

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

Акционерное общество «Уралэлектромедь»

На правах рукописи

**ТИМОФЕЕВ Константин Леонидович**

**СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ  
МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ  
ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
доктора технических наук

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

Екатеринбург – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение.....	5
Глава 1. Основные методы извлечения, концентрирования, рафинирования цветных и редких металлов из промпродуктов и отходов предприятий.....	18
1.1. Краткая характеристика обогатительно-металлургических, пирометаллургических, электрохимических, дистилляционных методов.....	18
1.2. Гидрометаллургические методы.....	25
1.2.1. Осаждение металлов из растворов.....	25
1.2.2. Экстракция и ионная флотация .....	27
1.2.3. Сорбционное извлечение металлов.....	31
1.3. Выводы.....	36
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	42
Глава 3. Выделение металлов из растворов органическими сорбентами.....	54
3.1. Извлечение из монокомпонентных растворов.....	54
3.1.1. Сорбция никеля на Lewatit TP207.....	54
3.1.2. Извлечение марганца на Lewatit TP207.....	64
3.1.3. Выделение цинка на Purolite S955, Lewatit TP260 и TP272.....	72
3.2. Извлечение из поликомпонентных растворов.....	76
3.2.1. Сорбция никеля и марганца на Lewatit TP207.....	76
3.2.2. Отделение цинка от кальция и магния на Lewatit TP207.....	82
3.2.3. Сорбция Ni, Zn, Cu, Fe на Purolite S955, Lewatit TP207, TP272 в статике.....	94
3.2.4. Сорбция Zn, Cu, Fe на Purolite S940, Lewatit TP207 в динамике.....	98
3.2.5. Сорбция In, Zn, Fe на Purolite S955, Lewatit TP260 и TP272.....	100
3.2.6. Кинетика сорбции индия, цинка, железа.....	107
3.3. Выводы.....	121

Глава 4. Выделение металлов из растворов минеральными сорбентами.....	126
4.1. Адсорбция ионов металлов на поверхности нанодисперсных алюмосиликатов.....	126
4.2. Кинетика сорбции ионов металлов.....	134
4.3. Термодинамические параметры адсорбции ионов металлов.....	137
4.4. Извлечение индия.....	145
4.4.1. Сорбция индия в статических условиях.....	145
4.5. Выводы.....	163
Глава 5. ИК-спектры и электронная микроскопия сорбентов.....	168
5.1. Ионообменные хелатные смолы .....	168
5.2. Минеральные реагенты.....	179
5.3. Выводы.....	182
Глава 6. Выделение металлов из растворов экстракцией.....	184
6.1. Влияние технологических параметров на эффективность очистки растворов от примесей.....	184
6.2. Получение никелевого купороса комбинированной осадительно-экстракционной технологией.....	191
6.3. Выводы.....	195
Глава 7. Технологические схемы извлечения металлов из промпродуктов и отходов.....	197
7.1. Извлечение индия из технологических растворов.....	198
7.1.1. Сорбция в статических условиях.....	198
7.1.2. Сорбция в динамических условиях.....	201
7.2. Сорбционная очистка рудничных вод.....	204
7.2.1 Очистка от марганца и железа на реагенте КФГМ-7.....	204
7.2.2. Укрупненные испытания по очистке от меди и цинка.....	208
7.2.3. Определение экономической эффективности.....	221
7.2.4. Математическая интерпретация извлечения цинка сорбцией.....	223

7.3. Извлечение и концентрирование никеля из шахтных вод.....	236
7.4. Мембранная технология очистки шахтных вод.....	246
7.5. Сорбция индия на «Метозоль».....	252
7.5.1. Технологические расчеты, выбор и характеристика основного производственного оборудования.....	263
7.5.2. Математическое моделирование процесса извлечения индия.....	270
7.6. Выводы.....	282
Заключение.....	287
Список литературы.....	291
Приложение 1.....	342
Приложение 2.....	343
Приложение 3.....	344
Приложение 4.....	345
Приложение 5.....	346
Приложение 6.....	347
Приложение 7.....	348
Приложение 8.....	349
Приложение 9.....	350
Приложение 10.....	351
Приложение 11.....	352
Приложение 12.....	353
Приложение 13.....	354
Приложение 14.....	355
Приложение 15.....	356
Приложение 16.....	360
Приложение 17.....	362
Приложение 18.....	363
Приложение 19.....	365
Приложение 20.....	368
Приложение 21.....	371
Приложение 22.....	375

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность проблемы исследования**

В условиях дефицита кондиционного минерального сырья, обогащаемого до концентратов для цветной металлургии, требуется внедрение прогрессивных, комплексных технологий на всех стадиях его переработки, включая доизвлечение цветных и редких металлов из состава промежуточных продуктов и производственных отходов. Комплексная переработка металлургического сырья заключается в получении товарных продуктов с извлечением всех содержащихся в нем ценных компонентов, производство которых технически возможно и экономически целесообразно.

Создание новых безопасных для окружающей среды производств способствует экологическому оздоровлению промышленных территорий: утилизация образующихся отходов, очистка и использование промышленных стоков, санация загрязненных водоемов и земель, снижение газопылевых выбросов в атмосферу и другие. Полученные при рекуперации из промежуточных продуктов дополнительные количества цветных и редких металлов компенсируют, отчасти, расходы предприятий, связанные с утилизацией не перерабатываемых отходов производства, содержанием промышленных полигонов, отвалов, рудо- и шламонакопителей.

При разработке рудных месторождений окружающая среда загрязняется, в основном, различными формами тяжелых металлов, содержащихся в поверхностных, подотвальных и шахтных водах. Для уменьшения загрязнения гидросферы предусмотрено вторичное использование очищенной воды в замкнутых ресурсосберегающих, безотходных процессах в промышленности, а также снижение водопотребления в производстве. Выделенные при очистке воды металлы и их соединения утилизируют в составе шихты пиromеталлургических переделов.

Основными сырьевыми источниками индия являются отходы и промежуточные продукты производства цинка, и в меньшей степени, свинца и олова, содержащие 0,001–0,1 % металла. Предложена технология извлечения из технологических растворов цинкового производства индия ( $In = 12–100 \text{ мг/дм}^3$ ) до остаточной концентрации  $In < 1 \text{ мг/дм}^3$  на модифицированном экстрагентом Д2ЭГФК монтмориллоните «Метозоль» с выделением In-концентрата, откуда черновой металл извлекают цементацией на цинке или алюминии с последующим рафинированием.

Для переработки низко концентрированных по ценным компонентам технологических растворов и сточных вод необходимо дальнейшее совершенствование теории и практики наукоемких технологий, изыскание новых подходов к оптимизации существующих или созданию новых эффективных способов извлечения цветных и редких металлов, повышающих рентабельность производства и снижающих нагрузку на окружающую среду.

Перспективными для комплексной переработки рудного и техногенного сырья сложного состава представляются, в основном, менее экологически вредные гидрометаллургические методы, в частности, сорбция на синтетических ионитах и природных модифицированных алюмосиликатах, что определяет степень разработанности темы выполненных исследований.

### **Степень разработанности проблемы исследования**

При выщелачивании металлургических пылей, возгонов, кеков и шлаков в зависимости от условий проведения процесса образуются растворы, содержащие цинк, медь, никель железо, индий с концентрацией от 0,01 % и выше, обогащенные элементами-примесями, затрудняющими извлечение целевых металлов. Существующие схемы переработки, как правило, сложные и многостадийные, поскольку для извлекаемых металлов отсутствуют специфические химические реакции, позволяющие отделять их от нежелательных элементов-примесей, а применяемые методы избирательного

осаждения и растворения, цементации, экстракции и сорбции также не вполне избирательные. Большое внимание в трудах отечественных ученых (Травкин В.Ф., Набойченко С.С., Козлов П.А., Казанбаев Л.А., Паньшин А.М., Мальцев Г.И. и др.) и зарубежных исследователей (Tomonaga H., Jiang J., Kondo T., Mottern M.L., Ghimbeu C.M. и др.) посвящено вопросу увеличения количества и качества получаемых цветных и редких металлов при одновременном снижении себестоимости производства. Однако оптимизация существующих и разработка новых технологий получения дополнительного количества цветных и редких металлов из технологических продуктов и отходов производства требует дополнительного изучения условий селективного выделения Zn, Cu, Ni, In из сложных по химическому и фазовому составам поликомпонентных жидких и твердых продуктов. В дополнение к ранее выполненным работам по переработке полиметаллических материалов проведено всестороннее экспериментальное исследование и обобщающий анализ основных физико-химических закономерностей процессов селективного извлечения и концентрирования ценных компонентов, воплощенных в разработанных и испытанных технологических схемах получения товарных продуктов, концентратов, очищенных от примесей и загрязнений производственных растворов и сточных вод.

### **Цель работы**

Научное обоснование, исследование и разработка принципиальных подходов и технологий селективного извлечения и концентрирования цветных и редких металлов из промышленных растворов гидрометаллургического передела, шахтных, карьерных и подотвальных сточных вод с использованием процессов сорбции и экстракции с помощью ионообменных хелатных органических ионитов, высокодисперсных модифицированных природных алюмосиликатов и избирательных экстрагентов.

