснабжения», утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ № 24 от 26.09.2001 г.

11. Никель. URL: https://www.smed.ru/guides/206 (дата обращения 11.11.2019).

12. Никанова А.В. Влияние сульфата никеля на гипофизарно-тиреоидную систему рабочих гидрометаллургического производства никеля и на гипоталамотиреоидную систему белых беспородных крыс: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.13 / Никанова Анна Викторовна. Кировск, 1999. 171 с.

13. РД 52.24.467-2008 «Массовая концентрация марганца в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с формальдоксимом». Ростов-на Дону: Росгидромет, 2008. 31 с.

14. Логинова Е.В. Гидроэкология: курс лекций / Е.В. Логинова, П.С. Лопух. Минск: БГУ, 2011. 300 с.

15. Марганец. URL: https://www.smed.ru/guides/203 (дата обращения 13.11.2019).

16. Побилат А.Е. Марганец в почвах и растениях южной части Средней Сибири / А.Е. Побилат, Е.И. Волошин // Микроэлементы в медицине. Том 18. № 2. 2017. С. 43-47.

17. Волобуева Е.Е. Токсические свойства марганца / Е.Е. Волобуева, С.А. Пимонова, О.С. Булычева // Успехи современного естествознания. 2014. № 6. С. 87.

18. Монгайт И.Л. Очистка шахтных вод / И.Л. Монгайт, К.Д. Текиниди, Г.И. Николадзе. М.: Недра, 1978. 173 с.

19. Милованов Л.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии / Л.В. Милованов. М.: Металлургия, 1971. 384 с.

20. Набойченко С.С. Процессы и аппараты цветной металлургии: учебник для вузов / С.С. Набойченко [и др.]. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 700 с.

21. Wolkersdorfer C. Contemporary reviews of mine water studies in Europe. Part 2 / C. Wolkersdorfer, R. Bowell // Mine Water and the Environment. 2005. V. 24. № 1. P. 2-37.

22. Лыкова О.В. Исследование и разработка технологии локальной сорбционной очистки металлсодержащих сточных вод: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.04 / Лыкова Ольга Владимировна. Иркутск, 1998. 195 с.

23. Ставицкая С.С. Очистка производственных сточных вод с использованием модифицированных антрацитов и других углеродных сорбентов / С.С. Ставицкая [и др.] // Химия твердого топлива. 2003. № 2. С. 56–62.

24. Сырых Ю.С. Адсорбционное извлечение ионов никеля (II) из водных растворов / Ю.С. Сырых, В.И. Дударев, Т.Ю. Афонина, Н.Ю. Москаева // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2009. № 1. С. 14–17

25. Berrima B. Adsorption of heavy metals on charcoal from lignin / B. Berrima [et al.] // Cellulose chemistry and technology. 2016. Vol. 50. Iss. 5-6. P. 701–709.

26. Дударева Г.Н. Изучение адсорбционной активности углеродных сорбентов к ионам никеля / Г.Н. Дударева, Н.А.Т. Нгуен, Ю.С. Сырых // Вестник ИрГТУ. 2010. № 7. С. 147–151.

27. Нгуен Н.А.Т. Извлечение никеля из производственных растворов с использованием углеродных сорбентов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.16.02
/ Нгуен Нгок Ань Туан. Иркутск, 2011. 144 с.

28. Дударева Г.Н. Исследование сорбции ионов никеля на углеродных сорбентах / Г.Н. Дударева, Г.А. Петухова, Н.А.Т. Нгуен // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 383–386.

29. Помазкина О.И Адсорбция катионов никеля (II) природными цеолитами / О.И. Помазкина, Е.Г. Филатова, Ю.Н. Пожидаев // Адсорбция катионов никеля (II) природными цеолитами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 262–268.

30. Иванова Е.С. Структура и сорбционные свойства Н-формы глины Луковского месторождения Псковской области / Е.С. Иванова, Ю.Ю. Гавронская, В.Н. Пак // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 2. С. 254–259.

31. Беленова С.В. Сорбция катионов Ni (II) из хлоридных растворов концентратом глауконита / С.В. Беленова, В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. 2015. Т. 20. № 2. С. 397–403.

32. Климов Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е.С. Климов, М.В. Бузаева. Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.

33. Фоминых И.М. Сорбция никеля материалами на основе опалкристобалитовых пород / И.М. Фоминых [и др.] // Известия Челябинского научного центра. 2006. № 1. С. 67–70.

34. Rajic N. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite / N. Rajic [et al.] // Applied Surface Science. 2010.  $N_{0}$  5. P. 1524–1532.

Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич,
 Ф.Д. Овчаренко. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.

36. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды /Ю.И. Тарасевич. Киев: Наукова думка, 1981. 208 с.

37. Ганебных Е.В. Очистка промышленных стоков минеральными сорбентами / Е.В. Ганебных, Г.И. Мальцев, А.В. Свиридов. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2016. 136 с.

38. Пат. 2524111 РФ. Способ очистки сточных вод от тяжелых металлов методом адсорбции, фильтрующий материал (сорбент) и способ получения сорбента / А.В. Макаров [и др.]; опубл. 20.07.2013.

39. Dinu M.V. Evaluation of  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: kinetics and isotherms / M.V. Dinu, E.S. Dragan // Chemical Engineering Journal. 2010. No 1. P. 157–163.

40. Помазкина О.И. Глубокая доочистка техногенных растворов от ионов никеля (II) модифицированными алюмосиликатами / О.И. Помазкина [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. 2017. Т. 10. № 3. С. 327–336.

