

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

На правах рукописи

КУРДЮМОВ Василий Романович

**СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ШАХТНЫХ ВОД
ОТ ПРИМЕСЕЙ С ВЫДЕЛЕНИЕМ НИКЕЛЯ**

05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2020

Работа выполнена на кафедре «Металлургия цветных металлов» Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и в Исследовательском центре АО «Уралэлектромедь».

Научный руководитель: доктор технических наук,
старший научный сотрудник,
Лебедь Андрей Борисович

Научный консультант: доктор технических наук,
старший научный сотрудник,
Мальцев Геннадий Иванович

Официальные оппоненты: **Рычков Владимир Николаевич**,
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург, заведующий кафедрой редких
металлов и наноматериалов;

Ремез Виктор Павлович,
доктор технических наук, старший научный
сотрудник, АО «Уральский научно-
исследовательский химический институт с
опытным заводом», г. Екатеринбург,
начальник лаборатории аналитической химии;

Свиридов Алексей Владиславович,
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Уральский государственный
лесотехнический университет», г. Екатеринбург,
доцент кафедры химической технологии
древесины, биотехнологии и наноматериалов

Защита состоится 18 декабря 2020 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 05.08.19 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=1654>.

Автореферат разослан «___» ноября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сулицын Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В соответствии с действующими санитарными нормами и правилами шахтные и карьерные воды, образующиеся в результате разработки месторождений полезных ископаемых, подлежат очистке перед сбросом в поверхностные водные объекты, поскольку они содержат загрязняющие вещества в концентрациях, превышающих предельно допустимые (ПДК) для рыбохозяйственных водоемов. По данным Государственного доклада о состоянии окружающей среды ежегодно добывающей промышленностью сбрасывается в различные водные объекты свыше 1,5 млрд. м³ сточных вод, из которых ~30 % не подвергается очистке.

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 м³/ч. Эксплуатационные расходы на переработку шахтных вод, определяющие экономическую эффективность вложений и их окупаемость, зависят от конструкторских и технологических решений при проектировании и строительстве очистных сооружений.

Шахтные и карьерные водоотливы формируются на действующих и отработанных месторождениях полезных ископаемых при попадании подземных и поверхностных вод в горные выработки, где в результате контакта с горной породой происходит их загрязнение. Физико-химический состав данных вод отличается большим разнообразием, что определяется не только технологическими и производственными факторами, но и составом 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.

Объект исследования

Шахтная вода, откачиваемая с целью водопонижения из отработанного медно-кобальтового рудника с расходом ~4,4 млн. м³/год, следующего состава (в скобках ПДК_{РЫБ-ХОЗ} – для водоемов рыбохозяйственного назначения), мг/дм³: 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) SO₄; 65–75 (300) Cl; 750–850 (1000) солесодержание; – общей жесткостью 9,5–11,9 °Ж и рН 6,8–8,5. Применение мембранных способов очистки (ультрафильтрации и обратного осмоса) позволяет достичь значений ПДК_{РЫБ-ХОЗ} по загрязняющим примесям на сбросе, однако, с учетом значительного объема шахтной воды и 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 предельно-допустимыми концентрациями (ПДК_{ХОЗ-ПИТ}), являющимися менее жесткими по сравнению с ПДК_{РЫБ-ХОЗ} (например, по меди, никелю и марганцу).

Степень научной разработанности темы

Проблемам и особенностям очистки сточных вод горнодобывающих и металлургических предприятий 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 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 примесей из жидкой фазы содержатся в работах А.М. Гольмана, Б.В. Дерягина, С.Г. Мокрушина, П.А. Ребиндера, В.В. Свиридова, Л.Д. Скрылева 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». Однако 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 очистке шахтных вод от металлов-примесей до уровня ПДК.

Цель работы

Научное обоснование и разработка 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_{ХОЗ-ПИТ}).

Задачи исследования:

- выявление закономерностей сорбции ионов никеля и марганца в фазе синтетических ионообменных смол в зависимости от природы и концентрации примесей и электролитов, величины рН 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 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 и теоретическая значимость работы

1. Установлены основные физико-химические закономерности отдельной и совместной сорбции ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} в фазе ионообменных смол с хелатными функциональными группами иминодиуксусной кислоты:

– при извлечении ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} ионитом Lewatit TP 207 получены изотермы с областями применимости моделей мономолекулярной сорбции Генри, Фрейндлиха и Ленгмюра, а также полимолекулярной сорбции Дубинина-Радужкевича. По мере заполнения монослоя ионами Ni^{2+} / Mn^{2+} при равновесной концентрации (C_p) менее 1,65 / 2,00 ммоль/дм³ коэффициент распределения ($K_{\text{РАС}}$) уменьшается с 521,8 до 338,9 / с 66,7 до 32,7, а при формировании полислоев при C_p в диапазоне 1,65–2,56 / 2,00–3,19 ммоль/дм³ увеличивается до 600,6 / 378,1. Степень извлечения ионов Ni^{2+} / Mn^{2+} из раствора (β , %) обратно пропорциональна остаточной равновесной концентрации и описывается линейной зависимостью: $\beta_{\text{Ni}} = -34,53 \cdot C_p + 100$ и $\beta_{\text{Mn}} = -28,92 \cdot C_p + 100$. Исходя из значений коэффициентов детерминации (R^2) при графическом решении изотерм сорбции, формирование монослоя ионов Ni^{2+} / Mn^{2+} 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^{2+} / Mn^{2+} , с 2 до 360 мин, а также температуры жидкой фазы с 298 до 328 К происходит увеличение значений следующих показателей: β с 11,8 до 76,5 / с 2,5 до 35,0 %; статической обменной емкости ионита (Q_p) с 61,4 до 398,7 / с 16,4 до 229,3 ммоль/дм³; $K_{\text{РАС}}$ с 24,0 до 585,5 / с 4,6 до 96,9. Зависимость Q_p от продолжительности контакта (τ , с) с раствором, содержащим ионы Ni^{2+} / Mn^{2+} , описывается уравнением: $Q_{p(\text{Ni})} = 67,47 \cdot \ln(\tau) - 260,90$ и $Q_{p(\text{Mn})} = 29,79 \cdot \ln(\tau) - 119,28$ в диапазоне температур 298–305 К; $Q_{p(\text{Ni})} = 64,35 \cdot \ln(\tau) - 101,27$ и $Q_{p(\text{Mn})} = 56,3 \cdot \ln(\tau) - 238,36$ в диапазоне температур 323–328 К;

– при увеличении pH жидкой фазы в растворе, содержащем ионы Ni^{2+} / Mn^{2+} , с 8 до 9 / с 8,5 до 10 происходит рост показателей сорбции: β с 62,9 до 96,7 / с 34,8 до 73,5 %; Q_p с 328,5 до 504 / с 262,8 до 554,5 ммоль/дм³; $K_{\text{РАС}}$ с 306,2 до 5195,9 / с 96,3 до 499,5, – что обусловлено в частности появлением однозарядных гидроксокатионов $\text{Ni}(\text{OH})^+$ / $\text{Mn}(\text{OH})^+$, частичным осаждением гидроксидов металлов и усилением диссоциации функциональных групп сорбента Lewatit TP 207. Однако исходя из значений коэффициента разделения (D_p) следует, что наиболее селективного извлечения ионов Ni^{2+} 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^{2+} / Mn^{2+} ионитом Lewatit TP 207 по мере роста температуры с 298 до 328 К установлено увеличение показателей процесса диффузии: константы скорости пленочной диффузии ($\gamma \cdot 10^{-3}$) с 1,4 до 4,4 / с 1,06 до 1,17 с⁻¹; коэффициента гелевой диффузии ($D_g \cdot 10^{-12}$) с 1,83 до 8,67 / с 1,19 до

2,47 м²/с; константы скорости гелевой диффузии ($B \cdot 10^{-4}$) с 2,89 до 13,67 / с 3,01 до 3,9 с⁻¹; коэффициента скорости гелевой диффузии (k_g) с 1,92 до 2,55 / с 1,33 до 2,45 ммоль/дм³·с^{1/2}. Процесс сорбции ионов Ni²⁺ / Mn²⁺ 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 Ni²⁺ / Mn²⁺ ионитом Lewatit TP 207: константа скорости ионного обмена псевдопервого порядка ($k_1 \cdot 10^{-3}$), изменяющаяся в диапазоне 1,3–4 / 1,13–1,49 с⁻¹; константа скорости ионного обмена псевдвторого порядка ($k_2 \cdot 10^{-6}$), изменяющаяся в диапазоне 5,08–15,72 / 5,93–6,1 с⁻¹; кажущаяся энергия активации (E_A^*), равная 40,64 / 8,46 кДж/моль согласно модели псевдопервого порядка, и 40,85 / 0,90 кДж/моль согласно модели псевдвторого порядка. Химическое взаимодействие функциональных групп сорбента и сорбтива не является лимитирующей стадией процесса сорбции;

– для сорбируемых на Lewatit TP 207 ионов Ni²⁺ / Mn²⁺ 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/дм³), $X_1 \cdot 10^{-2}$ – соотношение жидкой и твердой фаз, $X_2 \cdot 10^{-1}$ – длительность процесса сорбции (ч), $X_3 \cdot 10^{-2}$ – температура раствора (К), 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 работы:

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_i) от величины параметров (X_j) операции сорбции ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} 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 Ni^{2+} 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 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. Разработаны и освоены оригинальные лабораторные и укрупненные установки для изучения сорбционных, коагуляционных, седиментационных 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), спектрофотометрия (ПЭ-5400ВИ), инфракрасная спектрометрия (Alpha Bruker с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения).