## Задачи исследования

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

– обобщение и систематизация результатов исследований по осадительному, сорбционному и экстракционному извлечению ионов металлов из водных сред, включая промышленные растворы, шахтные, карьерные, подотвальные сточные воды;

– выявление ранее не установленных закономерностей сорбции, адсорбции и экстракции ионов Zn, Cu, Ni, Fe, In в фазе ионообменных органических смол и на поверхности минеральных сорбентов – высокодисперсных модифицированных монтмориллонитов, в зависимости от природы и концентрации металла и электролитов; величины pH, температуры и состава растворов;

– разработка и практическое применение способов по улучшению свойств вторичного сырья для получения цветных и редких металлов; технологий по подготовке рудного и иного сырья, необходимого для получения металлов и сплавов, а также других сопутствующих товарных продуктов;

– изучение кинетики процессов сорбции ионов цинка, меди, никеля, железа, индия; определение констант скорости реакции обмена и энергий активации при сорбции;

– выполнение термодинамических расчетов по определению энергии Гиббса и работы адсорбции; энтальпии и энтропии для процессов сорбции, адсорбции и экстракции цветных и редких металлов;

– создание адекватных математических моделей для использования в системах по эффективному управлению и автоматизации разработанных процессов и технологий по комплексной переработке исследованных видов различного сырья и производственных отходов;

– исследование условий функционирования процессов, технологий и агрегатов по переработке некондиционного сырья и сточных вод, как источников

загрязнения и других факторов антропогенного воздействия на экосистемы Уральского региона; оптимизация удельных расходов реагентов и топливно-энергетических ресурсов для уменьшения влияния техногенной нагрузки на окружающую среду;

– технико-экономическая оценка разработанных технологий извлечения и концентрирования цинка, меди, никеля, индия из состава промышленных растворов и сточных вод горно-металлургических предприятий.

### Научная новизна

1. Установлены основные физико-химические закономерности адсорбции и сорбции ионов цветных и редких металлов на органических ионообменных смолах и на поверхности минеральных сорбентов – высокодисперсных модифицированных монтмориллонитов (ММ) и цеолитов:

а) выявлены ряды селективности сорбентов к сорбтивам:  $\text{In}^{3+}$  (Lewatit TP260 > Purolite S955 > Lewatit TP272);  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (Purolite S955 > Lewatit TP260 > Lewatit TP272);  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  («Экозоль» > ММ- $\text{Na}^+$  > ММ- $\text{Ca}^{2+}$ );  $\text{Zn}^{2+}$  (Lewatit TP207- $\text{Na}^+$ ) > (Purolite S930 Plus; Purolite S984; TP207- $\text{H}^+$ ) > АНКБ-35 >> (КУ-23; Amberlite IR-120; ВП-1П; СХО-12МР; КФГМ-7);

б) адсорбция исследованных простых гидратированных катионов на органических и минеральных сорбентах соответствует, преимущественно, моделям Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха; для  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  выявлена ступенчатая адсорбция на Lewatit TP207, подобная модели Дубинина-Радускевича, что обусловлено наличием в смоле функциональных центров различной природы и адсорбционной активности;

в) лимитирующей стадией при сорбции катионов ( $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) на слабокислотных смолах (Purolite S955, Lewatit TP260, Lewatit TP272) и минеральном сорбенте «Метозоль» является внутренняя диффузия; кинетические уравнения моделей псевдопервого ( $k_1 = (0,04-3,24) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ;  $R_1^2 = 0,91-0,99$ ) и псевдвторого ( $k_2 = (0,11-17,0) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ;  $R_2^2 = 0,97-0,99$ ) порядка

также удовлетворительно описывают данные по сорбции  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  с органическими смолами (Purolite S955, Lewatit TP260, Lewatit TP272) и минеральным реагенте «Метозоль»;

г) величины энергии активации ( $\Delta E = 6\text{--}35$  кДж/моль) на органических смолах, соответствуют диффузионным процессам, определяющим скорость сорбции; для «Метозоль» и железа(III)  $\Delta E = 47\text{--}70$  кДж/моль, что предполагает наличие химического взаимодействия между функциональными центрами и сорбатом, влияющего на скорость процесса.

2. Рассчитаны по опытным данным термодинамические параметры процесса взаимодействия  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  с ионообменными смолами (Purolite S955, Lewatit: TP260, TP272, TP207), а также минеральными природными и модифицированными монтмориллонитами, реагентами «Метозоль» и «Экозоль»:

– при сорбции  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  положительные значения изменения энтальпии  $\Delta H$ , кДж/моль ( $\leq 50$  для синтезированных смол;  $\leq 40$  для «Метозоль») характерны для эндотермического процесса; для  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и монтмориллонитов  $-\Delta H \leq 16$ , что указывает на экзотермический эффект;

– положительные значения изменения энтропии  $\Delta S$ , Дж/моль·К (40–190 для ионообменных смол; 90–200 для алюмосиликатов) обусловлены процессами разрыхления сольватных оболочек и дегидратации взаимодействующих полярных групп сорбентов и сорбируемых катионов;

– абсолютные величины изменения энергии Гиббса для синтезированных смол ( $-\Delta G = 10\text{--}40$  кДж/моль).

3. Получены новые данные ИК-спектроскопии для систем:  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  – «Purolite S955», характеризующие ионообменный механизм взаимодействия сорбтивов с функциональными группами сорбентов при активации дополнительных характеристических полос ( $-\text{P}-\text{H}-$ ,  $=\text{C}=\text{O}$ ). Для систем  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  – «Метозоль» при образования хелатных комплексов дополнительно появляются полосы, соответствующие группам ( $-\text{C}-\text{O}-\text{Me}$ ), ( $-\text{P}-\text{O}-\text{Me}$ ).

4. Определены параметры иммобилизации модифицированного алюмосиликата («Метозоль») неионогенным флокулянтном («Праестол-2500») на инертном носителе (кварцевый песок) при массном соотношении 1:0,004:75 и фиксированной порозности слоя ( $\epsilon = 0,4$ ) для осуществления селективной сорбции ионов индия.

5. Для анализа и прогнозирования процессов извлечения сорбтивов из растворов и сорбатов из органических смол разработано адекватное математическое описание в форме квадратичных полиномиальных зависимостей определяющих характеристик процессов сорбции/десорбции ( $Y_{z,p,\dots,q}$ ) от основных физико-химических параметров систем ( $X_{i,j,\dots,k}$ ) в диапазоне исследованных значений с проверкой адекватности по критерию коэффициента детерминации ( $R^2$ ) и дополнительным экспериментам, с ранее не использованными значениями аргументов.

### **Теоретическая и практическая значимость результатов исследования**

1. Выявлены основные физико–химические закономерности сорбции и адсорбции  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  в фазе органических ионообменных смол, твердых экстрагентов и на поверхности минеральных модифицированных монтмориллонитов из различных по составу промышленных растворов.

2. Обоснованы способы получения дополнительных количеств цветных и редких металлов, и других сопутствующих материалов в различных агрегатах при переработке промышленных растворов на основе выявленных закономерностей.

3. Исследованы условия функционирования технологий по переработке технологических растворов, шахтных, подотвальных и иных сточных вод, как источников загрязнения и других факторов антропогенного воздействия на экосистемы Уральского региона; оптимизированы удельные расходы реагентов и топливно-энергетических ресурсов для уменьшения влияния техногенной нагрузки на окружающую среду.

4. Разработаны и опробованы в режиме реальной эксплуатации новые технологии для последующего получения цветных и редких металлов, попутно образующейся дополнительной товарной продукцией.

5. Созданы, оптимизированы и предложены к внедрению оригинальные технологии по комплексной переработке технологических растворов, шахтных, подотвальных и сточных вод горно-металлургических предприятий, позволяющие:

– очищать шахтные, карьерные и иные сточные воды от элементов-примесей до нормативов рыбохозяйственных водоемов с утилизацией в производственном цикле выделенных цветных металлов;

– селективно извлекать и концентрировать индий из рафинатов цинкового производства с получением первичного In-концентрата для последующего производства марочного индия;

– расширить сырьевую базу для получения цветных и редких металлов.

6. Установлены регрессионные зависимости определяющих показателей систем ( $Y_{z,p,\dots,q}$ ) от величины основных физико-химических параметров ( $X_{i,j,\dots,k}$ ) операций выделения заданных компонентов из различных по составу промышленных растворов горно-металлургических предприятий, которые могут быть использованы для анализа и оптимизации технологий.

7. Результаты выполненных исследований использованы в проектных решениях по модернизации технологии производства и при разработке технологических регламентов получения никеля, меди, цинка, индия на предприятиях ОАО «УГМК», обеспечивая решение важной народно-хозяйственной задачи – расширение сырьевой базы цветной металлургии, с ожидаемым экономическим эффектом свыше 60 млн. руб/год и эколого-экономическим эффектом от предотвращения загрязнения окружающей среды, в частности водоемов, несколько сотен ( $\sim n \cdot 100$ ) млн. руб/год.