41. Panneerselvam P. Removal of nickel (II) from aqueous solutions by adsorption with modified ZSM-5 zeolites / P. Panneerselvam [et al.] // E-Journal of Chemistry. 2009. Vol. 6. Iss. 3. P. 729–736.

42. Пат. 2632844 РФ. Способ сорбционной очистки проточных промышленных технологических и сточных вод от катионов никеля на композитном сорбенте / Л.Е Цыганкова [и др]; опубл. 10.10.2017.

43. Ганебных Е.В. Извлечение никеля из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами / Е.В. Ганебных, А.В. Свиридов, Г.И. Мальцев // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 1. С. 45–50.

44. Кормош Е.В. Модифицирование монтмориллонитсодержащих глин для комплексной сорбционной очистки сточных вод: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 / Кормош Екатерина Викторовна. Белгород, 2009. 19 с.

45. Свиридов А.В. Сорбция катионов меди и никеля на слоистых алюмосиликатах / А.В. Свиридов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 1. С. 78–86.

46. Пат. 2656451 РФ. Способ получения органоминерального сорбента цветных металлов на основе отходов обогащения руд / Ю.Л Баюрова [и др]; опубл. 28.09.2017.

47. Дерягина Э.Н. Тиилирование полиэлектрофилов серой в системе гидразингидрат – амин / Э.Н. Дерягина [и др.] // Журнал общей химии. 2005. Т. 75. № 2. С. 220–225.

48. Пат. 2624319 РФ. Способ получения сорбента для извлечения соединений тяжелых металлов из сточных вод / М.В. Обуздина [и др.]; опубл. 03.07.2017.

49. Пат. 2558896 РФ. Способ получения сорбента для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов / Е.А Чернышева [и др.]; опубл. 10.08.2015.

50. Пат. 2118296 РФ. Способ очистки природных и сточных вод, содержащих ионы железа, тяжелых и цветных металлов / В.В. Свиридов, А.В. Свиридов; опубл. 14.04.1995.

51. Kouh Sone P.-M.A. Kinetics and equilibrium studies of the adsorption of nickel (II) ions from aqueous solution onto modified natural and synthetic iron oxide / P.-M.A. Kouh Sone [et al.] // International Journal of Basic and Applied Sciences. 2015. Vol. 4. Iss. 3. P. 277–287.

52. Пат. 2122894 РФ. Углеродно-минеральный сорбент / В.В. Гурьянов [и др.]; опубл. 10.12.1998.

53. Пат. 2523476 РФ. Способ получения углеродминерального сорбента из сапропеля для очистки воды от многокомпонентных загрязнений / Л.Н. Адеева, Т.А. Коваленко; опубл. 11.12.2012.

54. Seggiani M. Recovery of nickel from Orimulsion fly ash by iminodiacetic acid chelating resin / M. Seggiani, S. Vitolo, S. D'Antone // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 81. Iss. 1. P. 9–14.

55. Leinonen H. Ion-exchange of nickel by iminodiacetic acid chelating resin Chelex 100 / H. Leinonen, J. Lehto // Reactive and Functional Polymers. 2000. Vol. 43. Iss. 1–2. P. 1–6.

56. Уманский А.Б. Извлечение никеля из гидратных пульп на аминокарбоксильных катионитах / А.Б. Уманский, А.М. Клюшников // Известия ВУЗов. Цветные металлы. 2013. № 1. С. 32–35.

57. Pehlivan E. Ion-exchange of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80 / E. Pehlivan, T. Altun // Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 140. Iss. 1–2. P. 299–307.

58. Dizge N. Sorption of Ni (II) ions from aqueous solution by Lewatit cationexchange resin / N. Dizge, B. Keskinler, H. Barlas // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 167. Iss. 1–3. P. 915–926.

59. Mendes F.D. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins / F.D. Mendes, A.H. Martins // International Journal of Mineral Processing. 2004. Vol. 74. Iss. 1. P. 359–371.

60. Kang N.-H. Recovery of nickel from sulfuric acid solution using Lewatit TP 220 ion exchange resin / N.-H. Kang, K.-H. Park, P.K. Parhi // Journal of the Korean Institute of Resources Recycling. 2011. Vol. 20. Iss. 6. P. 28–36.

61. Пат. 2466101 РФ. Способ ионообменного разделения ионов меди (II) и никеля (II) / А.А. Гапеев [и др.]; опубл. 10.11.2012.

62. Zaidi S. Characterization and nickel sorption kinetics of a new material hyper-accumulator Bacillus sp. / S. Zaidi, J. Musarrat // Journal of Environmental Science and Health. 2004. Vol. 39. Iss. 3. P. 681–691.

63. Alyüz B. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins / B. Alyüz, S. Veli // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 167. Iss. 1–3. P. 482–488.

64. Ергожин Е.Е. Пиридинсодержащие сорбенты для извлечения цветных металлов / Е.Е. Ергожин, Б.Е. Бегенова, Т.К. Чалов // Цветные металлы. 2008. № 5. С. 31–32.

65. Эшкурбонов Ф.Б. Исследование сорбционных свойств полученного ионита на основе гидролизованного полиакрилонитрила / Ф.Б. Эшкурбонов, А.Т. Джалилов // Universum: химия и биология. 2014. № 3.

66. Bekchanov D.J. Study of sorption of heavy metals on nitrogen and phosphorous containing polyampholytes / D.J. Bekchanov, N.J. Sagdiev, M.G. Mukhamediev // American Journal of Polymer Science. 2016. Vol. 6. Iss. 2. P. 46–49

67. Bhatt R.R. Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid– formaldehyde–catechol terpolymeric resin: isotherm, kinetic and thermodynamics / R.R Bhatt, B.A. Shah // Arabian Journal of Chemistry. 2015. Vol. 8. Iss. 3. P. 414–426.