Степень достоверности результатов

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 Ni^{2+} и Mn^{2+} в фазе ионообменных смол с хелатными группами иминодиуксусной кислоты в зависимости от состава, температуры, рН 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 Ni^{2+} и Mn^{2+} с ионитом;
- термодинамические расчеты изменения свободной энергии Гиббса, энтальпии, энтропии в процессах взаимодействия ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} с ионитом;
- математическая интерпретация процесса сорбции ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} на ионите с хелатными группами иминодиуксусной кислоты;
- результаты лабораторных и полупромышленных испытаний процесса селективного сорбционного извлечения ионов Ni^{2+} при помощи ионообменных смол с хелатными группами иминодиуксусной кислоты;
- аппаратно-технологическая схема селективного извлечения ионов Ni^{2+} из шахтных вод.

Апробация исследования

Положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: 1) V молодежная научно-практическая конференция «Инновационный потенциал молодежи – вклад в развитие АО «Уралэлектромедь» (г. Верхняя Пышма, 2017 г.); 2) III международная научно-техническая конференция «Пром-Инжиниринг» (г. Челябинск, 2017 г.); 3) международная научно-практическая конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование» (г. Санкт-Петербург, 2018 г.); 4) международный конкурс научно-исследовательских проектов молодых ученых и студентов «Eurasia Green» в рамках IX Евразийского экономического форума молодежи (г. Екатеринбург, 2018 г.); 5) IV международная научно-техническая конференция «Металлургия цветных металлов» (г. Екатеринбург, 2018 г.); 6) XXIV международная научно-техническая конференция «Научные основы и практики переработки руд и техногенного сырья» (г. Екатеринбург, 2019 г.); 7) конгресс с международным участием и конференция молодых ученых «Техноген-2019» (г. Екатеринбург, 2019 г.); 8) научно-практическая конференция «Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья» (г. Екатеринбург, 2019 г.).

Личный вклад соискателя

Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направлений, непосредственное участие в лабораторных и полупромышленных испытаниях, анализе и обобщении полученных данных, подготовке научных публикаций, технико-экономической оценке эффективности предложенной технологии.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, включая 5 статей в рецензируемых научных журналах. На технологию, разработанную в рамках исследования, получен патент РФ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и 6 приложений; содержит 170 страниц основного текста, 35 рисунков, 64 таблиц; список литературы включает 146 наименований работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, раскрыта его научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведены результаты апробации работы.

В *первой главе* проведен анализ современного состояния способов сорбционной очистки сточных вод и промышленных растворов от ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} , получивших широкое распространение в производственной практике. Рассмотрены традиционные и новые виды сорбентов, среди которых: углеродсодержащие материалы природного и искусственного происхождения; алюмосиликатные, железо-, марганец- и титансодержащие материалы на основе природных минералов и отходов горнодобывающих, обогащательных фабрик; полимерные серу- и кремнийсодержащие материалы; синтетические ионообменные смолы и волокна с различными функциональными группами.

При извлечении никеля из жидких сред применяют ионообменные смолы, емкостями от 50 до 200 мг/г по Ni^{2+} с различными функциональными группами: хелатные с группами иминодиуксусной кислоты (Lewatit TP 207, Purolite S930, Amberlite IRC748, Chelex 100), слабокислотные с группами карбоновых кислот (Lewatit CNP 80), сильнокислотные с группами сульфокислоты (Lewatit SP 112, Amberlite IR120, Dowex HCR-S), слабоосновные с группами биспиколиламина (Dowex M4195, Lewatit TP 220) или аминифосфоновой кислоты (Purolite S950).

Для извлечения ионов Mn^{2+} из водных сред используют каталитические сорбенты, получаемые путем модификации минеральной (реже – углеродной) основы пленкой оксидов марганца, которые характеризуются невысокой окислительной емкостью – от 1 до 15 мг/г. В качестве основы для нанесения каталитической пленки применяют: кварцевый песок (Birm), глауконитовый песок (Manganese Greensand, Greensand Plus), опоку (ОДМ-2Ф, АС, ЭкоФерокс), доломит (МЖФ, ДАМФ), родохрозит, псиломелан, песчаник-горельник (МФО-47). Одними из наилучших каталитических характеристик обладает природный оксид марганца (IV) – минерал пиролюзит (Pyrolox, Fillox, AMDX).

Шахтные никельсодержащие воды могут служить альтернативным источником получения никелевых солей, которые, как и чистый металл, являются дефицитными. Марганец, зачастую встречающийся в данных водах в высоких концентрациях, является мешающей примесью, не представляющей практического интереса. Для разделения ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} в процессе очистки вод эффективно сорбционное извлечение первых селективной ионообменной смолой и выделение вторых в нерастворимой форме на минеральном сорбенте.

Для избирательного извлечения ионов Ni^{2+} из шахтных и подобных видов вод перспективны иониты с хелатными группами иминодиуксусной кислоты: Lewatit TP 207, Amberlite IRC748 и Purolite S930.

Во *второй главе* приведена характеристика объекта исследования – шахтных вод отработанного Пышминско-Ключевского медно-кобальтового рудника, расположенного вблизи г. Верхняя Пышма.

Описаны свойства исследуемого класса сорбентов – ионообменных смол с хелатными группами иминодиуксусной кислоты, что необходимо для понимания механизма сорбционного извлечения ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} из шахтной воды. Указанные иониты относятся к макропористым, поскольку процесс их синтеза (сшивания стирола и *n*-дивинилбензола в матрицу) проводят в присутствии порообразующих добавок. Строение макропористого скелета и полимерной цепи таких ионообменных смол представлено на рис. 1.

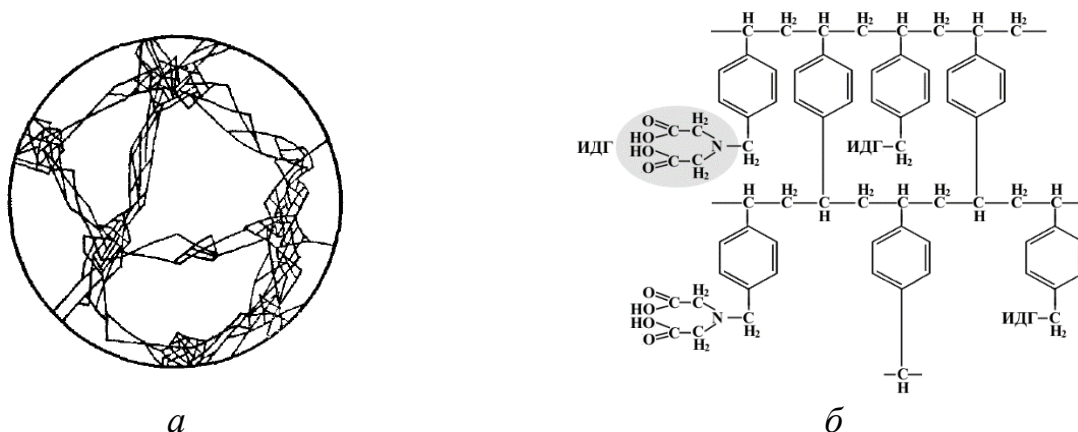
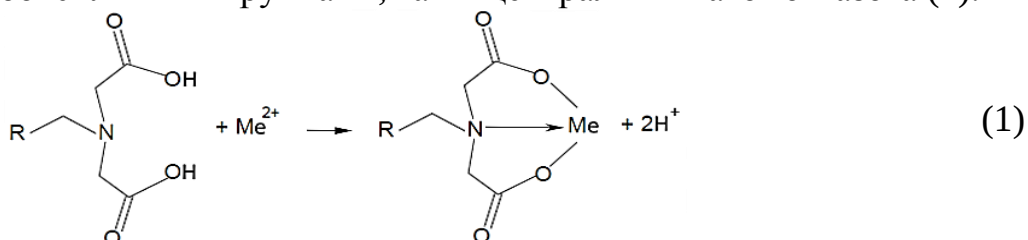


Рис. 1 – Строение макропористого скелета (а) и полимерной цепи (б) ионообменной смолы с хелатными иминодиуксусными группами (ИДГ)

Хелатообразующие иониты с иминодиуксусными группами являются координационными соединениями: захват Ni^{2+} и Mn^{2+} может происходить как концевыми карбоксильными группами, так и центральным атомом азота (1).