8. Полученные теоретические и экспериментальные результаты работы могут быть использованы в учебном процессе НЧОУ ВО «Технический университет УГМК» и иных учебных заведений при подготовке технических

специалистов, при написании учебников и учебных пособий, в справочных изданиях по металлургии цветных и редких металлов.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Методология выполненного исследования основана на законе действующих масс, сорбционных моделях Ленгмюра, Фрейндлиха, внешней и внутренней диффузии и кинетических моделях псевдо- первого и второго порядка; термодинамических характеристиках систем в равновесных условиях и их устойчивости в теории активированного комплекса (ТАК).

Работы произведены в лабораторном, укрупненном и полупромышленном масштабах с применением методов математического планирования и физического моделирования экспериментов, компьютерных программ обработки экспериментальных данных, включая системное моделирование исследований от лабораторного до полупромышленного формата. Разработаны и функционируют оригинальные лабораторные и укрупненные установки для изучения сорбционных, адсорбционных и иных гидро- и пирометаллургических процессов.

Использованы аттестованные современные физико–химические методы исследования: сканирующая электронная микроскопия (микроскопы «SUPRA 50 VP», «TESCAN VEGA3» с приставками для микроанализа «Oxford Inca»), атомно-абсорбционный анализ («AA-7000», Shimadzu), ИК-спектрометрия («Nicolet 6700», «ALPHAII, Bruker»), спектрометр «SPECTROBLUE ICP-OES».

### **Положения, выносимые на защиту**

– основные физико-химические закономерности процессов селективной сорбции цветных и редких металлов из модельных и промышленных растворов различного элементного состава и кислотности на ионообменных органических

смолах, твердых экстрагентах и модифицированных природных алюмосиликатах в статическом и динамическом режимах;

– анализ новых сведений о возможных механизмах и стадиях физико-химического взаимодействия исследованных сорбентов с потенциальными сорбатами с построением соответствующих кинетических моделей, адекватных полученным опытным данным в выбранной области экспериментирования;

– трактовка ИК-спектров и рассчитанных термодинамических параметров процессов адсорбции и сорбции цветных и редких металлов из различных по составу растворов для идентификации механизма взаимодействия сорбтивов с функциональными группами сорбентов;

– укрупненные испытания ионообменных смол и неорганических сорбентов для оптимизации селективного извлечения целевых элементов из различных по составу промышленных растворов в динамическом режиме;

– обоснование применения ионообменных селективных смол для извлечения примесей из шахтных, подотвальных и сточных вод до предельно-допустимых концентраций для водоемов рыбохозяйственного назначения, а также модифицированных минеральных сорбентов для количественного извлечения индия из технологических растворов цинкового производства;

– математические зависимости определяющих показателей сорбционных систем от величины основных физико-химических параметров операций селективного выделения заданных компонентов из различных по составу жидких фаз для использования при анализе и оптимизации получения товарной продукции;

– модифицированные и вновь разработанные технологические схемы по комплексной переработке промежуточных продуктов, шахтных, подотвальных и сточных вод предприятий с получением дополнительных количеств цветных и редких металлов.

## **Степень достоверности полученных результатов**

Научные исследования, выводы и рекомендации подтверждаются сходимостью результатов экспериментальных исследований и теоретических расчетов, воспроизводимостью результатов анализов в допустимых интервалах расхождения (не более 5 %), выполненных различными сертифицированными физическими и физико–химическими методами. Результаты, полученные при исследовании модельных систем, подтверждены в ходе укрупненных и полупромышленных испытаний на предприятиях ОАО «УГМК».

## **Апробация работы**

Положения и результаты работы доложены и обсуждены на симпозиумах: Международный конгресс «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Екатеринбург, 2014); Научно-практическая конференция с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2015); XXII Международная научно-техническая конференция «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2017); III Международная научно-техническая конференция «Пром-Инжиниринг» (Санкт-Петербург, 2017); III Конгресс «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» Техноген-2017 (Екатеринбург, 2017); XXIII Международная научно-техническая конференция «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», проводимая в рамках XVI Уральской горнопромышленной декады (Екатеринбург, 2018); Международная научно-практическая конференция «Материаловедение и металлургические технологии» (Челябинск, 2018); III Российская конференция с международным участием «Интенсификация гидromеталлургических процессов переработки природного и техногенного

сырья. Технологии и оборудование» (Санкт-Петербург, 2018); XXIV международная научно-техническая конференция «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2019); IV Конгресс с международным участием и научно-техническая конференция молодых ученых по переработке и утилизации техногенных образований «ТЕХНОГЕН – 2019» (Екатеринбург, 2019); Euro PM 2019 «Metal Matrix Composites and Friction Materials» (Маастрихт, 2019).

Работа прошла апробирование в авторитетных научных организациях: Институт проблем комплексного освоения недр РАН (Москва); ОАО «Гиредмет» (Москва); АО «Гипроникель» (Санкт-Петербург) с получением положительных заключений и рекомендаций к защите.

#### **Личный вклад соискателя**

Научно-теоретическое обоснование основных положений, определение цели и формирование направлений исследования, постановка и непосредственное участие в экспериментах, укрупненно-лабораторных и промышленных испытаниях, анализе и обобщении полученных данных, в подготовке научных публикаций, технико-экономической оценке эффективности предложенных технологий.

#### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 32 работы, включая 19 научных статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 13 статей, опубликованных в журналах, индексируемых в международных базах данных; 4 коллективных монографии; 3 патента Российской Федерации на изобретения.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, шести глав экспериментальной части, выводов, списка литературы из 450 наименований и приложения; объем – 335 страниц, рисунков – 94, таблиц – 167.

*Автор выражает благодарность коллективам Исследовательского центра АО «Уралэлектромедь», кафедры металлургии 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. Основные методы извлечения, концентрирования, рафинирования цветных и редких металлов из промпродуктов и отходов предприятий**

## **1.1. Краткая характеристика обогатительно-металлургических, пирометаллургических, электрохимических, дистилляционных методов**

Сотни миллионов тонн техногенных отходов промышленных регионов, накопленные в течение нескольких десятилетий, являются перспективным источником получения цветных, редких и благородных металлов (МПП) [1–6]. Металлы платиновой группы, в основном, находятся в форме свободных минералов, которые можно выделять методом гравитационного обогащения, получая товарные концентраты. Основные операции гравитационной схемы обогащения – дезинтеграция с последующей классификацией; дополнительная дезинтеграция с использованием скруббера; выделение начального концентрата с применением сепараторов, кондиционирование промпродукта до заданного состояния [7–9]. Разработана комбинированная технология выделения металлов платиновой группы из хвостов обогатительной фабрики, где на заключительном этапе из пульпы методом магнитной сепарацией получают магнитные концентраты, извлечение в которые платины, палладия, рутения и золота составляет от 20 до 40 % [10]. Концентрат с содержанием благородных металлов не менее 4 кг/т перерабатывать в металлургическом цехе, а ниже 4 кг/т – в составе шихты ряда операций пирометаллургического передела [11].

В лежалых пирротиновых концентратах (ЛПК) и железистых кеках благородные металлы представлены в виде вкраплений в составе сульфидных минералов, что значительно осложняет их отделение от пустой породы механическими методами [12–14]. Сырье перерабатывают флотацией, ранее

которой проводят классификацию, размол в шаровых мельницах для перевода вкраплений на поверхность частиц. Возможна переработка ЛПК по технологии автоклавного окислительного выщелачивания, когда потери металлов платиновой группы достигают ~60 % [15]. К перспективным технологиям обработки ЛПК следует отнести комбинированные схемы, включающие автоклавное окислительное выщелачивание концентратов пирротина, а также гидрометаллургический способ сульфатной переработки Cu-Ni фанштейна [16].

Предложена схема гравитационно-флотационной обработки ЛПК, предусматривающая получение гравитационного концентрата на специализированных аппаратах «Knelson» с последующим обогащением на концентрационном столе «Gemeni», когда извлечение тяжелых цветных металлов в хвосты сепарации превышает 99,0 % [17].

Магнетитовые концентраты, сформированные при переработке богатых халькопиритовых руд с содержанием МПГ в отвальных хвостах флотации до 26 г/т, перерабатывают по гравитационной обогатительной технологии [18].

Шлакопылевые отвалы, образованные отвальными шлаками и пылями систем сухой и мокрой газоочисток металлургических печей, обрабатывают грохочением (-10 мм) исходного материала [19]. Просеянная фракция последовательно подвергается гравитационному обогащению, переработке по пирометаллургической или флотационной технологии.

Металлургические пыли обжиговых и плавильных печей, накапливающиеся в системах сухой и мокрой газоочистки, в составе донных отложений прудков-накопителей, хвостов обогащения являются тонкодисперсионными, примерно 85 % материала обладает крупностью < 44 мкм [20]. Для коллектирования извлекаемых металлов применены методы гравитации; сухой сепарации магнитной с использованием электромагнитного барабанного сепаратора); сепарации магнитной мокрой с задействованием трубки Дэвиса; флотоэкстракции; флотации в различных средах. Количественного растворения МПГ не выявлено. Кеки сульфатизации после прокаливания ( $\tau = 8$  час;  $T = 700$  °C) освобождаются от селена и серы с получением товарных концентратов (41,7 % МПГ) [21, 22].