68. Azarudeen R.S. Chelating terpolymer: synthesis, characterization and its ion-exchange properties / R.S. Azarudeen, M.A.R. Ahamed, A.R. Burkanudeen // Desalination. 2011. Vol. 268. Iss. 1–3. P. 90–96.

69. Shah R. Chelating resin containing s-bonded dithizone for the separation of copper (II), nickel (II) and zinc (II) / R. Shah, S. Devi // Talanta. 1998. Vol. 45. P. 1089–1096.

70. Пулатов Х.Л. Поликонденсационные фосфорнокислые катиониты для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Х.Л. Пулатов [и др.] // Universum: химия и биология. 2018. № 11.

71. Soldatov V. Prospects of fibrous ion exchangers in water pollution control (chromates sorption by aminocarboxylic fibers) / V. Soldatov [et al.] // Environmental Science Research. Vol. 51: Chemistry for the Protection of the Environment 2. P. 107–119.

72. Перегудов Ю.С. Применение ионообменного волокна на стадии доочистки сточных вод гальванического производства / Ю.С. Перегудов [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2018. Т. 80. № 4. С. 330–336.

73. Астапов А.В. Сорбция катионов никеля (II) хелатным волокнистым сорбентом Фибан Х-1 / А.В. Астапов, Ю.С. Перегудов, С.И. Нифталиев // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1397–1402.

74. Нифталиев С.И. Квантово-химическое моделирование комплексов, образующихся при сорбции аммиака на модифицированных ионообменных волокнах / С.И. Нифталиев [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 221–223.

75. Дружинина Т.В. Сорбция тяжелых металлов из модельных растворов аминосодержащим хемосорбционным полиамидным волокном / Т.В. Дружинина, Л.М. Смоленская, М.А. Струганова // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. № 12. С. 1976–1980.

76. Пат. 1623970 СССР. Способ очистки сточных вод от никеля / З.В. Борисенко [и др.]; опубл. 30.01.1991.

77. Агеева А.С. Кинетические закономерности сорбции ионов марганца и железа из сточных вод золоотвала ТЭЦ / А.С. Агеева, К.С. Григоренко, Е.Ю. Фомина // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2013. № 6. С. 132–135.

78. Калюкова Е.Н. Исследование процесса сорбции катионов марганца (II) на доломите и шунгите / Е.Н. Калюкова, Е.В. Кислова // Вестник Самарского государственного архитектурно-строительного университета. Градостроительство и архитектура. 2013. № 4. С. 36–38.

79. Sicupira D.C. Adsorption of manganese from acid mine drainage effluents using bone char: continious fixed bed column and batch desorption studies/ D.C. Sicupira // Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2015. Vol. 32. Iss. 2. P.577–584.

80. Khan M.A. Sorption studies of manganese and cobalt from aqueous phase onto alginate beads and nano-graphite encapsulated alginate beads / M.A. Khan, W. Jung, O.-H. Kwon // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014. Vol. 20. Iss. 6. P. 4353–4362.

81. Смирнова Л.Г. Сорбция ионов Mn (II) на синтетических катионитах в водных растворах / Л.Г. Смирнова [и др.] // Вестник Марийского государственного университета. 2014. № 2. С. 19–20.

82. Смирнова Л.Г. Термодинамика сорбции ионов Mn (II) ионитами / Л.Г. Смирнова, А.К. Смирнов, Х.С. Абзальдинов // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 13. С. 5–7.

83. Пат. 2214466 РФ. Сорбционный способ очистки водных растворов кобальта от марганца / Л.А.Воропанова, Н.В. Фролова; опубл. 20.10.2003.

84. Золотова Е.Ф. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода / Е.Ф. Золотова, Г.Ю. Асс. М.:Стройиздат, 1975. 176 с.

85. Калюкова Е.Н. Количественные характеристики процесса сорбции катионов никеля (II) и марганца (II) на природном сорбенте опоке / Е.Н. Калюкова, Н.Н. Ивановская // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16. № 3. С. 54–58.

86. Белова Т.П. Адсорбция марганца и свинца натуральным цеолитом из водных растворов / Т.П. Белова // Сорбционные и хроматографические процессы.
2015. Т. 15. № 5. С. 630–635.

87. Пимнева Л.А. Закономерности сорбции ионов марганца (II) каолинитом / Л.А. Пимнева, М.К. Королева, А.В. Казанцева // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 4. С. 545–547.

88. Скитер Н.А. Природные и модифицированные сорбенты для деманганации и обезжелезивания подземных вод: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.04 / Скитер Наталья Анатольевна. Новосибирск, 2004. 176 с.

89. Калюкова Е.Н. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами / Е.Н. Калюкова, В.Т. Письменко, Н.Н. Ивановская // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 2. С. 194–200.

90. Фрог Б.Н. Водоподготовка: учебное пособие для вузов // Б.Н. Фрог,
 А.П. Левченко. М.: Изд-во МГУ, 1996. 680 с.

91. Водоподготовка: справочник / Под ред. С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.

92. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков. М.: ДеЛи Принт, 2004. 326 с.

93. Пат. 2676977 РФ. Способ получения фильтрующего материала для очистки вод от марганца и гидросульфид-иона / А.В. Чечевичкин; опубл. 14.01.2019.

94. Bakalar T. Removal of manganese from water using modified natural zeolite / T. Bakalar, H. Pavolova // International Journal of Engineereing Research and Technology. 2018. Vol. 11. № 12. P. 2045–2059.