Несмотря на наличие одинаковых функциональных групп, сорбционные характеристики ионитов внутри исследуемого класса различаются, что связано с особенностями их синтеза, влияющими на структуру матрицы, степень сшивки, плотность и долю функциональных иминодиуксусных групп, а также размер частиц. Наилучшие показатели по нагрузочной способности и кинетике сорбции в отношении Ni^{2+} (согласно литературным данным) демонстрирует Lewatit TP 207, который и был выбран в качестве сорбента для извлечения ионов металла из шахтных вод.

В *третьей главе* приведены результаты исследований по сорбции ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} из модельных растворов, что дает представление об их взаимном влиянии друг на друга при извлечении ионитами с хелатными группами иминодиуксусной кислоты. В качестве модельных растворов использовали (с указанием содержаний ионов, мг/дм³): а) однокомпонентные: 170 Ni^{2+} , 190–230 Mn^{2+} ; б) двухкомпонентные 170–180 Ni^{2+} , 230–260 Mn^{2+} ; в) трехкомпонентные 210 Ni^{2+} , 180–190 Mn^{2+} , 190–200 Cu^{2+} . Высокие концентрации ионов в модельных системах связаны с необходимостью определения закономерностей процесса

сорбции, определяемых по результатам химического анализа исходных и конечных растворов, с учетом минимизации возможных ошибок и устранения внешнедиффузионных ограничений. Наличие ионов Cu^{2+} в трехкомпонентном растворе обусловлено их присутствием в шахтной воде и необходимостью определения влияния на сорбцию конкурирующих ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} .

При исследовании извлечения ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} ионитом Lewatit TP 207 из модельных растворов получены изотермы (рис. 1) с областями применимости мономолекулярных моделей сорбции Генри (начальный прямолинейный участок), Ленгмюра и Фрейндлиха (следующий участок логарифмического вида), полимолекулярной модели Дубинина-Радushкевича (конечный участок экспоненциального вида). Рост статической обменной емкости (Q_p , ммоль/дм³) в областях высоких равновесных концентраций (C_p , ммоль/дм³) обусловлен явлением физической адсорбции, вклад которого в сорбционный процесс проявляется лишь в условиях длительной экспозиции ионита в растворе, поэтому в рамках исследования основное внимание было уделено рассмотрению классических моделей мономолекулярной сорбции.

При графическом решении изотерм сорбции на рис. 1 по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха были определены и сведены в табл. 1 константы сорбционного процесса: предельная емкость мономолекулярного слоя ионита (Q_s , ммоль/дм³) и константа адсорбционного равновесия (K_{ADS} , дм³/ммоль) – для первой модели; константа величины сорбции (K_s) и степень приближения изотермы к линейному виду (n) – для второй.

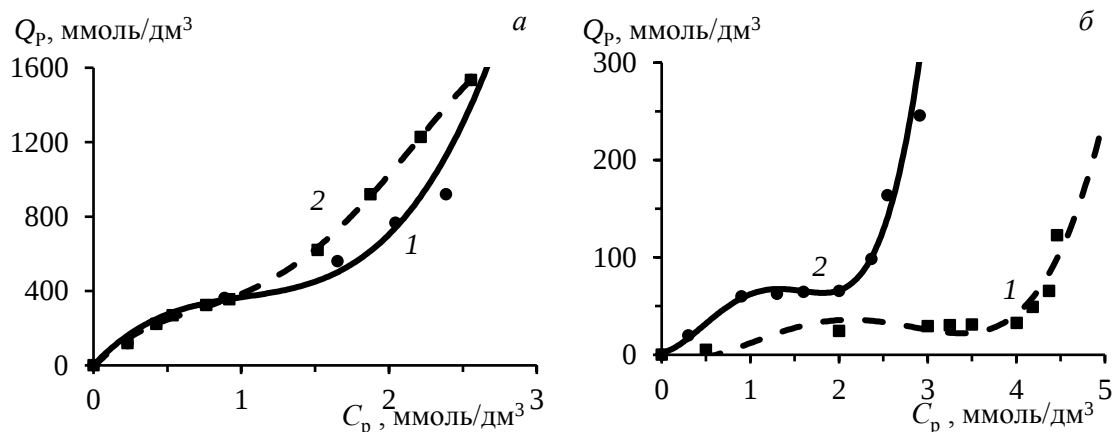


Рис. 1 – Изотермы сорбции ионов Ni^{2+} (а) и Mn^{2+} (б) ионитом Lewatit TP 207 из однокомпонентного (1) и двухкомпонентного (2) растворов

Таблица 1 – Результаты графического решения изотерм сорбции ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} из одно- и двухкомпонентного растворов ионитом Lewatit TP 207 по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Ион	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	Q_s , ммоль/дм ³	K_{ADS} , дм ³ /ммоль	R^2	K_s	n	R^2
Однокомпонентный раствор						
Ni^{2+}	952,4	0,682	0,964	379,9	0,67	0,979
Mn^{2+}	70,9	6,052	0,987	60,77	0,11	0,988
Двухкомпонентный раствор						
Ni^{2+}	740,7	1,023	0,991	379,5	0,597	0,985
Mn^{2+}	48,6	0,511	0,995	18,5	0,416	0,995

Отмечено, что формирование монослоев никеля и марганца в фазе ионита Lewatit TP 207 в равной степени соответствует и модели Ленгмюра, и модели Фрейндлиха, о чем свидетельствуют значения коэффициентов детерминации (R^2).

Значения показателя Q_s в табл. 1 свидетельствуют о существенно большей емкости катионита TP 207 при заполнении монослоя ионами Ni^{2+} , чем ионами Mn^{2+} : в 13,4 раза выше в монокомпонентном растворе и в 15,2 раза – в двухкомпонентном. Константа K_{ADS} характеризует энергию взаимодействия сорбента с сорбатом: чем она больше, тем сильнее взаимодействие. Наиболее информативен данный показатель для многокомпонентных систем. Исходя из значений K_{ADS} в двухкомпонентном растворе, следует, что взаимодействие катионита TP 207 с ионами Ni^{2+} в два раза сильнее, чем с ионами Mn^{2+} .

С целью выявления самой медленной стадии, лимитирующей процесс сорбции ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} , были проведены кинетические исследования. На рис. 2 представлены кинетические кривые сорбции исследуемых ионов в виде зависимостей статической обменной емкости (Q_p , ммоль/дм³) от времени контакта (экспозиции) ионита с раствором (τ , с) при температурах 300 и 330 К.