Разработана обобщенная схема технологического коллектирования металлов платиновой группы из сырья, накапливающегося в шлаковых отвалах, которая предусматривает использование адгезионной флотации, концентрирующей плавки флотоконцентрата, переработку штейна сульфатизацией с получением товарного концентрата МПГ и сорбционным извлечением платиновых металлов из раствора сульфатизации [23–25].

Пирометаллургическое рафинирование черновых металлов, осуществляемое при высокой температуре в расплавах, имеет ряд разновидностей [26–31]. При продувке жидкой меди воздухом в отражательных печах примеси, имеющие большее сродство к кислороду, чем Cu, образуют окислы, которые всплывают на поверхность ванны и удаляются. Продутая воздухом медь насыщена кислородом и газовыми пузырьками, которые удаляются при восстановительной обработке меди (дразнении). После дразнения получают плотную красную медь, содержащую не более 0,01 % S и до 0,2 % O<sub>2</sub> [32–36]. Известен способ рафинирования черновой меди от мышьяка и сурьмы окислительной продувкой расплава меди смесью воздуха и флюсующего реагента, например, соды, окиси кальция, известняка или щелочноземельными металлами при 1120–1150 °C [37].

Для снижения содержания в шлаке металлической фазы предложен покровный флюс состава, %: плавиковый шпат 25–0; кремне-фтористый натрий 35–25 кальцинированная сода остальное, с удельным расходом 1–4 % от веса расплава [38]. Достигнутый технический результат заключается в повышении рафинирующей способности флюса при получении меди и сплавов на ее основе в процессе переплавки медьсодержащих отходов [39]. Для удаления никеля до ~0,01 % при огневом рафинировании меди в конце стадии окисления в ванну добавляют оксиды железа, железную руду или окалину (2,5–3 % от веса меди) и снимают образующийся ферритный шлак [40–42].

Металлургический способ выплавки меди и медных сплавов в двух вариантах: 1) расплавление шихты в печи с крышкой и подача к поверхности расплава через две фурмы газообразного окислителя; 2) расплавление шихты в печи с крышкой и подачу к поверхности расплава, по крайней мере, через одну

фурму газообразного окислителя. Предложенный способ позволяет получить содержание металлических примесей, мас. %: Ni, Zn, Fe, Pb  $\leq$  0,00068; Sn  $\leq$  0,0013. Из-за совмещения операций очистки от возгоняемых и невозгоняемых примесей возрастает производительность относительно многостадийных процессов [43]. При огневом рафинировании в условиях равновесия термодинамической системы для достижения металлами высокой элементной чистоты последний подается тонким слоем в специализированную камеру с копильником и подиной, имеющей уклон. Высокая производительность обеспечивается за счет быстрого доступа газов к каждой капле расплава и уменьшении материалоемкости агрегата [44, 45].

При выплавке медных сплавов и меди металлургическим способом осуществляют расплавление исходной шихты в печи, оборудованной крышкой; при постоянном перемешивании расплава на его поверхность подают окислитель газообразный; затем расплав восстанавливают, используя в качестве окислителя газообразный водяной пар, который подают через фурму, что обеспечивает повышение степени очистки расплава от примесей, упрощение и удешевление процесса [46]. Предложен способ рафинирования меди и сплавов на медной основе, включающий индукционную плавку, равномерное введение в процессе плавки рафинирующих флюсов на основе полиметафосфатов щелочных металлов с добавлением оксидов меди, удаление шлака [47–49].

Разделение медно-никелевого файнштейна, содержащего медь, кобальт и железо, на медный и никелевый концентраты включает обработку его расплавом хлорида щелочного металла для растворения в нем сульфида меди [50]. Никель очищают от неметаллических примесей и газов с использованием синтетических шлаков, состоящих из фторидов кальция и натрия [51]. При подготовке ферроникеля к гидрометаллургической переработке серной кислотой для растворения железа проводят селективный окислительный обжиг сплава в кипящем слое для окисления железа с образованием его низшего окисла – вюстита (FeO) [52]. Рафинирование никельсодержащей крицы переплавкой в электропечах, когда сырье загружают в предварительно подготовленную жидкую высокоперегретую ванну. После того, как крица расплавится, достигают перегрева ванны,

после чего сливают первичный шлак; вторичный шлак добавляют в карбидный основной [53].

Возможное оборудование для обработки расплавленным шлаком сплава: отражательная печь; электропечь; конвертор; другие печи [54]. Для рафинирования катодного цинка от свинца (0,010–0,0153 % Pb) в индукционной печи при 500–550 °С используют хлористый аммоний (2–4,5 кг/т) и борнокислый или уксуснокислый натрий (10–15 % от  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) [55–58].

Очистка отходов цинка, содержащих не менее 90 % металлического цинка, включает загрузку сырья в тигель печи, его переплавку при температуре, равной или большей температуры плавления в присутствии ангидрида борной кислоты, образующегося в печи при термическом разложении борной кислоты [59–61].

Очистка вторичных цинковых сплавов и получение цинковых сплавов из вторичного сырья включает обработку сплава рафинирующими присадками, которые при взаимодействии с примесями цинка образуют тугоплавкие фазы, и отделение тугоплавких соединений [62, 63].

При рафинировании цинка от железа алюминием расплав цинка покрывают карналлитом-криолитовым флюсом, затем вводят алюминий и рафинирование ведут при 550–600 °С, что позволяет повысить выход рафинированного цинка до 97 % и облегчить введение алюминия [64].

Рафинированию черного и вторичного свинца, аккумуляторного лома и свинцовых вторичных сплавов от меди включает грубое обезмеживание ликвацией и тонкое обезмеживание при температуре расплава 335–345 °С, осуществляемое введением в расплав серы, образующей с медью химическое соединение, перемешиванием расплава и удалением образующегося химического соединения в виде съема [65–69].

Висмут удаляют из свинца при помощи магния и кальция, которые вводят в форме кусков двух сплавов Mg–Ca, одного с преобладанием Mg, другого с преобладанием Ca [70]. Для тонкого обезмеживания свинца ( $\text{Cu} \leq 0,001$  %) в расплав при 340–370 °С вмешивается 0,2–0,3 % NaOH от массы свинца. Затем отдельными порциями вводят 0,03–0,06 %  $\text{Na}_2\text{S}$  и элементарную серу в количестве

0,05–0,1 % S от массы свинца [71]. Для получения свинца из низкосортных видов сырья используют плавку его в капельном режиме при 400–600 °С в слое предварительно расплавленного шлакообразующего, в качестве которого используют смесь щелочи и фтористого натрия [72–75].

Представляет интерес очистка, в частности олова, методом вакуумной дистилляции [76], который применяется для рафинирования меди [77] и никеля [78] от цинка и свинца, при получении высокой чистоты индия [79], галлия [80], германия [81]. При этом способе рафинируемый металл предохраняется от окисления, а потери олова с удаляемыми примесями невелики. При рафинировании олова от свинца проводят вакуумную дистилляцию сначала при температуре 900–1150 °С до остаточного содержания свинца 0,1–1,0 вес. %, а затем, после отделения полученного свинцово-висмутового возгона, при 1200–1600 °С [82,83]. Недостатком указанных способов является высокая циркуляция полупродуктов и повышенный расход электроэнергии. Очищенное олово с некондиционным содержанием примесей также требует повторных операций дистилляции [84].

В ряде случаев перспективным к внедрению в практику является электрокоагуляционный способ очистки производственных сточных вод с использованием анодов, подвергающихся электрохимическому растворению, когда традиционные способы механической и физико-химической обработки воды оказываются недостаточно эффективными [85,86]. При исследовании избирательного осаждения ионов тяжелых цветных металлов методом электроэкстракции установлено перемещение ионов магния и кальция к катоду с последующим осаждением в форме карбонатов и гидроксидов, что не обеспечивает в должной степени селективность извлечения цветных металлов [87]. Вместе с опреснением природных вод, для извлечения цветных металлов из растворов можно применять электродиализ [88, 89].

Цементация, являясь электрохимическим процессом, применяется для извлечения цветных металлов из растворов [90]. Отходы железа можно применить для извлечения меди из растворов; скорость процесса не определяется наличием кислорода и величиной pH, отмечено при  $\text{pH} > 3$  образующийся  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  затрудняет

цементацию меди. Высушенный осадок содержит ~ 95,5 % Cu [91]. Увеличение температуры раствора до 60 °С способствует возрастанию скорости цементации меди на железной стружке [92, 93]. Степень извлечения меди повысилась на 88 %, а длительность процесса сократилась на 30 % по сравнению с устройством перемешивания пропеллерного типа [94]. При извлечении меди на железном скрапе в барабанном цементаторе для осуществления непрерывного процесса, повышения извлечения меди и чистоты цементного осадка, процесс проводят при плотности загрузки скрапа 0,3–0,5 м<sup>2</sup>/дм<sup>3</sup> раствора в цементаторе [95–99].