95. Пат. 2263535 РФ. Сорбент-катализатор для очистки воды от марганца / Я.М. Шафит [и др.]; опубл. 10.11.2005.

96. Рябчиков Б.Е. Современные методы обезжелезивания и деманганации природной воды / Б.Е. Рябчиков // Энергосбережение и водоподготовка. 2006. № 1. С. 5–9.

97. Пат. 2184708 РФ. Способ очистки воды от марганца / Г.Р. Бочкарев [и др.]; опубл. 10.07.2002.

98. Пат. 2226511 РФ. Способ очистки воды от марганца и/или железа /
 Г.Р. Бочкарев [и др.]; опубл. 10.04.2004.

99. Гончиков В.Ч. Фильтрующий материал для очистки воды от железа, марганца и сероводорода / В.Ч. Гончиков [и др.] // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 320. № 3. С. 37–40.

100. Пат. 2447922 РФ. Фильтрующий материал для очистки воды от железа, марганца и сероводорода и способ его получения / Т.А. Губайдулина, О.В. Каминская, А.С. Апкарьян; опубл. 20.04.2012.

101. Aguiar A.O. The application of  $MnO_2$  in the removal of manganese from acid mine water / A.O. Aguiar, Duarte R.A., Ladeira A.C.Q. // Water, Air, Soil Pollution. 2013. Vol. 224. No 2. P. 1690.

102. Буравлев В.О. Исследование сорбционных свойств модифицированного базальтового волокна / В.О. Буравлев, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 1. С. 10–15.

103. Буравлев В.О. Исследование сорбционно-каталитического материала на основе базальтовых волокон / В.О. Буравлев [и др.] // Ползуновский вестник. 2011. № 4–2. С. 186–188.

104. Пат. 2496570 РФ. Способ получения сорбента для очистки воды от ионов железа и марганца / А.П. Ильин, В.В. Смирнова; опубл. 27.10.2013.

105. Селезнев В.С. Отчет о результатах гидрогеологических исследований по сокращению (прекращению) водоотлива из шахт Новой и Новоключевской АО «Уралэлектромедь» в г. В. Пышма Свердловской области / В.С. Селезнев. Екатеринбург: ТОО «ЭГП «Экомониторинг», 1996. 33 с.

106. Шелпаков А.С. Гидрогеологическое заключение о результатах исследований по водозаборам «Зона Поздняя», «Шумский (Болото Шум)» и «Шахта Новоключевская» / А.С. Шелпаков. Екатеринбург: МГП «Экомониторинг», 1992. 58 с.

107. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен / Ю.А. Кокотов. Л.: Химия, 1980. 152 с.

108. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Т. 11. Липиды, углеводы, макромолекулы, биосинтез / Под ред. Е. Хаслама. Пер. с англ. / Под ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1986. 736 с.

109. Kun K.A. Macroreticular resins. III. Formation of macroreticular styrenedivinylbenzene copolymers / K.A. Kun, R. Kunin // Journal of Polymer Science. Part A-1: Polymer Chemistry. 1968. Vol. 8. Iss. 10. P. 2689–2696.

110. Sederel W.L. Styrene-divinylbenzene copolymers. Construction of porosity in styrene-divinylbenzene matrices / W.L. Sedere, G.J. De Jong // Journal of Applied Polymer Science. 1973. Vol. 17. P. 2835–2846.

111. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова-Валова. М.: Химия, 1980. 336 с.

112. Botelho Jr. A.B. Recovery of metals by ion exchange process using chelating resin and sodium dithionite / A.B. Botelho Jr. [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. 2019. Vol. 8. Iss. 5. P. 4464–4469.

113. Rudnicki P. Evaluation of heavy metals removal from acidic waste water streams / P. Rudnicki, Z. Hubicki, D. Kolodynska // Chemical Engineering Journal.
2014. Vol. 252. P. 362–373.

114. Zainol Z. Ion-exchange equilibria of  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC748 / Z. Zainol, M.J. Nicol // Hydrometallurgy. 2009. Vol. 99. P. 175–180.

115. Ion exchange technologies / Ed. by A. Kilislioglu. Rijeka: InTech, 2012. 366 p.

116. Zainol Z. Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings / Z. Zainol, M.J. Nicol // Hydrometallurgy. 2009. Vol. 96. P. 283–287.

117. Botelho Jr. A.B. A Review of nickel, copper, and cobalt recovery by chelating ion exchange resins from mining processes and mining tailings / A.B. Botelho Jr., D.B. Dreisinger, D.C.R. Espinosa // Mining, Metallurgy & Exploration. 2019. Vol. 36. P. 199–213.

118. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию. М.: Изд. стандартов, 1999. 7 с.

119. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А.А. Пупышев. М.: Техносфера, 2009. 784 с.

120. Строганова Е.А. Механизмы конкурентной сорбции ионов германия (IV) и меди (II) из хлоридных растворов анионитом АН-31: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Строганова Елена Алексеевна. Оренбург, 2018. 130 с.

121. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. 492 с.

122. Кокотов Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. Л.: Химия, 1970. 336 с.

123. Неудачина Л.К. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном / Л.К. Неудачина [и др.] // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 87–95.

124. Тимофеев К.Л. Кинетика сорбции ионов индия, железа и цинка слабокислотными катионитами / К.Л. Тимофеев [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 5. С. 720–729.

125. Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ. Часть 1 / А.А. Кубасов.М.: Изд-во Московского университета, 2004. 144 с.

126. Ермолов И.Н. Методы и средства неразрушающего контроля качества / И.Н. Ермолов, Ю.А. Останин. М.: Высшая школа, 1988. 368 с.