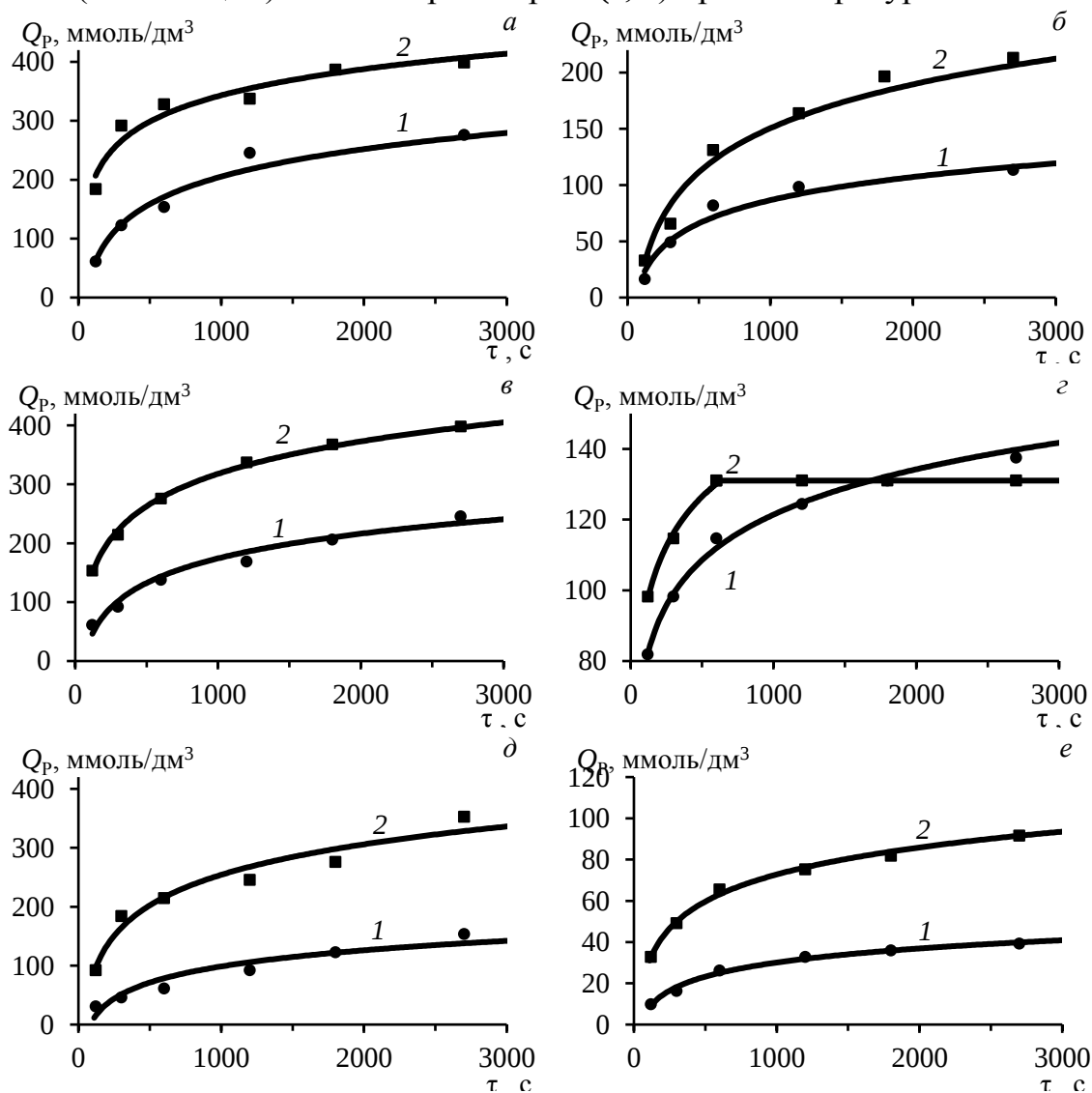


Рис. 2 – Кинетические кривые сорбции ионов Ni^{2+} (а, в, д) и Mn^{2+} (б, г, е) на Lewatit TP 207 из однокомпонентного (а, б), двухкомпонентного (в, г) и трехкомпонентного (д, е) растворов при температурах ~300 К (1) и ~330 К (2)

При графическом решении кинетических кривых определены значения констант скоростей пленочной (γ , с^{-1}) и гелевой (B , с^{-1}) диффузии ионов металлов в зерне ионита Lewatit TP 207 (табл. 2).

Полученные результаты свидетельствуют о следующем: во-первых, с ростом температуры в модельной системе происходит увеличение скорости диффузионных процессов (для ионов Ni^{2+} – в 1,3–3,1 раза; для ионов Mn^{2+} – в 1,1–2,1 раза); во-вторых, гелевая диффузия протекает с меньшей скоростью, чем пленочная (для ионов Ni^{2+} – в 3,2–8 раз; для ионов Mn^{2+} – в 3–6,1 раза); в-третьих кинетика диффузии ионов Ni^{2+} увеличивается в меньшей мере (гелевой – в 1,3 раза, пленочной – в 2,3 раза) с ростом температуры в присутствии конкурирующих ионов Cu^{2+} по сравнению с системами, не содержащих их.

Таблица 2 – Константы скоростей пленочной и гелевой диффузии ионов Ni^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} при их сорбции ионитом Lewatit TP 207 при Ж:Т = 200 и температурах ~ 300 и ~ 330 К

T, K	Ni^{2+}		Mn^{2+}		Cu^{2+}	
	$\gamma \cdot 10^3$, с^{-1}	$B \cdot 10^4$, с^{-1}	$\gamma \cdot 10^3$, с^{-1}	$B \cdot 10^4$, с^{-1}	$\gamma \cdot 10^3$, с^{-1}	$B \cdot 10^4$, с^{-1}
Однокомпонентный раствор						
~ 300	1,40	2,89	1,06	3,01	-	-
~ 330	4,40	13,67	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	3,32	0,93	2,10
~ 330	2,33	5,66	3,33	6,95	3,71	8,13

В результате исследования кинетики реакций обмена между ионами металлов и функциональными группами ионита Lewatit TP 207 было выявлено, что они в большей степени протекают в соответствии с моделью псевдопервого порядка. В табл. 3 приведены значения констант скорости обменных реакции псевдопервого порядка (k_1 , с^{-1}) при сорбции ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} из одно-, двух- и трехкомпонентного растворов при температурах ~ 300 и ~ 330 К.

Таблица 3 – Константы скоростей ионообменных реакций псевдопервого порядка при сорбции ионов Ni^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} ионитом Lewatit TP 207 при температурах ~ 300 и ~ 330 К

T, K	$k_1 \cdot 10^3$, с^{-1}		
	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}
Однокомпонентный раствор			
~ 300	1,30	1,13	-
~ 330	4,00	1,49	-
Двухкомпонентный раствор			
~ 300	0,63	1,07	-
~ 330	1,21	3,85	-
Трехкомпонентный раствор			
~ 300	0,51	1,15	1,14
~ 330	0,62	1,40	1,62

Из приведенных результатов следует, что: во-первых, с увеличением температуры в модельной системе происходит рост скорости ионообменных

реакций; во-вторых, реакции с участием ионов Ni^{2+} наиболее чувствительны к присутствию других конкурирующих ионов: в присутствии Mn^{2+} происходит замедление ионного обмена в 2,1–3,3 раза, а при совместном присутствии Mn^{2+} и Cu^{2+} – в 2,5–6,5 раз в зависимости от температуры.

Исходя из относительно невысоких значений кажущихся энергий активаций (E_A^*) обменных реакций для ионов Ni^{2+} (в пределах 4–41 кДж/моль в зависимости о количества компонентов в системе) и Mn^{2+} (в пределах 8–29 кДж/моль, аналогично), а также из приведенных ранее значений констант γ , B и k_1 следует, что лимитирующей стадией процесса извлечения ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} ионитом Lewatit TP 207 является гелевая диффузия.

В процессе изучения кинетики сорбции ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} при температурах ~ 300 и ~ 330 К и Ж:Т = 200 определены и сведены в табл. 4 максимальные значения степени извлечения (β_{max} , %) данных ионов из одно-, двух- и трехкомпонентного растворов, а также значения продолжительности достижения их максимального извлечения от момента начала экспозиции ионита Lewatit TP 207 в растворах (τ_{max} , мин).

Таблица 4 – Показатели максимального извлечения ионов Ni^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} ионитом Lewatit TP 207 при Ж:Т = 200 и температурах ~ 300 и ~ 330 К

Т, К	Ni^{2+}		Mn^{2+}		Cu^{2+}	
	β_{max} , %	τ_{max} , МИН	β_{max} , %	τ_{max} , МИН	β_{max} , %	τ_{max} , МИН
Однокомпонентный раствор						
~ 300	64,7	360	21,4	360	-	-
~ 330	76,5	45	35,0	90	-	-
Двухкомпонентный раствор						
~ 300	58,8	180	20,0	90	-	-
~ 330	77,8	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 Ni^{2+} подавляет сорбцию ионов Mn^{2+} , в особенности при более высоких температурах (в 2 раза); в-третьих, присутствие в системе ионов Cu^{2+} приводит к снижению степени извлечения как ионов Mn^{2+} , так и ионов Ni^{2+} .