Исследовано восстановление меди цинковой пылью в присутствии высокомолекулярных поверхностно активных флокулянтов различного заряда для выяснения механизма контролирующей стадии процесса цементации в области изученных параметров: температуры, времени, концентрации и количества вытесняемого и вытесняющего вещества [100]. Восстановление оборотных сернокислых медно-цинковых электролитов возможно с использованием практически безотходной, экономичной технологии в основе которой вытеснение цинком меди при наличии контакта [101–103].

Цементацию никеля проводят 3-кратным пропусканием раствора соли никеля через порошок восстановленного железа со скоростью 0,5–1,0 см<sup>3</sup>/мин. При этом реакцию подвергают воздействию СВЧ излучения частотой 7,5–10,5 ГГц [104]. При переработке галлийсодержащих щелочных растворов для извлечения металла используют цементацию на жидких сплавах [105]. При цементации металла галламой алюминия с выделением водорода проводят периодическую подпитку галламы гранулированным алюминием [106].

Для извлечения металлического свинца из сульфатизированных свинецсодержащих продуктов проводят одновременное растворение сульфата свинца в воде и цементацию свинца железом при 60–200 °С [107]. При гальванокоагуляции отсутствует электростатическая коагуляция, возникающая при наложении электрического поля [108]. В обрабатываемых растворах образуются соединения железа (II) и (III). Различные физико-химические процессы лежат в основе технологий по извлечению металлов-примесей из растворов, в

частности, цементация тяжелых цветных металлов, адсорбция на оксигидрате железа, соосаждение, комплексообразование, сорбция [109,110].

Углеродный катод и железный анод образуют гальваническую пару для осуществления гальванокоагуляционной очистки сточных вод [111].

Для очистки от ионов цветных металлов сточных вод электрообработку осуществляют постоянным током при напряжении 12 В с плотностью 6–9 А/м<sup>2</sup> на протяжении 10–15 мин [112].

Из сточной воды состава, г/дм<sup>3</sup>: рН 2,3; 0,1 Cu; 0,3 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, медь извлекали гальванопарами: Fe–АУ; Fe–СГН, где АУ – активированный уголь; СГН – углеродминеральный сорбент [113, 114].

При очистке шахтных и подотвальных вод гальванокоагулятор загружают лежалым медистым клинкером Zn-передела, что позволяет получить дополнительные медьсодержащие утилизируемые продукты и повысить эффективность очистки [115].

## **1.2. Гидрометаллургические методы**

### **1.2.1. Осаждение металлов из растворов**

При очистке в промышленные стоки вводят щелочной нейтрализатор при величине рН, находящейся в пределах значений рН 4–12, получают разноименно заряженные золи, которые подвергают взаимной коагуляции, осветленную водную фазу отделяют декантацией, а осадок многократно подвергают контакту со следующими порциями исходного раствора с последующей декантацией осветленной водной фазы, сокращается расход реагентов, повышается степень извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод. Возможно дополнительное введение в раствор бентонитовой глины не более 5 г/дм<sup>3</sup> [116–125].

Реагентный метод основан на связывании катионов металлов в малорастворимые соединения. В качестве осадителей используют карбонаты (сода,

поташ), сульфид (бисульфид) натрия, ортофосфат натрия, металлический магний (рН 1–1,8;  $t = 5–15$  °С;  $\tau = 1–2$  мин; степень осаждения меди 80–82 %) [126].

Сравнение эффективности при очистке сбросных растворов гальванических производств с использованием реагентов по количественным параметрам выявило минимальное присутствие меди при использовании сульфидного метода [127–130]. Он позволяет достичь допустимых концентраций по ионам меди для воды, сбрасываемой в открытые водоемы. Вместе с тем использование сульфида натрия для осаждения ионов меди имеет свои недостатки:

- даже при подщелачивании не удается полностью подавить гидролиз сульфида и предупредить выделение сероводорода;
- длительное время отстаивания сульфида меди из-за образования устойчивых коллоидных систем в равновесии с твердой фазой; осадок аморфный, склонен к пептизации [131–135].

Реагентный метод характеризуется образованием значительного количества жидких и твердых отходов, содержащих цветные металлы в количествах, превышающих предельно допустимые значения, что обуславливает экологическую угрозу со стороны специальных полигонов для гальваношламов [136–138].

В настоящее время для очистки растворов от примесей предлагают использовать химические осадители. Соединения с интеркалированными селективными комплексообразующими группами, способными взаимодействовать с извлекаемыми из растворов ионами металлов-примесей, составляют данный класс реагентов. Образующееся малорастворимой комплексное соединение в виде крупных хлопьев при фильтрации или отстаивании удаляют из раствора [139–141].

Осадителем меди предлагают использовать: Na-соль меркапто-S-триазина, диметилдитиокарбамат натрия, политиокарбамат натрия/калия [142]; полианилин и его производные [143], геополимеры [144]. Однако, ни один из данных реагентов не позволяет достичь допустимых для сброса в открытые водоемы концентраций, в частности, меди [145]. При осаждении меди диметилдитиокарбаматом натрия степень удаления металла максимальная (76–85 % Cu) При рН 4–11 водный раствор меди с диэтилдитиокарбаматом натрия (Na-ДДТК, купраль, карбамат)

окрашивается в желто-коричневый цвет вследствие образования труднорастворимого комплекса меди (соотношение ДДТК:Cu = 2), которая соединяется с молекулами реагента посредством двух атомов серы, образуя внутрикомплексное соединение с четырехчленными циклами.

Органические осадители, используемые при очистке растворов, способны деструктировать, образуя вредные вторичные продукты, обуславливающие вторичное загрязнение водной фазы [146–148].

### **1.2.2. Экстракция и ионная флотация**

Экономическая целесообразность использования экстракции для очистки растворов определяется концентрацией примесей в них, а именно не менее 2 г/дм<sup>3</sup> [149]; при меньшей концентрации ионов металлов экстракцию следует применять в особых случаях [150].

При экстракции меди из водного раствора, включающем контакт экстрагента и раствора, перемешивание смеси, отстаивание и разделение фаз, в качестве экстрагента используют техническую смазку, в своем составе имеющую инертный разбавитель, при следующем составе компонентов, мас. %: 10–12 олеиновая кислота, 4,5–6 триэтаноламин, остальное – машинное масло (инертный разбавитель), экстракцию осуществляют при  $4 < \text{pH} < 10$  и регулировании величины pH в течение двух часов. Нагрев смеси экстрагента и водного раствора до кипения в течение 1–5 мин позволяет осуществлять последующее регулирование заданного значения pH в течение 10–15 мин [151]. Для выделения ионов Cu, Zn, Ni, Al, Fe(III) из кислых растворов применяют кубовые остатки производства синтетических жирных кислот, содержащие карбоновые изокислоты с числом углеродных атомов более двадцати [149]. Для извлечения меди в качестве

смеси органических экстрагентов используют раствор одного или более орто-оксиарилоксимов, содержащий не менее трех алифатических или алициклических углеродных атомов, и одного или более алкилфенолов в несмешиваемом с водой органическом растворителе, содержащем 5–200 г/дм<sup>3</sup> орто-оксиарилоксиима. Отношение в смеси алкилфенола к орто-оксиарилоксиму составляет (0,1–30):1. Алкилфенол содержит один атом хлора или одну цианогруппу. Все это позволяет повысить извлечение меди [152]. Экстракции меди из сернокислых растворов выщелачивания с использованием оксиоксимов и салицилальдоксимов (емкость 2–3,5 г/дм<sup>3</sup>) рентабельна при концентрации  $Cu \geq 1–1,5$  г/дм<sup>3</sup>. Для ливневых, шахтных и рудничных вод с рН 1–3, растворов кучного выщелачивания с содержанием меди 0,1–1 г/дм<sup>3</sup> на фоне 5–30 г/дм<sup>3</sup> Fe (II, III) можно рекомендовать гидразиды, однако реэкстракция меди затруднена и возможна при высокой концентрации кислот, г/дм<sup>3</sup>: 250–300 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 70–80 HCl [153–157].

Экстракция ионов металлов из водных растворов трибутилфосфатом [158–160] включает подготовку исходного раствора и экстрагента, контакт раствора и экстрагента и разделение фаз. При этом экстракцию осуществляют из хлоридных растворов, содержащих растворимые хлоридные комплексы ионов золота, серебра, цинка и железа, с концентрацией 2–3 н. HCl и 240 г/дм<sup>3</sup> NaCl. Экстракцию ведут при стадийной подаче порций экстрагента при соотношении О:В = 1:5 в течение 10 мин на каждой стадии. Экстракцию ионов золота и железа ведут при температуре 60 °С, ионов серебра и цинка – при 20 °С. В итоге улучшается кинетика процесса и степень извлечения экстрагируемого вещества, а также уменьшается расход экстрагента [161,162]. Для получения таллия из сернокислых производственных растворов экстракцией трибутилфосфатом исходные растворы вначале окисляют пергидролем с последующим подкислением серной кислотой, а затем – хлорной известью; реэкстракцию из органической фазы проводят смесью пирофосфата натрия и сульфата аммония [163].