127. Криштал М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал [и др.]. М.: Техносфера, 2009. 208 с.

128. Бёккер Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер. М.: Техносфера, 2009. 528 с.

129. Захаров А.Г. Применимость теории объемного заполнения микропор к сорбции из растворов на природных и синтетических полимерах / А.Г. Захаров, А.Н. Прусов, М.И. Воронова // Сб. научных трудов ИХР РАН «Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов». 2001. С. 202–210.

130. Пимнева Л.А. Кинетика сорбции ионов меди, бария и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4П-2 / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Вестник Омского университета. 2011. № 2. С. 130–134.

131. Лукиша Т.В. Исследование кинетики сорбции ионов галлия из солянокислых растворов хелатной смолой Purolite S930 / Т.В. Лукиша, Л.Н. Авдеева, В.Ф. Борбат // Вестник Омского университета. 2013. № 2. С. 122–124.

132. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1989. 448 с.

133. Петрова Т.И. Технология организации водно-химического режима атомных электростанций: учебное пособие для вузов // Т.И. Петрова, В.Н. Воронов, Б.М. Ларин. М.: МЭИ, 2012. 272 с.

134. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Под ред. В. Скотта, Г. Лава. М.: Мир, 1986. 352 с.

135. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. М.: Изд-во Московского университета, 1979. 240 с.

136. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, К. Бюльманн, М. Аффольтер. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.

137. Купцов А.Х. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 656 с.

138. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. М.: Мир, 1991. 536 с.

139. Холоднов В.А. Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов: практическое руководство / В.А. Холоднов [и др.]. Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», 2003. 480 с.

140. Дьяконов В.П. Энциклопедия Mathcad 2000i и Mathcad 11 / В.П. Дьяконов. М.: Солон-Пресс, 2004. 832 с.

141. Дьяконов В.П. Maple 9 в математике, физике и образовании / В.П. Дьяконов. М.: Солон-Пресс. 2004. 688 с.

142. Тимофеев К.Л. Сорбция тяжелых металлов из стоков горнометаллургических предприятий: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Тимофеев Константин Леонидович. Екатеринбург, 2013. 153 с.

143. Справочное пособие к СНиП 2.04.03-85. Проектирование сооружений для очистки сточных вод / Под ред. З.С. Шестопалова. М.: Стройиздат, 1990. 90 с.

144. Прогноз социально-экономического развития РФ на период до 2036 года. URL: http://economy.gov.ru/minec/about/structure/depMacro/201828113 (дата обращения 18.12.2019).

145. Постановление Региональной энергетической комиссии Свердловсой области № 282-ПК от 11.12.2018. URL: http://www.pravo.gov66.ru/19801 (дата обращения 18.12.2019).

146. Приказ Минприроды России от 13 апреля 2009 г. № 87 «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства // Российская газета. 2009. № 113 (4937). С. 23–24.



### Приложение 1 – Данные об объекте исследования

Рисунок 1 – Геологическая карта Верхнепышминского района вблизи шахт Новая и Новоключевская (масштаб 1:50000, разрезы А-Б и В-Г приведены на рис. 2 Приложения 1)



Рисунок 2 – Геолого-гидрогеологические разрезы по линиям А-Б и В-Г (масштаб 1:5000)



Рисунок 3 – Конструкция водозабора шахты Новоключевская (масштаб 1:5000)

Годы	Содержание примесей, мг/дм <sup>3</sup>									Щ	ОЖ	pН					
	Cu	Ni	Со	Ca	Mg	Zn	Fe	Mn	As	Cl	SO <sub>4</sub>	ΗΠ	CO	BB			
								1	ТДКрыб-	XO3							
	0,001	0,01	0,01	180	40	0,01	0,10	0,01	0,05	300	100	0,05	-	0,25	-	-	фон
	ΠДΚ <sub>ΠИΤ</sub>																
	1,00	0,10	0,10	-	-	5,00	0,30	0,10	0,05	350	500	0,10	1000	-	-	7,0	6–9
1982-1992	0,15	0,56	0,04	115	46	0,06	0,82	0,56	н/о	129	158	н/о	703	н/д	н/д	9,5	7,2
1989-1992	0,15	0,30	0,01	138	46	0,02	1,14	0,66	н/о	154	180	н/о	770	н/д	н/д	10,7	7,1
2010	0,23	1,57	н/д	129	40	0,04	0,06	н/д	н/о	105	162	0,05	498	3,10	9,9	9,7	7,2
2011	0,29	1,30	н/д	122	39	0,04	0,24	н/д	н/о	84	115	0,05	429	2,50	9,3	9,3	7,3
2013	0,18	1,20	н/д	117	25	0,03	0,06	н/д	н/о	71	153	н/о	442	н/о	4,0	7,9	7,4
2014	0,25	1,50	н/д	132	40	0,04	н/о	н/д	н/о	109	174	н/о	522	н/о	5,2	9,9	6,8
2015	0,23	1,50	н/д	148	39	0,01	0,11	н/д	н/о	81	138	0,02	526	н/о	4,0	10,6	7,3
2016	0,23	1,50	0,02	150	37	0,02	0,13	0,70	н/о	83	175	0,02	704	н/о	5,1	10,5	7,1
2017	0,21	1,80	0,02	181	38	0,01	н/о	0,75	н/о	78	259	0,01	794	н/о	5,0	12,2	7,1
2018	0,22	1,20	н/д	135	33	0,02	н/о	н/д	н/о	82	177	0,02	754	н/о	4,9	9,4	7,2
2019	0,22	1,20	н/д	123	31	0,02	н/о	0,77	н/о	82	174	0,02	838	н/о	4,7	8,7	7,1

Таблица 1 – Показатели качества шахтной воды по данным экологического мониторинга (средние значения) \*

\*НП – нефтепродукты (мг/дм<sup>3</sup>); СО – сухой остаток (мг/дм<sup>3</sup>); ВВ – взвешенные вещества (мг/дм<sup>3</sup>); Щ – щелочность (ммоль/дм<sup>3</sup>); ОЖ – общая жесткость (° Ж); н/о – не обнаружено; н/д – нет данных.