В процессе исследования кинетики сорбции Ni^{2+} и Mn^{2+} при температурах ~ 300 и ~ 330 К, Ж:Т = 200 были рассчитаны значения коэффициентов разделения (D_r) ионов в двух- и трехкомпонентных растворах (табл. 5).

Селективное выделение Ni^{2+} в присутствии Mn^{2+} целесообразно осуществлять при более высоких температурах, о чем свидетельствует рост значений D_r от 2,1 до 3,7 раз при повышении температуры с ~ 300 до ~ 330 К; для разделения ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} наоборот – выгодна более низкая температура, что следует из роста значений D_r от 1,1 до 1,4 раз при понижении температуры с ~ 330 до ~ 300 К.

Таблица 5 – Коэффициенты разделения ионов Ni^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} в процессе их сорбции ионитом Lewatit TP 207 при Ж:Т = 200 и температурах ~300 и ~330 К

τ , с	120	300	600	1200	1800	2700	3600	5400	10800
Двухкомпонентный раствор									
$D_p(\text{Ni/Mn})$, ~300 К	1,20	1,57	2,22	2,67	3,44	4,41	4,56	4,50	5,72
$D_p(\text{Ni/Mn})$, ~330 К	2,57	3,54	4,75	7,47	9,50	12,34	14,26	16,63	16,63
Трехкомпонентный раствор									
$D_p(\text{Cu/Ni})$, ~300 К	2,36	3,46	6,89	7,57	6,38	8,26	10,01	16,39	25,77
$D_p(\text{Cu/Mn})$, ~300 К	7,07	9,43	15,58	21,42	23,08	36,35	40,24	60,72	88,47
$D_p(\text{Ni/Mn})$, ~300 К	3,00	2,73	2,28	2,83	3,62	4,40	4,02	3,70	3,43
$D_p(\text{Cu/Ni})$, ~330 К	3,23	2,71	4,35	6,11	7,56	7,87	8,70	12,44	18,33
$D_p(\text{Cu/Mn})$, ~330 К	9,69	12,66	18,47	27,30	37,37	55,13	57,21	83,35	127,68
$D_p(\text{Ni/Mn})$, ~330 К	3,00	4,68	4,25	4,47	4,95	7,01	6,57	6,70	6,96

В соответствии с теорией активированного комплекса были установлены термодинамические показатели, характеризующие переходное состояние исследуемых ионов на пути превращения в продукты реакции, при их сорбции на Lewatit TP 207 (табл. 6): энергия активации ($E^{\#}_0$, кДж/моль), изменения энтропии активации ($\Delta S^{\#}$, Дж/моль·К), энтальпии активации ($\Delta H^{\#}$, кДж/моль) и свободной энергии Гиббса активации ($\Delta G^{\#}$, кДж/моль).

Таблица 6 – Термодинамические показатели процесса активации ионов Ni^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} при их сорбции ионитом Lewatit TP 207 при Ж:Т = 200 и температурах ~300 и ~330 К

Ион	$E^{\#}_0$, кДж/моль	$\Delta S^{\#}$, Дж/ моль·К	$\Delta H^{\#}$, кДж/моль		$\Delta G^{\#}$, кДж/моль	
			~300 К	~330 К	~300 К	~330 К
Однокомпонентный раствор						
Ni ²⁺	6,34	79,77	+3,86	+3,60	−19,91	−22,73
Mn ²⁺	35,16	175,44	+32,62	+32,42	−20,89	−25,48
Двухкомпонентный раствор						
Ni ²⁺	11,82	93,61	+9,36	+9,08	−18,35	−21,81
Mn ²⁺	25,69	144,80	+23,23	+22,95	−19,63	−24,84
Трехкомпонентный раствор						
Ni ²⁺	1,45	56,74	−1,03	−1,29	−17,94	−20,02
Mn ²⁺	1,48	63,59	−1,00	−1,26	−19,95	−22,25
Cu ²⁺	4,71	74,37	+2,32	+1,96	−19,84	−22,58

Из значений термодинамических показателей следует: 1) ионный обмен протекает самопроизвольно в прямом направлении ($\Delta G^{\#} < 0$); 2) сорбция Ni^{2+} и Mn^{2+} при отсутствии ионов Cu^{2+} происходит с поглощением тепла ($\Delta H^{\#} > 0$), а в случае их присутствия – с его небольшим выделением ($\Delta H^{\#} < 0$); 3) в процессе сорбции происходит разупорядочивание гидратных оболочек ионов металлов ($\Delta S^{\#} > 0$); 4) образование активированных комплексов с ионами металлов связано с преодолением малых энергетических барьеров ($E^{\#}_0 < 40$ кДж/моль).

При исследовании извлечения Ni^{2+} и Mn^{2+} из одно- и двухкомпонентных модельных систем ионитом Lewatit TP 207 было установлено влияние водородного показателя (pH) на сорбционные процессы в возможном диапазоне проведения очистки шахтной воды: от 6 до 11. На рис. 3 приведены зависимости степени извлечения (β , %) исследуемых ионов и статических обменных емкостей ионита Lewatit TP 207 (Q_p , ммоль/дм³) от pH.

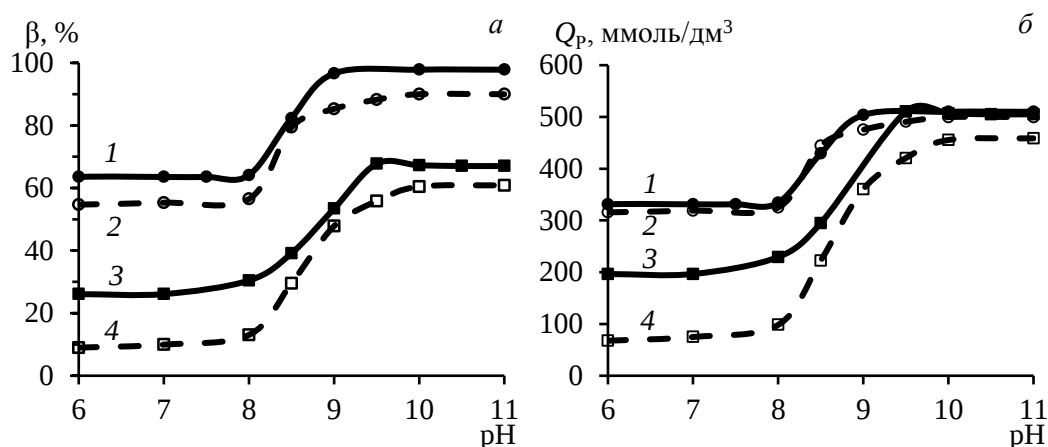


Рис. 3 – Зависимости степени извлечения (*a*) и статической обменной емкости ионита Lewatit TP 207 (*b*) при сорбции ионов Ni^{2+} (1, 2) и Mn^{2+} (3, 4) от pH монокомпонентных (1, 3) и двухкомпонентных растворов (2, 4)

В табл. 7 приведены изменения значений степени извлечения ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} и статической обменной емкости ионита Lewatit TP 207 при увеличении pH в пределах диапазона, наиболее значимого для сорбционных процессов.

Таблица 7 – Изменение количественных показатели сорбции ионов Ni^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} ионитом Lewatit TP 207 при Ж:Т = 200 и увеличении pH жидкой фазы

Ион	pH ₁ → pH ₂	$\beta_{\text{pH1}} \rightarrow \beta_{\text{pH2}}, \%$	$Q_{\text{pH1}} \rightarrow Q_{\text{pH2}}, \text{ммоль/дм}^3$
Однокомпонентный раствор			
Ni^{2+}	8,0 → 9,0	62,9 → 96,7	328,5 → 504,0
Mn^{2+}	8,5 → 10,0	34,8 → 73,5	262,8 → 554,5
Двухкомпонентный раствор			
Ni^{2+}	8,0 → 8,5	59,0 → 81,0	325,0 → 445,0
Mn^{2+}	8,0 → 9,5	13,0 → 56,0	98,0 → 421,0

Наблюдаемый рост значений β и Q_p может быть обусловлен следующими факторами: 1) появлением в указанных диапазонах pH гидроксокатионов NiOH^+ и MnOH^+ , обмен с которыми протекает с меньшими энергетическими затратами, чем с катионами Ni^{2+} и Mn^{2+} ; 2) диссоциацией функциональных групп ионита; 3) возможным образованием нерастворимых гидроксидов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} \geq 8,5$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} \geq 10$, которые могут осаждаться, в том числе, и в порах сорбента.