Для извлечения кобальта из никелевых растворов, состава г/дм<sup>3</sup>: 70 Ni; 1,5 Co; рН 3–4, после экстракционной очистки мылами жирных кислот от Fe и Cu, подвергают экстракции пропиленкарбонатом при соотношении фаз 1:1. За три

ступени концентрирования концентрация кобальта составляет 0,04 г/дм<sup>3</sup> [164–172]. Для очистки никелевого электролита от меди и железа его обрабатывают никелевыми солями жирных кислот фракций C<sub>10</sub>–C<sub>16</sub>, малорастворимых в электролите [173–176]. При очистке от железа используют растворы медных солей нафтеновых или жирных кислот в этих же кислотах или керосине [177–179].

Реагент Cyanex 272, синтезированный с использованием фосфоновой кислоты, используют для извлечения меди, никеля, цинка из разбавленных растворов. Степень очистки от элементов (до 99 %) определяется значением pH водной фазы, расходом экстрагента, количеством уксусной кислоты и сульфат-ионов [180–182].

Для ликвидации эмульсионных потерь органической фазы и уменьшения времени разделения фаз экстрагент заключают в гранулы пористого гидрофобного материала, например, полиуретана [183].

Сульфатные цинковые растворы очищают от примесей (галлий, индий, хлор, фтор, сурьма, мышьяк) проводя экстракцию растворами иодидов четвертичных аммониевых оснований на основе третичного амина с общим количеством атомов углерода в радикале 7–9 и трибутилфосфата в керосине [184]. В качестве экстрагента, селективного к цинку, используется диэтилгексилфосфоновая кислота в растворителе Escaid 100 [185] и трибутилфосфат [158].

Из оборотных концентрированных технологических растворов цветные металлы удаляют экстракцией при температуре 328–348 K расплавами карбоновых кислот с большим молекулярным весом (пальмовая, стеариновая), индивидуальными товарными фракциями C<sub>16</sub>–C<sub>20</sub>, C<sub>21</sub>–C<sub>26</sub> и смесями с высшими парафинами. Обеспечивается извлечение металлов на 99,9 %; ёмкость карбоновых кислот по металлу составляет ~5 мас.% [186].

В целом, экстракционные процессы эффективны для извлечения цветных и редких металлов. Однако их использование ограничено и нецелесообразно для разбавленных растворов, в частности сточных вод. Возможно заражение стоков экстрагентами и дополнительные затраты на очистку жидкой фазы от органических веществ.

Очистку сточных вод методом ионной флотации посредством Na-солей синтетических жирных кислот с длиной углеводородного радикала не менее 21 атомов углерода осуществляют извлечением осадка гидроксидов металлов, полученного осаждением карбонатом натрия и известкового молока при pH 6,0–6,5. Суспензия состава, мг/дм<sup>3</sup>: 209,4 Zn; 2,8 Cu; 76,1 Fe, подается в пневматический колонный аппарат для флотационного разделения. Очищенная вода (pH 7,8) содержала, мг/дм<sup>3</sup>: 0,29 Fe; 0,04 Cu; 0,18 Zn. При флотации извлекали, %: 99,6 Fe; 98,5 Cu; 91–99 Zn. Сухой остаток, состава, мас. %: 8,06 Fe; 0,29 Cu; 23,75 Zn, может служить вторичным сырьем для получения цинка [187,188]. Исследована ионная флотация с использованием 4-х рядов новых N,O-содержащих реагентов – 1,2-диацилгидразины (ДАГ), N-оксиэтилгидразиды (ОЭГ), N', N' – диалкилгидразиды (ДАГК) и ацилсульфоилгидразины (АСГ), и условия их применения в качестве собирателей цветных металлов – меди, кобальта, никеля, цинка и хрома [189–194].

Показана перспективность флотоэкстракционного извлечения ионов тяжёлых металлов из растворов с использованием калиевых и натриевых мыл жирных кислот: при оптимальных значениях pH (7–9 для никеля, 5–6 для меди), соотношениях Me:ПАВ = 1:1,5 и приемлемом флотоэкстрагенте (изоамиловый спирт, октан) можно достаточно полно извлечь тяжёлые металлы [195–198].

Различают осадительную флотацию, когда ионы Ni<sup>2+</sup> флотируют при величине pH образования его гидроксида, что позволяет отделить никель от ионов железа [199–204].

Кислые водные растворов очищают от предварительно осажденного сульфида кобальта CoS флотацией [205]; из щелочных растворов извлекают дисперсию гидроксида кобальта Co(OH)<sub>2</sub> [206]. В качестве собирателя рекомендован додециламин. При сравнении ионной флотации кобальта в кислых растворах додецилсульфатом натрия с флотацией предварительно осажденного металла (Pb(OH)<sub>2</sub> додециламином; разделение осадков ZnS и CuS) последний способ более эффективен [207–209].

Недостатком флотации является то, что, несмотря на высокие показатели извлечения металлов, не достигаются требования ПДК для открытых водоемов,

либо глубина извлечения компонентов раствора ниже, чем при сорбции. Не исключено вторичное загрязнение очищенной воды используемыми органическими реагентами; относительно высокая обводненность пены. заставляет создавать дополнительные установки для ее обработки, что удорожает очистку в целом. Методы ионной флотации и экстракции несколько сложнее в аппаратурном оформлении, хотя безусловно применимы для широкого круга задач, что определяется объектом исследования и целевым результатом. Автором данной работы предпринята попытка проанализировать опыт успешного использования и обоснованного применения сорбционной технологии в сравнении с рядом других известных процессов.

### **1.2.3. Сорбционное извлечение металлов**

Возможности подбора и синтеза неорганических сорбентов с заданными свойствами обусловлены тем, что используются неорганические соединения различных классов (оксиды, гидроксиды, сульфиды, фосфаты, алюмосиликаты, гетерополикислоты и их соли, ферроцианиды и др.). Соединения бывают аморфными, кристаллическими, стеклообразными, а также индивидуальными, т. е. включают атомы одного вида [Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), Si(IV), Sb(V), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI) и др.] или смешанными, содержащими два и более разных по природе атома; обладают высокой селективностью, а также химической, термической и радиационной устойчивостью. Сорбция на этих сорбентах определяется как дисперсионными, так и электростатическими силами, а также сопровождается протеканием ионообменных реакций, образованием химических соединений с ионами матрицы и фазовыми превращениями (перестройка структуры, появление новых фаз). Для неорганических сорбентов характерен ситовый эффект, поэтому становятся существенными такие факторы, как

поляризующая способность, размер, заряд и конфигурация сорбируемых ионов, соответствие между зарядом противоионов и суммарным зарядом, приходящимся на полости и каналы, где располагаются подвижные противоионы. Селективность неорганических сорбентов обеспечивает избирательное извлечение ионов переходных металлов из сложных по составу производственных растворов (растворов серебра, золота, рутения, осмия, урана, молибдена, вольфрама), морской воды. Химическая, термическая и радиационная устойчивость неорганических сорбентов позволяет осуществлять сорбцию в среде расплавленных солей, в гидротермальных условиях.

Тяжелые металлы извлекаются активированными углями, цеолитами, глинистыми минералами, твердыми отходами [210–214]. Угли (месторождение Гусиноозерск) после активации водяным паром в режиме кипящего слоя и кислородом воздуха использовали для извлечения железа(III) и меди с выявленной емкостью, мг/г: 17,2 Fe; 12,1 Cu [215]. Ионы  $Ni^{2+}$  адсорбируются на углеродных реагентах (АД–05–2), полученных из длиннопламенных углей [216–218].

Очистку водной фазы от ионов свинца, цинка, меди можно осуществить адсорбцией, фильтруя исходные растворы через слои реагентов, среди которых: уголь активированный березовый (БАУ); магнитная фракция (МФ) (0,05–0,3 мм), выделенная мокрой магнитной сепарацией золошлаковой смеси из отходов сжигания углей, при объемном соотношении БАУ:МФ = 2:1 [219].

Могут быть использованы отходы зол ТЭЦ [220] или сорбент на основе железомарганцевых конкреций [221].

Цеолиты, в частности ирлит–1, представляет собой смесь глинистых (каолинит, глауконит и т.д.) и неглинистых (кварц, полевые шпаты и т.д.) минералов; обеспечивает высокое (до 99,9 %) извлечение ионов цинка, хрома и меди, однако их остаточное содержание в растворе превышает ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения [222–225].