Приложение 2 – Результаты анализа ионообменной смолы Lewatit TP 207 на ИК-спектрометре

Рисунок 2 – ИК-спектры НПВО ионита Lewatit ТР 207 после сорбции Ni<sup>2+</sup> при Ж:Т=50 (*a*) и Ж:Т=200 (б)



Рисунок 4 – ИК-спектры НПВО ионита Lewatit TP 207 после сорбции Ni<sup>2+</sup> при Ж:Т=200 в течение 10 мин (*a*) и 45 мин (б)



Рисунок 6 – ИК-спектры НПВО ионита Lewatit TP 207 после сорбции Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> при Ж:T=200 в течение 10 мин (a) и 45 мин ( $\delta$ )



Рисунок 7 – ИК-спектры НПВО ионита Lewatit TP 207 после сорбции ионов Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> при Ж:T=200 в течение 45 мин (*a*) и 90 мин (*б*)



производительностью 1 м<sup>3</sup>/ч

Приложение 3 – Аппаратурно-технологическая схема опытной установки для очистки шахтной воды

Условные обозначения: М – магистральный манометр; Р – магистральный расходомер; У – уровнемер; В – рН-метр. Позиции на схеме приведены в соответствии с позициями в табл. 4.1.

# Приложение 4 – Показатели качества шахтной воды в период укрупненных

Объем	Стадия очистки		С	одержание	примесей,	, мг/дм <sup>3</sup>			Жобщ,	pН
шахтной воды,	воды	Fe	Mn	Cu	Ni	Ca	Mg	Na	ммоль/	
м <sup>3</sup> (у.о.)							-		дм <sup>3</sup>	
ПДК <sub>ПИТ</sub>		0,300	0,100	1,000	0,020	-	-	200,0	7,0	6–9
ПДК <sub>РЫБ-ХОЗ</sub>		0,100	0,010	0,001	0,010	180,0	40,0	-	-	фон
	Исходная	0,110	0,640	0,210	1,150	135,5	57,8	29,1	11,5	6,8
60	После 1 ст. сорбции	0,029	0,008	<0,005	<0,005	56,6	24,4	165,7	4,8	7,1
(1000)	После 2 ст. сорбшии	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	2.0	2.0	164.0	0.3	7.1
	Очишенная	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	Ni         Ca         Mg         Na         MMOIL/ MMOIL/ MM         MMOIL/ MM           0.020         -         -         200,0         7,0         6-9           0,010         180,0         40,0         -         - $\phi ont$ 1,150         135,5         57,8         29,1         11,15         6,8           0,005         56,6         24,4         165,7         4,8         7,1           0,005         2,0         2,0         184,0         0,3         7,1           1,190         129,6         41,0         25,3         9,8         7,0           0,005         170,7         52,3         17,6         5,5         7,4           1,210         132,4         42,7         35,4         10,1         7,2           0,005         135,0         42,6         38,7         10,2         7,1           0,005         130,8         48,8         196,0         6,0         7,6           1,110         124,5         52,2         35,9         10,5         7,1           0,005         130,8         48,4         34,5         10,5         7,1           0,005         130,8         48,4 </td				
	Исходная	0.094	0.670	0.220	1,190	129.6	41.0	25.3	9.8	7.0
150	После 1 ст. сорбнии	0.010	0.022	<0.005	0.025	144.2	44.0	31.8	10.8	6.9
(2430)	После 2 ст. сорбщии	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	170.7	52.3	31.9	12.8	6.9
(	Онишенная	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	35.7	45.3	176.8	5 5	7.4
	Исходная	0.140	0.870	0.290	1 210	132.4	42.7	35.4	10.1	7.2
230	После 1 ст. сорбнии	0,140	0.130	<0.005	0.050	135.0	42.6	38.7	10,1	7.1
(3780)	После 2 ст. сорбции	<0.005	0.017	<0.005	<0.005	150.5	50.1	38.9	11.6	7.2
(3700)	Очишенная	<0.005	0.019	<0.005	<0.005	39.8	48.8	196.0	6.0	7,2
	Исходная	0.190	0.810	0.320	1 110	124.5	52.2	35.9	10.5	7.2
310	После 1 ст. сорбнии	0.020	0.430	0.022	0.070	121,5	51.3	36.5	10,5	7.0
(5220)	После 2 ст. сорбщии	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	130.8	48.4	34.5	10,5	7.1
(0220)	Онишенная	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	25.8	45.2	187.9	5.0	73
	Исходная	0.290	0.850	0.360	1 100	119.0	72.0	37.5	11.9	7,0
450	После 1 ст. сорбини	0,270	0,000	0,034	0.070	127.0	57.0	38.5	11,9	6.0
	После 2 ст. сорбции	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	127,0	52.2	27.8	11,0	7.0
(7550)	После 2 ст. сороции	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	20.6	32,3 40.5	105.5	5.6	7,0
	Исходиая		0.050	0.310	1 270	137.8	49,5	35.6	11.2	7,5
520 (8670)	Порта 1 от сорблини	0,070	0,790	0,020	0.002	126.2	52,0	26.5	11,2	7,1
	После 1 ст. сороции	<0.005	0,780	<0.005	<0.005	130,2	52.0	25.5	11,1	7,0
	После 2 ст. сороции	<0,005	0,033	<0,005	<0,005	29.1	40.8	195.5	55	7,0
	Исходизя	<0,005	0,027	<0,005	<0,003	20,1	49,0	165,5	3,3 11.1	7,4
(())	Порто 1 от сотбути	0.011	1,110	0,000	0.120	141,0	49,5	15,0	11,1	7,1
(10020)	После 1 ст. сороции	0,011	1,110	0,029	0,150	142,0	48,1	15,7	11,0	7,0
(10920)	После 2 ст. сороции	<0,005	0,079	<0,005	<0,005	139,9	49,1	10,3	11,0 5.1	7,0
	Истолиценная	<0,005	0,081	<0,005	<0,005	25,9	40,5	187,8	5,1	7,5
800	Исходная	0,720	0,910	0,570	1,400	124,5	52,1	25,0	10,5	7,1
(12200)	После 1 ст. сороции	<0.005	1,200	<0.005	0,210	120,2	52,5	20,4	10,0	7,2
(15500)	После 2 ст. сороции	<0,005	0,300	<0,005	<0,005	25.2	32,9 40.1	23,5	5.2	7.5
	Исходиая	0.110	0,500	0.210	1 220	134.5	49,1 51.0	31.2	10.0	7,3
030	После 1 ст. сорбини	0,110	1,000	0,210	0.160	134,5	52.0	31,2	10,9	7,3
(15470)	После 2 ст. сорбщии	<0.005	0.450	<0.005	<0.005	138.3	49.8	31.2	11,1	7,5
(15170)	Очишенная	<0.005	0,450	<0,005	<0.005	21.7	47.6	154.1	5.0	7.5
	Исходная	0.150	0 540	0.210	1 200	123.0	44 5	29.1	9.8	6.9
1050	После 1 ст. сорбнии	0.025	0,910	0.018	0.140	126.2	45.0	29,1	10.0	7.0
(17520)	После 2 ст. сорбщии	< 0.005	0.610	< 0.005	< 0.005	132.7	43.5	29.8	10,0	7,1
	Очишенная	< 0.005	0.550	<0.005	<0.005	35.3	43.0	180.0	5.3	7.4
	Исходная	0,080	0,750	0,300	1,330	125,9	46,4	33,1	10,1	7,2
1230	После 1 ст. сорбции	0,021	0,790	0,018	0,190	132,0	46,3	34,2	10,4	7,1
(20520)	После 2 ст. сорбции	<0,005	0,970	<0,005	<0,005	135,4	45,5	32,5	10,5	7,2
	Очищенная	<0,005	0,890	<0,005	<0,005	39,5	44,1	197,5	5,6	7,6
	Исходная	0,120	0,750	0,330	1,330	124,0	51,2	24,8	10,4	7,1
1350	После 1 ст. сорбции	0,010	0,800	0,025	0,250	121,5	51,5	25,3	10,3	7,1
(22550)	После 2 ст. сорбции	<0,005	0,900	< 0,005	<0,005	121,1	50,5	25,0	10,2	7,0
	Очищенная	<0,005	0,870	< 0,005	<0,005	37,5	48,6	191,3	5,5	7,4
	Исходная	0,420	0,910	0,370	1,230	126,0	41,0	39,9	9,7	7,1
1530	После 1 ст. сорбции	0,045	0,920	0,013	1,300	135,0	44,0	44,3	10,4	7,2
(25440)	После 2 ст. сорбции	<0,005	0,890	<0,005	<0,005	138,3	42,5	44,4	10,4	7,2
	Очишенная	< 0.005	0.900	< 0.005	< 0.005	37.7	40.3	184.7	5.2	7.5