При исследовании влияния pH на сорбцию ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} были рассчитаны значения коэффициентов разделения D_p (табл. 8). Исходя из значений D_p следует, что наилучшее разделение ионов может быть достигнуто в нейтральной области pH: от 6 до 7.

Таблица 8 – Коэффициенты разделения ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} в процессе их сорбции ионитом Lewatit TP 207 при Ж:Т = 200 и увеличении pH жидкой фазы

pH	6,0	7,0	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	11,0
$D_p(\text{Ni/Mn})$	14,07	12,38	9,56	9,89	6,76	6,33	6,27	6,15

При микрорентгеноспектральном анализе (МРСА) образцов ионита Lewatit TP 207, полученных при проведении вышеописанной экспериментальной части, отмечено равномерное распределение атомов никеля и марганца в фазе сорбента,

которое свидетельствует об отсутствии стерических затруднений для их проникновения вглубь зерен смолы. Основная часть сорбированной меди находится на расстоянии $1/4$ радиуса от поверхности, что может быть обусловлено присутствием крупных гидроксокатионов CuOH^+ при $\text{pH} \geq 6$.

В ходе ИК-спектроскопии данных образцов ионита установлено, что присутствие никеля в составе функциональных групп приводит к смещению частот колебаний карбоксилат-иона: ассиметричных – с 1614 см^{-1} до 1600 см^{-1} ; симметричных – с 1393 см^{-1} до 1398 см^{-1} , – а также карбоксильной группы – с 1724 см^{-1} до 1730 см^{-1} . 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 интенсивнее такой комплекс поглощает ИК-излучение. При образовании координационной связи между атомами азота и переходного металла происходит смещение валентных колебаний связи «углерод – азот»: с 1001 см^{-1} до 1020 см^{-1} . 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.

В *четвертой главе* приведено описание результатов укрупненных испытаний сорбционной очистки шахтной воды с селективным извлечением ионов Ni^{2+} на основании подобранных оптимальных параметров процесса. Испытания проводили на опытной установке производительностью до $1 \text{ м}^3/\text{ч}$. Принципиальная технологическая схема данной установки представлена на рис. 4. Сорбционную очистку шахтной воды осуществляли последовательно в двух колоннах (I и II ступени) с 60 дм^3 ионита Lewatit TP 207 в каждой.

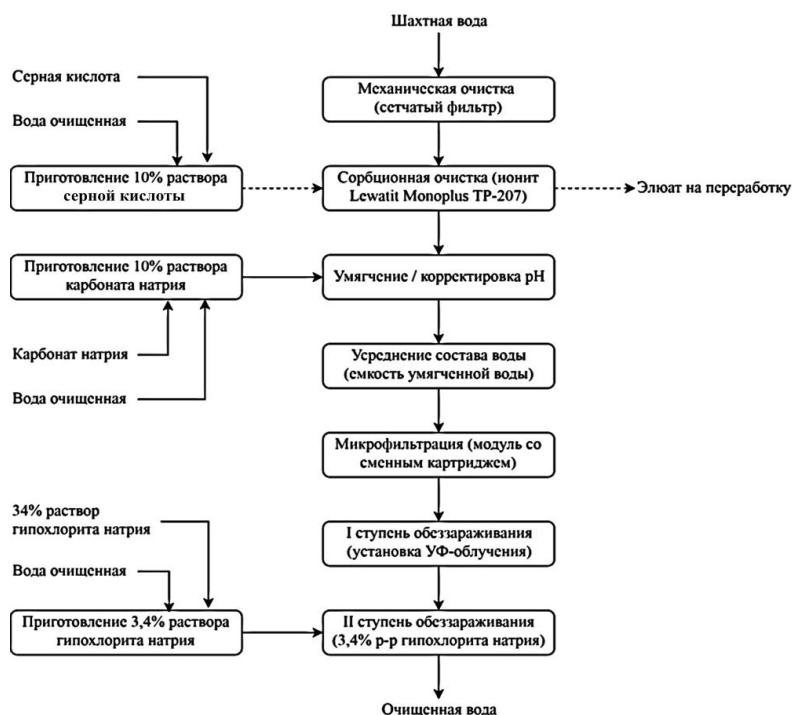


Рис. 4 – Принципиальная технологическая схема опытной установки для очистки шахтной воды

В табл. 9 выборочно приведены значимые показатели качества очистки шахтной воды в период укрупненных испытаний, которые свидетельствуют о том, что опробованная технология позволяет достичь высокой эффективности ее очистки от представленных ионов металлов (другие примеси – менее ПДК).

Таблица 9 – Показатели качества шахтной воды в период укрупненных испытаний по ее очистке сорбционным способом

Объем шахтной воды, (у.о.)	Стадия очистки воды	Содержание примесей, мг/дм ³				ЖОбщ, ммоль/дм ³	pH
		Fe	Mn	Cu	Ni		
ПДК _{хоз-пит}		0,300	0,100	1,000	0,020	7,0	6–9
1000	Исходная	0,110	0,640	0,210	1,150	11,5	6,8
	После 1 ст. сорбции	0,029	0,008	<0,005	<0,005	4,8	7,1
	После 2 ст. сорбции	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,3	7,1
	Очищенная	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,3	7,1
7550	Исходная	0,290	0,850	0,360	1,100	11,9	7,0
	После 1 ст. сорбции	0,010	0,700	0,034	0,079	11,0	6,9
	После 2 ст. сорбции	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	11,0	7,0
	Очищенная	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	5,6	7,5
25440	Исходная	0,420	0,910	0,370	1,230	9,7	7,1
	После 1 ст. сорбции	0,045	0,920	0,013	1,300	10,4	7,2
	После 2 ст. сорбции	<0,005	0,890	<0,005	<0,005	10,4	7,2
	Очищенная	<0,005	0,900	<0,005	<0,005	5,2	7,5

На рис. 5 изображена динамика извлечения ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} из шахтной воды ионитом Lewatit TP 207 в первой сорбционной колонне опытной установки в виде зависимости отношения концентрации ионов в фильтрате (C_{C1} , мг/дм³) к их концентрации в исходной воде (C_0 , мг/дм³) от количества пропущенной воды (V_B) в удельных объемах (у.о.).

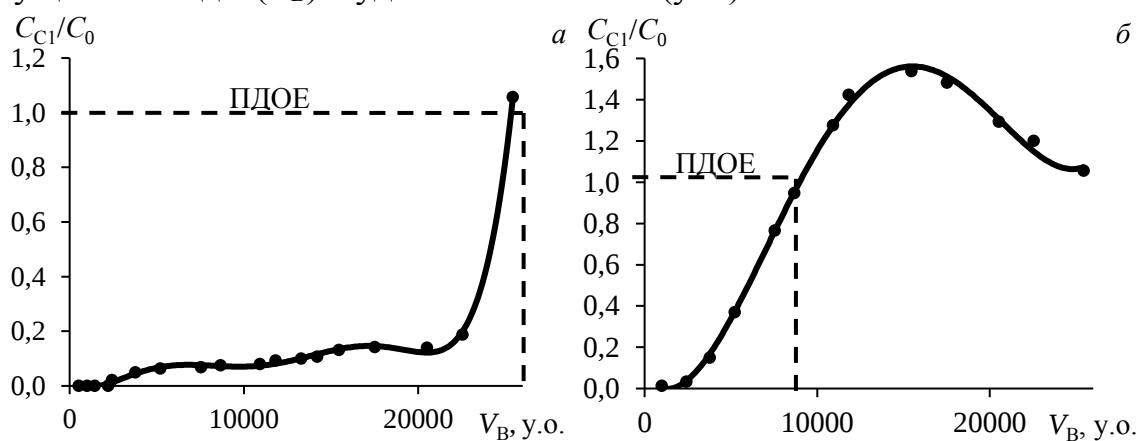


Рис. 5 – Динамика извлечения ионов Ni^{2+} (а) и Mn^{2+} (б) из шахтной воды ионитом Lewatit TP 207 на I ступени сорбции в виде зависимости « $C_{C1}/C_0 - V_B$ »

Расчетное значение полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) смолы Lewatit TP 207 по ионам Ni^{2+} составило 532,9 ммоль/дм³. Однако после анализа состава элюатов, в которые перешло более 99 % сорбированного никеля, фактическое удельное содержание металла в фазе смолы оказалось равным 364,4 ммоль/дм³. Подобное расхождение, вероятно, связано с непостоянством состава шахтной воды и замещением ионов Ni^{2+} ионами Cu^{2+} в процессе очистки.