Монтмориллонит – глинистый минерал, относящийся к подклассу слоистых силикатов, основной компонент бентонита обладает высокой сорбционной способностью к ионам свинца, меди и железа. Остаточное содержание металлов в

очищенной воде в статическом режиме (продолжительность контакта – 1,5 час, соотношение сорбат/сорбент =  $(0,5–2,5) \cdot 10^{-4}$  составило более 0,1 мг/дм<sup>3</sup> [226–237]. Для удаления цинка из раствора (133,3 мг/дм<sup>3</sup> Zn) на бентоните последовательно проводят операции: нейтрализуют исходный раствор до pH 4–12; вводят адсорбент (5 г/дм<sup>3</sup>); после отстаивания суспензии декантируют осветленный раствор; осадок приводят в контакт со свежими порциями раствора при Ж:Т  $\approx 2$ , повторяя вышеперечисленные операции. Степень удаления цинка из водной фазы свыше 98 % [238]. Бентонит, модифицированный полиакриловой кислотой, лучше извлекает ионы меди(II), по сравнению с природным минералом [239,240]. Емкость материала возрастает до 16,9 мг/г по мере увеличения концентрации меди 0,5 г/дм<sup>3</sup> ( $V = 10 \text{ см}^3$ ,  $m_c = 0,1 \text{ г}$ ); извлечение меди составляет 99,2 %. Бентонитовая глина, модифицированная древесным опилом, позволяет извлекать тяжелые металлы и нефтепродукты [241]. Для удаления тяжелых металлов используют гидролизованые алюмосиликатные сорбенты [242–246]; клиноптилолит [247–251]; песок после электронно–лучевой обработки [252–256], неорганические силикаты состава  $\text{Me}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Me}_3\text{SiO}_5$  (где Me – Mg, Ca, Sr, Ba) [257–261], опал–кристобалитовые породы [262–266]. Помимо глинистых алюмосиликатных материалов используют другие природные сорбенты, например, железомарганцевая конкреция [267–269] или океаническая корка (КМК) [270–272] для извлечения ионов железа и цветных металлов; карбонатит (с содержанием карбоната кальция не менее 75 мас.%) и активный кремнезем, взятых в соотношении (0,8–1,0):1, когда удаляемые тяжелые металлы осаждаются преимущественно в виде основных гидросиликатов, устойчивых в гипергенных условиях, что исключает вторичное загрязнение за счет растворения осадка при изменении pH воды [273]; брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , карбонаты кальция и магния, используемые в качестве фильтрующей загрузки [274]; гранулированный торф с обменной емкостью до 22 г–экв/м<sup>3</sup>, извлечением ионов цветных металлов на 92–99 %, катионов жесткости на 50–80 % [275–279].

Тяжелые металлы удаляют из растворов с помощью красного шлама, гальваношлама, зол, шлаков; содержание примесей в очищаемых сточных водах

после их смешения с золопульпой снизилось, %: 30–50 медь; 80–90 никель; 74–80 нефтепродукты; 60–70 взвешенные вещества; смешанный сток осветляется в 3–4 раза быстрее, чем контрольный [280–285].

Известны методы извлечения тяжелых металлов с использованием биологических сорбентов – активный ил и биопленки очистных сооружений, донные осадки прудков. На станциях аэрации применяют активный ил для извлечения металлов-примесей, степень удаления которых, %: 32–100 Zn, Cd, Pb, Hg; 87–98 Fe; 25–74 Ni; 69–98 Cu, Al; 63–99 Cr; 25–31 Mn [286–290]. Сорбцию цветных металлов проводят полисахаридом хитозана – диацетилированным хитином, содержащим большое количество свободных аминогрупп, связывающих ионы водорода и приобретающих избыточный положительный заряд [291–293]. Для биоаккумуляции ионов различных цветных металлов применяют смесь бактериальных микроорганизмов, содержащих штаммы *Rhodococcus ruber* (ИЭГМ АС 347; ИЭГМ АС 338; ИЭГМ АС 222; ИЭГМ АС 221; ИЭГМ АС 220; ИЭГМ АС 219) [294–296].

Неорганические и биосорбенты имеют невысокую обменную емкость и низкую селективность, что ограничивает сферу их применения [297–301]. Для глубокой доочистки водных растворов используют, в основном, синтетические ионообменные смолы. Для умягчения (удаление ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) и обессоливания воды используют катионитовые (КУ–2, КУ–2х8, КУ–23, Amberlite IR–120) [302–306] и анионитовые (АВ–17–8, АН–31, АН–251) фильтры [307–310]. При удалении тяжелых металлов по схеме натрий–катионирования сточную воду подвергали предварительной очистке (электрокоагуляция и фильтрация через слой кварцевого песка), а затем доочистке на сильнокислотном сульфокатионите КУ–2 и карбоксильном катионите КБ–4П [311–314]. Катиониты различной степени основности применяют для сорбции ионов цветных металлов [315–318]. Показана принципиальная возможность сорбционной очистки карьерных растворов с использованием органических ионообменников КУ–2х8, Lewatite и КБ–4 в  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$ –формах. Катиониты Lewatite и КУ–2 не избирательно извлекают ионы цинка и меди свыше 97 % при  $\text{pH} > 3,4$  [319–321]; слабокислотный КБ–4 избирательно

сорбирует цинк и медь при pH 3,1–4,4; по мере снижения кислотности раствора заметно извлекаются магний и кальций [322–324].

При извлечении Ni(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II), на сильнокислотном сульфокатионите Amberlite IR 120 выявлена селективность по отношению к ионам никеля и цинка из сложных по составу растворов [325–327]. Сульфокатиониты, полученные путем химической модификации нефти и нефтяных остатков эпоксидной смолой ЭД–20, отличаются высокой обменной емкостью по ионам Cu(II), Zn(II), Cr(III), а по кинетическим характеристикам соответствуют иониту КУ–2х8 [328–330]. Основным недостатком сульфокатионитов обусловлен низкой селективностью по отношению к ионам жесткости. При очистке шахтных вод обменная емкость смол КУ–2×8 и КБ–2×7П практически полностью расходуется на ионы Ca(II) и Mg(II) в то время, как иминодиуксусные иониты АНКБ–35 и S–930, селективно извлекают медь и никель [331–333].

Для извлечения ионов цветных металлов используют комплексообразующие аниониты и амфолиты, например АНКБ с аминогруппами, для которых установлена высокая селективность и емкость по меди [334–338]. При регенерации смолы раствором 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрация металла в элюате достигает 60 г/дм<sup>3</sup>. Показана высокая эффективность использования для сорбции меди и никеля зарубежных аналогов ионитов марки АНКБ – Wofatit MC–50, Lewatit TP 207 и Purolite S 930 [339–344]. Выявлена высокая избирательность анионитов с биспиколиламинными группами Dowex (M–4195, 50X2, 50X4) к ионам меди [345–350]. Иониты на основе глицидиловых производных ароматических соединений и винилпиридина обладают высокой сорбционной емкостью по ионам цветных металлов, мг/г: 94,8 Cu; 60,7 Ni [351–353]. Акриловые слабоосновные аниониты Purolite A 847 и Duolite A 7 использовали для извлечения меди и ртути из поверхностных стоков: содержание меди снизилось с 10 до 2 мг/дм<sup>3</sup> при пропускании более 30000 удельных объемов до проскока [354–356]. Хлоридные комплексы цинка извлекают аминофосфоновым ионитом Duolite C–467 и АВ–17 (ПОЕ = 0,52 мг–экв/г); гидроксокомплексы цинкат–ионов и германат–ионов сорбируют анионитом D–403 [357–364]. Применение данного типа ионитов в

нейтральных и слабощелочных сульфатных средах не эффективно. Ионит ФЭЛ-80 обладает пространственно-глобулярной структурой (ПГС), содержащей группировки  $\beta$ -резорциловой кислоты; избирательно поглощает цинк (остаточная концентрация  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ ; исходная –  $3,7 \text{ мг/дм}^3$ ) на фоне значительного избытка ионов кальция после известкования [365–367]. Для промышленного использования ПГС-ионитов необходимо увеличить их прочность [368, 369]. Волокнистый комплексит (ПОЛАН-ОГ) на основе привитого сополимера поликапроамида и полиглицидилакрилата, содержащий гидразидные группы, с сорбционной емкостью  $1,5\text{--}1,9 \text{ ммоль/г}$  по  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$  количественно ( $>99 \%$ ) извлекает ионы металлов с исходной концентрацией  $\sim 1 \text{ г/дм}^3$  [370–372]. Поливинилпиридиновый ионит, содержащий функциональные группы дитизона, применяется для концентрирования следов  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  с емкостью, ммоль/г:  $0,65$ ;  $0,59$ ;  $0,51$ , соответственно, и разделения двух- или трехкомпонентной смеси этих металлов [373–375]. Синтезированные аминифенольные сорбенты, содержащие амино- и гидроксильные группы, извлекают цинк, медь, свинец из растворов с концентрацией  $100 \text{ мг/дм}^3$  и pH  $8\text{--}10$  [376–378]. Сорбент на основе резорцина с емкостью по цинку до  $1450 \text{ мг/г}$  обеспечивает степень извлечения, %:  $79\text{--}89 \text{ Pb}$ ;  $>99 \text{ Zn, Cu}$  [379–381].

### 1.3. Выводы

1. Вовлечение в производство полупродуктов, содержащих цветные и редкие металлы, возможно при условии создания эффективной и экономически обоснованной обогатительной технологии, способной обеспечить получение качественного концентрата ценных компонентов, пригодного для дальнейшей переработки в рамках существующих металлургических производств.

2. Обогачительно-металлургические методы, включающие гравитационное и флотационное обогащение, магнитную сепарацию, автоклавное (окислительное) и

бактериальное выщелачивание, рентгенрадиометрическую сепарацию и др., позволяют успешно перерабатывать большие объемы вторичных продуктов – хвосты обогащения Cu-Ni руд; «лежалые» концентраты пирротиновые (ЛПК) и магнетитовые; шлакопылевые отвалы. Интересна многооперационная схема извлечения металлов Pt-группы из промпродуктов и отходов с получением товарного концентрата, включающая: флотацию адгезионная исходного сырья; плавку концентрата; переработку штейна сульфатизацией для выделения богатого концентрата МПГ; выделение платиноидов на сорбенте из раствора сульфатизации с одновременной рекуперацией цветных металлов.