## испытаний по ее очистке сорбционным способом
#### Приложение 5 – Аппаратурно-технологическая схема станции сорбционной очистки шахтной воды



### производительностью 500 м<sup>3</sup>/ч

## Приложение 6 – Предварительный расчет стоимости строительства станции очистки шахтной воды по

#### сорбционной технологии

Предварительный расчет в сумме 550 994 тыс. руб. без НДС

#### ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ СТОИМОСТИ СТРОИТЕЛЬСТВА №7800-12400/057-00-ССР(ПП)

# Водозабор шахтных вод ликвидированного Пышминско-Ключевского медного рудника и сооружения подготовки воды питьевого качества производительностью 500м3/час для хозяйственно-питьевого водоснабжения АО "Уралэлектромедь" и г.Верхняя Пышма.

Составлен в ценах по состоянию на декабрь 2015г

	Номера сметных расчетов и смет На		Сметная стоимость, тыс. руб.				Общая	
N≌ ⊓⊓		Наименование глав, объектов, работ и затрат	строитель- ных работ	монтажных работ	оборудования, мебели, инвентаря	прочих	сметная стоимость, тыс. руб.	
1	2	3	4	5	6	7	8	
Глав	Глава 1. Подготовка территории строительства							
1	ориентировочно	Мероприятия по обеспечению санитарных требований в зоне санитарной охраны (тампонирование бездействующих скважин, вынос или исключение опасности воздействия на водоносный горизонт) источников химических загрязнений).	10 000				10 000	
		Итого по Главам 1-1	10 000				10 000	
Глав	а 2. Основные объе	кты строительства						
2	Ко-Инвест ПЗ.19.089 стр.634	Здание очистки шахтных вод 60х36х10,6=22896м3 (3011 руб/м3).	68 942				68 942	
3	Ко-Инвест ПЗ 07 273 стр 264	Отопление и вентиляция.	1 420				1 420	
4	Ко-Инвест ПЗ.07.273.стр.264	Водоснабжение и канализация.	1 065				1 065	
5	Ко-Инвест ПЗ.07.273.стр.264	Электроосвещение.	888				888	
6	Ко-Инвест ПЗ.07.273.стр.264	Слаботочные устройства.	177				177	
7	ЛС	Фундаменты под оборудование.	362				362	
8	лс	Приобретение и монтаж технологического оборудования.	10 490	6 055	163 938		180 483	
9	6% от стоимости оборудования	Технологические трубопроводы, КиП.		9 836			9 836	