Расчетное значение ПДОЕ смолы Lewatit TP 207 по ионам Mn^{2+} составило 116,5 ммоль/дм³. После анализа состава элюатов, фактическое удельное содержание металла в фазе смолы оказалось равным 1,7 ммоль/дм³. Вероятно, в процессе очистки шахтной воды происходит замещение ионов Mn^{2+} ионами Ni^{2+} и Cu^{2+} . Также не исключено, что полученное значение ПДОЕ может быть завышено из-за образования на поверхности загрузки смолы гидроксида железа (III), частично адсорбирующего ионы марганца Mn^{2+} .

После проведения тестовых регенераций ионита, насыщенного никелем, было установлено, что в качестве элюента предпочтительно использование 20 % раствора серной кислоты, подаваемого с расходом 2 у.о./ч. Это позволяет получить наиболее «богатые» по ионам Ni^{2+} элюаты – 16,3 г/дм³, образующиеся после пропускания порций кислоты от 0,6 до 2,1 у.о.

На основании выполненных исследований была разработана комплексная технология (регламент) очистки шахтной воды с попутным извлечением никеля, включающая в себя следующие стадии: 1) *фильтрацию через минеральный сорбент* (зернистый материал МС), задерживающий механические примеси и являющийся катализатором окисления ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} ; 2) *фильтрацию через ионообменную смолу* (Lewatit TP 207), извлекающую из жидкой фазы ионы Ni^{2+} , Cu^{2+} , остаточные количества Fe^{2+} и Mn^{2+} , на двух последовательных ступенях, первая из которых предназначена для концентрирования никеля, а вторая – выполняет роль запирающей; 3) *корректировку pH / умягчение* воды при помощи кальцинированной соды для нейтрализации фильтрата с пониженным значением pH / для снижения общей жесткости фильтрата, повышающейся при замещении ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в смоле ионами цветных металлов; 4) *ультрафильтрацию* при помощи полуволоконных мембранных модулей в тупиковом режиме работы для удаления механических примесей размером $> 0,1$ мкм; 5) *обеззараживание* УФ излучением бактерицидных ламп и гипохлоритом натрия; 6) *регенерацию ионообменной смолы* серной кислотой с получением никельсодержащих элюатов, направляемых на переработку для выделения никелевых солей; в случае наличия в элюатах ионов Cu^{2+} рекомендуется осаждать никель в форме нерастворимого карбоната при помощи кальцинированной соды с последующей фильтрацией осадка и отмывкой, что реализуемо на действующем производстве никеля сернокислого в АО «Уралэлектромедь»

Аппаратурно-технологическая схема станции очистки шахтной воды до хозяйственно-питьевого качества производительностью 500 м³/ч (4,3 млн. м³/год) с попутным извлечением никеля представлена на рис. 6.

В соответствии с выполненным технико-экономическим обоснованием общая сумма капитальных вложений в строительство станции может составить около 710 млн. руб. в ценах 2020 г. Себестоимость получения 1 м³ очищенной воды по сорбционной технологии – 45,86 руб. В составе «богатых» элюатов возможен возврат в производственный оборот АО «Уралэлектромеди» до 5,4 т никеля в год или до 22,3 т реализуемого $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Извлечение ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} ионитом Lewatit TP 207 в статических условиях может быть описано моделями сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха.

2. Предельная емкость ионита Lewatit TP 207 по ионам Ni^{2+} больше, чем по ионам Mn^{2+} , в 13–16 раз, и достигает максимального значения 952 ммоль/дм³ при нормальных условиях в нейтральной области pH.

3. Увеличение температуры монокомпонентных систем с 300 до 330 К приводит к росту извлечения ионов Ni^{2+} смолой Lewatit TP 207 в 1,3 раза, а ионов Mn^{2+} – в 1,7 раза. Присутствие в растворе ионов Cu^{2+} уменьшает извлечение Ni^{2+} и Mn^{2+} 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. Константы скорости пленочной диффузии (γ , с⁻¹) ионов Ni^{2+} в фазе сорбента изменяются в диапазоне $1,4\text{--}1,8 \cdot 10^{-3}$, а Mn^{2+} – в диапазоне $1,1\text{--}5,6 \cdot 10^{-3}$ при 300 К. С ростом температуры до 330 К процесс протекает интенсивнее, о чем свидетельствует увеличение значений соответствующих констант: для Ni^{2+} – в диапазоне $2,3\text{--}4,4 \cdot 10^{-3}$, для Mn^{2+} – в диапазоне $1,2\text{--}10,8 \cdot 10^{-3}$.

5. Константы скорости гелевой диффузии (B , с⁻¹) ионов Ni^{2+} в фазе сорбента изменяются в диапазоне $2,0\text{--}2,9 \cdot 10^{-4}$, а ионов Mn^{2+} – в диапазоне $3,0\text{--}9,3 \cdot 10^{-4}$ при ~300 К. С ростом температуры в системе до 330 К процесс интенсифицируется, т. к. значения соответствующих констант для Ni^{2+} увеличиваются в диапазоне $5,7\text{--}13,7 \cdot 10^{-4}$, а для Mn^{2+} – в диапазоне $3,9\text{--}19,6 \cdot 10^{-4}$.

6. Из приведенных значений констант γ и B следует, что процесс гелевой диффузии ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} протекает медленнее процесса пленочной диффузии: при 300 К – в 3–4,8 раза, а при 330 К – в 5,3–8 раз. Присутствие в системе ионов Cu^{2+} главным образом влияет на диффузию ионов Ni^{2+} , снижая скорость протекания процесса как на границе раздела фаз, так и внутри сорбента.

7. Кинетика реакций обмена между Ni^{2+} , Mn^{2+} и противоionsами функциональных групп смолы Lewatit TP 207 адекватно описывается моделью псевдопервого порядка. Константы скорости реакций указанного порядка (k_1 , с⁻¹) при 300 К принимают значения: для Ni^{2+} – в диапазоне $0,5\text{--}1,3 \cdot 10^{-3}$, для Mn^{2+} – в диапазоне $1,1\text{--}1,2 \cdot 10^{-3}$. С ростом температуры до 330 К скорость протекания реакций увеличивается, о чем свидетельствуют значения k_1 : для Ni^{2+} – в диапазоне $0,6\text{--}4,0 \cdot 10^{-3}$, для Mn^{2+} – в диапазоне $1,4\text{--}3,9 \cdot 10^{-3}$. При увеличении количества компонентов в системе происходит замедление кинетики ионного обмена.

8. Исходя из относительно невысоких значений кажущихся энергий активаций обменных реакций для ионов Ni^{2+} (в пределах 4–41 кДж/моль) и Mn^{2+} (в пределах 8–29 кДж/моль), а также из значений (порядка) констант γ , B и k_1 следует, что лимитирующей стадией процесса извлечения ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} ионитом Lewatit TP 207 является гелевая (внутренняя) диффузия.

9. Установлены термодинамические характеристики активации ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} 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

($E^{\#}_0$, кДж/моль) – 35,2 и 6,3; энтропия активации ($\Delta S^{\#}$, Дж/моль·К) – 175,4 и 79,8, соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о самопроизвольном протекании эндотермических реакций ионного обмена в прямом направлении, сопровождающихся разрушением гидратных оболочек ионов. В случае совместного присутствия Ni^{2+} и Mn^{2+} 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, $E^{\#}_0$ – в 3 раза и $\Delta S^{\#}$ – в 1,9 раза; при сорбции вторых $-\Delta G_{293}^{\#}$ также практически не изменяется, $\Delta H_{293}^{\#}$ увеличивается в 6 раз, $E^{\#}_0$ – в 4,1 раза и $\Delta S^{\#}$ – в 1,8 раза. При дополнительном введении в систему ионов Cu^{2+} 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 $\Delta S^{\#}$ – в 1,6 и 2,3 раза для ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} , соответственно.