1	2	3	4	5	6	7	8
		1того по Главе 2. "Основные объекты строительства"	83 345	15 891	163 938		263 174
		Итого по Главам 1-2	93 345	15 891	163 938		273 174
Глав	а 3. Объекты подсо	бного и обслуживающего назначения					
10	Ко-Инвест ПЗ.07.410 стр.278	АБК, лаборатория. S=432м2 (50636 руб/м2).	21 875				21 875
		Итого по Главам 1-3	115 220	15 891	163 938		295 049
Глав	а 4. Объекты энерге	тического хозяйства					
11	аналог 7800- 2700/042-31-ЭС(П) с Ксмр=1,8	Трансформаторная подстанция и наружные сети 6кВ.	385	7 251	12 116		19 753
12	НЦС-2014 п. 12-03- 002-01	Охранное освешение периметра территории (700м).		462			462
	Ντο	ого по Главе 4. "Объекты энергетического хозяйства"	385	7 713	12 116		20 215
		Итого по Главам 1-4	115 605	23 605	176 054		315 264
Глав	а 6. Наружные сети	и сооружения водоснабжения, водоотведения, теплос	набжения и га	зоснабжения			
13	лс	Наружные сети В1, В9, К1, К2, Т1, Т2.	16 957	80	2 203		19 241
		Итого по Главам 1-6	132 563	23 684	178 257		334 504
Глав	а 7. Благоустройств	о и озеленение территории					
14	лс	Ограждение территории (700м).	2 109				2 109
15	укр расчет	Автопроезды и подъезды (2000м2)	3 400				3 400
16	лс	Газоны (5000м2).	673				673
	Итого по Главе 7. "Благоустройство и озеленение территории"		6 182				6 182
	Итого по Главам 1-7			23 684	178 257		340 686
Глав	а 8. Лимитированны	е затраты					
17	ГСНр-81-05-01-2001 п.1,2; п.1.6	Лимитированные затраты 7,8%	10 822	1 847			12 669
		Итого по Главам 1-8	149 567	25 532	178 257		353 356
Глав	а 9. Прочие работы	и затраты					
18	МДС81-35.2004	Пусконаладочные работы оборудования				5 348	5 348
<u> </u>	прил.8 п.9.15						
19	аналог	Лицензия на геологические изыскания, плата за				100	100
20	аналог	Предероительное пидрами.				600	
20	analoi	возможности использования подземных вод.				500	500
21	аналог	Работы по мониторингу подземных вод в контуре				3 000	3 000
		объединенного шахтного поля и созданию				2 300	0000
		наблюдательной сети.					
22	аналог	Оценка запасов.				800	800

1	81	
т	04	

1	2	3	4	5	6	7	8
23	аналог	Проект организации ЗСО централизованного				1 000	1 000
		водозабора с учетом сложности гидрогеологических и					
		санитарно-экологических условий. большого количества					
		землепользователей и пр.					
24	аналог	Анализы РПН для получения санитарно-				1 500	1 500
		эпидемиологического заключения.					
25	аналог	Лицензия на добычу.				100	100
		Итого по Главе 9. "Прочие работы и затраты"				12 348	12 348
		Итого по Главам 1-9	149 567	25 532	178 257	12 348	365 703
Глав	а 12. Публичный тех	кнологический и ценовой аудит, проектные и изыскате	эльские работ	ъ			
26	аналог	Проект водопроводных сооружений, инженерные				25 000	25 000
		изыскания.					
27	аналог	Экспертиза проектной документации.				2 000	2 000
							× .
						07.000	07.000
	ИТОГО ПО ГЛА	ве 12. Пуоличный технологический и ценовой аудит,	440 567	25 522	470.007	27 000	27 000
Honn	Итого по Главам 1-12   149 567   25 532   178 257   39 348   392 70						392 703
28	МЛС 81-35 2004	Непредвиденные затраты - 10%	14 957	2 553	17 826	2 0 2 5	20.270
	11.2004	Итого с учетом "Непредриденные затраты"	164 523	2 000	106 022	3 933	39 27 U
Филь							
29	интернет цена	Ионообменная смола LEWATIT MONOPLUS TP-207			118 314		118 314
		Н+форма (155.2м3)			110 014		110 514
30	интернет цена	Кварцевый песок 0,8-0,2мм (158,6т)			706		706
-					110.020		110.020
		Итого с учетом "Фильтрующая загрузка (первичная)	164 522	29.095	215 402	42 202	F50 004
Напо	<u>и пото сучетом филерующая загрузка (переичная)</u> 104 525 28 065 315 103 43 282 550 994						550 994
31	МДС 81-35.2004	НДС - 18%	29 614	5 055	56 7 19	7 791	99 179
		Beero no ceonuowy pacuety	10/ 137	33 140	271 922	51 072	650 173
		всего по сводному расчету	134 137	33 140	3/1 022	510/3	030 173

Начальник УПР Проскуряков А.Г. ml ГИП УПР Прихода А.А. sie Сметчик УПР Святкина Л.И.