10. В щелочной области pH происходит рост степени извлечения ионов и обменной емкости Lewatit TP 207: для Ni^{2+} – в 1,4–1,5 раз в диапазоне pH от 8 до 9; для Mn^{2+} – в 2,1–4,3 раза в диапазоне pH от 8,5 до 10. Подобное можно объяснить следующим: появлением при указанных pH гидроксокатионов $NiOH^{+}$ и $MnOH^{+}$, ионный обмен с которыми протекает с меньшими энергетическими затратами, чем с Ni^{2+} и Mn^{2+} ; диссоциацией функциональных групп ионита; образованием нерастворимых гидроксидов $Ni(OH)_2$ при $pH \geq 8,5$ и $Mn(OH)_2$ при $pH \geq 10$, которые могут осаждаться также и в порах сорбента.

11. Исходя из значений коэффициентов разделения (D_r), рассчитанных для условия совместного присутствия Ni^{2+} и Mn^{2+} в системе, следует, что наилучшее разделение ионов может быть достигнуто в нейтральной среде: так при pH от 9 до 11 значение D_r изменяется от 6,8 до 6,2, а при pH от 6 до 7 – от 14,2 до 12,4.

12. В результате укрупнённых испытаниях комплексной сорбционной технологии для очистки шахтной воды, характеризующейся повышенными содержаниями ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} , удалось получить воду хозяйственно-питьевого качества, а также элюат, содержащий до 16 г/дм³ никеля, пригодный для вовлечения в производство никеля сернокислого семиводного.

13. Расчетным путем установлено, что полная динамическая емкость (ПДОЕ, ммоль/дм³) ионита Lewatit TP 207 по ионам Ni^{2+} составляет 533, а по ионам Mn^{2+} – 117. Показано, что фильтроцикл сорбционных фильтров при наличии двух и более ступеней может длиться вплоть до достижения ПДОЕ смолы по Ni^{2+} без ухудшения качества очищенной воды.

14. Результаты исследований способствовали разработке технологии очистки 4,3 млн. м³/год шахтной воды с попутным извлечением никеля. Ее реализация позволит вовлечь в производство до 4,6 т металла (до 22,3 т в пересчете $Ni_2SO_4 \times 7H_2O$). Инвестиции в проект – 710 млн. руб. (без НДС); себестоимость получения 1 м³ очищенной воды составит 45,86 руб. (без НДС).

Направления дальнейшей разработки темы исследования

1. Оработка циклической регенерации 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 многоциклического процесса «сорбция–десорбция»;

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

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Курдюмов В.Р. Технология комплексной очистки шахтной воды с попутным извлечением цветных металлов / В.Р. Курдюмов, К.Л. Тимофеев, А.Б. Лебедь, Г.И. Мальцев // Цветные металлы. 2017. № 12. С. 29-33. (0,58 п.л. / 0,30 п.л.; Scopus).

Kurdiumov V.R. Technology of integrated treatment of mine water with accompanying extraction of non-ferrous metals / V.R. Kurdiumov, K.L. Timofeev, A.B. Lebed, G.I. Maltsev // Tsvetnye Metally. 2017. №12. P.29-33. (Scopus).

2. 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. (0,69 п.л. / 0,35 п.л.).

Kurdiumov V.R. Specific features of using reverse osmosis for mine water treatment / V.R. Kurdiumov, K.L. Timofeev, S.A. Krauhin // Water Supply and Sanitary Technique. 2018. № 12. P. 48-56.

3. Timofeev K. Sorption and membrane technologies for mine water purification / K. Timofeev, V. Kurdiumov, G. Maltsev // Materials Science Forum. 2019. Vol. 946. P. 621-627. (0,48 п.л. / 0,25 п.л.; Scopus).

4. Курдюмов В.Р. Сорбция ионов никеля (II) на катионите с хелатными группами иминодиуксусной кислоты / В.Р. Курдюмов, К.Л. Тимофеев, Г.И. Мальцев // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2019. № 11. С. 63-71. (1,05 п.л. / 0,55 п.л.; Scopus, Web of Science).

Kurdiumov V.R. Sorption of nickel (II) ions by chelating resin with iminodiacetate functionality / V.R. Kurdiumov, K.L. Timofeev, G.I. Maltsev // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya. 2019. № 11. P. 63-71. (Scopus, Web of Science).

5. Курдюмов В.Р. Сорбционное извлечение ионов никеля (II) и марганца (II) из водных растворов / В.Р. Курдюмов, К.Л. Тимофеев, Г.И. Мальцев, А.Б. Лебедь // Записки Горного института. 2020. Т. 242. С. 209-217. (1,19 п.л./0,6 п.л.; Scopus, Web of Science).

Kurdiumov V.R. Sorption of nickel (II) and manganese (II) ions from aqueous solutions / V.R. Kurdiumov, K.L. Timofeev, G.I. Maltsev, A.B. Lebed // Journal of Mining Institute. 2020. Vol. 242. P. 209-217. (Scopus, Web of Science).

Патент:

6. Способ комплексной очистки шахтных вод: пат. 2666859 Рос. Федерация: C02F 1/28, C02F 1/42, B01J 45/00, C02F 101/10, C02F 103/10 / А.А. Королёв, А.Т. Крестьянинов, С.А. Краюхин, К.Л. Тимофеев, В.А. Кочин, В.Р. Курдюмов; патентообладатель Акционерное общество «Уралэлектромедь». № 2016147246; заявл. 01.12.2016; опубл. 01.06.2018. Бюл. № 16.

Публикации в других изданиях:

7. Курдюмов В.Р. Комплексная очистка шахтной воды до качества хозяйственно-питьевой / В.Р. Курдюмов, К.Л. Тимофеев, Г.И. Мальцев // Пром-

Инжиниринг: труды III международной научно-технической конференции. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2017. С. 165-169. (0,58 п.л. / 0,30 п.л.).

8. Курдюмов В.Р. Очистка шахтной воды АО «Уралэлектромедь» до качества хозяйственно-питьевой с попутным извлечением ценных компонентов / В.Р. Курдюмов, В.А. Кочин, С.А. Краюхин // Инновационный потенциал молодежи – вклад в развитие АО «Уралэлектромедь». V молодежная научно-практическая конференция. Сборник докладов. Екатеринбург: Уральский рабочий, 2017. С. 285-291. (0,31 п.л. / 0,15 п.л.).

9. Курдюмов В.Р. Очистка шахтной воды до хозяйственно-питьевого качества / В.Р. Курдюмов // Материалы международного конкурса научно-исследовательских работ молодых ученых и студентов «Eurasia-Green» в рамках IX Евразийского экономического форума молодежи. Екатеринбург: УрГЭУ, 2018. С. 122-127. (0,22 п.л. / 0,20 п.л.).

10. Курдюмов В.Р. Исследования сорбции никеля на ионообменной смоле Lewatit Monoplus TP 207 / В.Р. Курдюмов, Г.И. Мальцев, К.Л. Тимофеев // Металлургия цветных металлов: материалы IV международной научно-технической конференции. Екатеринбург: УрФУ, 2018. С. 131-135. (0,35 п.л. / 0,20 п.л.).

11. Тимофеев К.Л. Сорбционная и мембранная технологии для очистки шахтной воды / К.Л. Тимофеев, В.Р. Курдюмов, Г.И. Мальцев // Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование: материалы международной научно-практической конференции. Санкт-Петербург: СПбГТИ (ТУ), 2018. С. 166-169. (0,32 п.л. / 0,20 п.л.).

12. Курдюмов В.Р. Сорбция никеля на слабокислотном катионите Lewatit Monoplus TP 207 / В.Р. Курдюмов, К.Л. Тимофеев, Г.И. Мальцев // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXIV международной научно-технической конференции. Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2019. С. 227-232. (0,33 п.л. / 0,20 п.л.).

13. Курдюмов В.Р. Очистка дренажных вод от марганца, железа, свинца и цинка / В.Р. Курдюмов, А.А. Гребнева, И.Л. Субботина, К.Л. Тимофеев // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXIV международной научно-технической конференции. Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2019. С. 237-242. (0,30 п.л. / 0,15 п.л.).

14. Курдюмов В.Р. Сорбционная и мембранная технологии очистки шахтной воды / В.Р. Курдюмов, К.Л. Тимофеев, Г.И. Мальцев // Труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований»: «Техноген-2019». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 500-505. (0,58 п.л. / 0,30 п.л.).

15. Курдюмов В.Р. Сорбция никеля из никель-марганцевых растворов / В.Р. Курдюмов, К.Л. Тимофеев, Г.И. Мальцев, А.Б. Лебедь // Материалы международной научно-практической конференции «Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья». Екатеринбург: Уралмеханобр, 2019. С. 450-454. (0,47 п.л. / 0,25 п.л.).