3. Пирометаллургическое рафинирование черновых металлов при высокой температуре в расплавах применяют для очистки меди, свинца, цинка, олова и др. При окислительно-восстановительном рафинировании удаляются летучие и легкоокисляемые элементы, растворенные газы, что позволяет получать товарный металл низших марок с содержанием примесей в рафинируемых металлах, %: медь (0,01 Ni, S; 0,2 O<sub>2</sub>; Ni, Zn, Fe, Pb ≤ 0,0007; Sn ≤ 0,0013); цинк (0,0033–0,005 Pb); свинец (≤ 0,001 Cu; 0,02–0,004 Sb). Рафинирование меди в вакууме предусматривает нагрев до 1400–1450 °С, выдержку при давлении 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. в течение 3–3,5 часов; остаточное содержание примесей ~0,005 %. Для получения более чистого металла необходима дополнительная обработка электролизом. Представленные в п.п. 2–3 методы характеризуют различные способы извлечения и рафинирования металлов, которые не могут быть использованы при переработке бедного сырья и промпродуктов, что обуславливает научный и практический интерес к гидрометаллургическим методам переработки, описанным ниже.

4. Электрохимические методы (коагуляция, диализ, экстракция, цементация) характеризуются компактностью и простотой эксплуатации установок. При извлечении меди из сточных вод с рН 1–2 цементацией на алюминиевой и железной стружке или цинковой пыли остаточная концентрация Cu ~ 0,001 г/дм<sup>3</sup>, цементат содержит >95 % Cu. Никелевый электролит очищают от меди цементацией никелевым порошком. Цементацию никеля проводят пропусканием раствора соли никеля через порошок восстановленного железа. Галлий извлекают из щелочных

галлийсодержащих растворов цементацией жидким сплавом галлия с алюминием. Для извлечения металлического свинца из сульфатизированных свинецсодержащих продуктов проводят одновременное растворение сульфата свинца в воде и цементацию свинца железом при 60–200 °С. Процессы цементации не решают вопросов глубокой очистки сточных вод, а также извлечения электроотрицательных элементов.

5. Гидрометаллургические методы включают осаждение металлов из растворов, экстракцию и ионную флотацию, сорбцию. Различают гидrolитическое осаждение металлов и реагентный метод с использованием химических соединений, например, медь выделяют из растворов, используя карбонаты (сода, поташ), сульфид (бисульфид) натрия, ортофосфат натрия, металлический магний, натриевую соль меркапто-S-триазины, диметилдитиокарбамат натрия, политиокарбамат натрия/калия, полианилин и его производные, геополимеры.

6. Экономическая целесообразность использования экстракции для очистки растворов определяется концентрацией примесей в них, а именно не менее 2 г/дм<sup>3</sup>. Для выделения ионов Cu, Zn, Ni, Al, Fe(III) из кислых растворов применяют кубовые остатки производства синтетических жирных кислот, содержащие карбоновые изоокислоты с числом углеродных атомов более двадцати. Использование экстракционных процессов ограничено и нецелесообразно для разбавленных растворов (сточных вод). Возможно заражение стоков экстрагентами и дополнительные затраты на очистку жидкой фазы от органических веществ.

7. При ионной флотации сточные воды состава, мг/дм<sup>3</sup>: 76,1 Fe; 2,8 Cu; 209,4 Zn, очищают извлечением гидроксидного осадка с использованием натриевых солей синтетических жирных кислот с длиной углеводородного радикала выше C<sub>21</sub>. Очищенная вода (рН 7,8) содержала, мг/дм<sup>3</sup>: 0,29 Fe; 0,04 Cu; 0,18 Zn. При флотации извлекали, %: 99,6 Fe; 98,5 Cu; 91–99 Zn. Сухой остаток, состава, мас. %: 8,06 Fe; 0,29 Cu; 23,75 Zn, может служить вторичным сырьем для получения цинка. Флотационная технология не очищает воду до рыбохозяйственных показателей ПДК; кроме того, возможно вторичное загрязнение очищаемой воды остатками органики.

8. Возможности подбора и синтеза неорганических сорбентов с заданными свойствами обусловлены тем, что используются неорганические соединения различных классов (оксиды, гидроксиды, сульфиды, фосфаты, алюмосиликаты, гетерополикислоты и их соли, ферроцианиды и др.). Тяжелые металлы извлекаются активированными углями, цеолитами, глинистыми минералами, твердыми отходами. Угли (месторождение Гусиноозерск) после активации водяным паром в режиме кипящего слоя и кислородом воздуха использовали для извлечения железа(III) и меди с выявленной емкостью, мг/г: 17,2 Fe; 12,1 Cu.

9. Известны методы извлечения тяжелых металлов с использованием биологических сорбентов – активный ил и биопленки очистных сооружений, донные осадки прудков. Степень удаления ионов металлов активным илом на станциях аэрации составляет, %: 70–98 Al; 42–100 Pb; 32–100 Cd; 25–31 Mn; 63–99 Cr; 68–100 Hg; 69–98 Cu; 25–74 Ni; 87–98 Fe; 44–100 Zn. Неорганические и биосорбенты имеют невысокую обменную емкость и низкую селективность, что ограничивает сферу их применения.

10. Для глубокой доочистки водных растворов используют, в основном, синтетические ионообменные смолы. При умягчении (удаление ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) и обессоливании воды используют катионитовые (КУ–2, КУ–2х8, КУ–23, Amberlite IR–120) и анионитовые (АВ–17–8, АН–31, АН–251) фильтры. При удалении тяжелых металлов по схеме натрий–катионирования сточную воду подвергали предварительной очистке (электрокоагуляция и фильтрация через слой кварцевого песка), а затем доочистке на сильнокислотном сульфокатионите КУ–2 и карбоксильном катионите КБ–4П. Катиониты различной степени основности применяют для сорбции ионов цветных металлов: Lewatite и КУ–2 не избирательно извлекают ионы цинка и меди свыше 97 % при  $\text{pH} > 3,4$ ; слабокислотный КБ–4 избирательно сорбирует цинк и медь при  $\text{pH} 3,1–4,4$ ; по мере повышения  $\text{pH}$  раствора заметно извлекаются магний и кальций.

Анализируя процессы селективного выделения, переработки и утилизации металлов–примесей из технологических растворов, подотвальных и сточных вод предприятий, с целью достижения ПДК для открытых водоемов и рекуперацию

полученных концентратов цветных и редких металлов, можно заключить следующее:

– актуальность и экономическая целесообразность совершенствования сорбционных способов обработки растворов обусловлена необходимостью снижения текущих затрат на увеличение выпуска цветных и редких металлов;

– к недостаткам современных ионообменных способов извлечения металлов–примесей из растворов следует отнести неудовлетворительную глубину очистки водной фазы вследствие применения недостаточно селективных смол, частичную регенерацию используемых сорбентов и необходимость утилизации жидкой фазы элюатов, многостадийность и относительную дороговизну процесса;

– перспективным представляется целенаправленный синтез селективных ионообменных материалов путем модификации природных минеральных сорбентов на основе цеолитов и органических смол, содержащих аминофосфоновые, фосфорорганические, карбоксильные, иминодиуксусные и другие ионогенные группы;

– для регенерации ионитов и концентрирования сорбированных цветных и редких металлов могут быть использованы доступные и относительно недорогие промышленные реагенты, не препятствующие последующей утилизации выделенного продукта.

Защите подлежат следующие положения диссертации:

1. Основные физико-химические закономерности процессов селективной сорбции цветных и редких металлов из модельных и промышленных растворов различного элементного состава и кислотности на ионообменных органических смолах, твердых экстрагентах и модифицированных природных алюмосиликатах в статическом и динамическом режимах.

2. Анализ новых сведений о возможных механизмах и стадиях физико-химического взаимодействия исследованных сорбентов с потенциальными сорбатами с построением соответствующих кинетических моделей, адекватных полученным опытным данным в выбранной области экспериментирования.

3. Трактовка ИК-спектров и рассчитанных термодинамических параметров процессов адсорбции и сорбции цветных и редких металлов из различных по составу растворов для идентификации механизма взаимодействия сорбтивов с функциональными группами сорбентов.

4. Укрупненные испытания ионообменных смол и неорганических сорбентов для оптимизации селективного извлечения целевых элементов из различных по составу промышленных растворов в динамическом режиме.

5. Обоснование применения ионообменных селективных смол для извлечения примесей из шахтных, подотвальных и сточных вод до предельно-допустимых концентраций для водоемов рыбохозяйственного назначения, а также модифицированных минеральных сорбентов для количественного извлечения индия из технологических растворов цинкового производства.

6. Математические зависимости определяющих показателей сорбционных систем от величины основных физико-химических параметров операций селективного выделения заданных компонентов из различных по составу жидких фаз для использования при анализе и оптимизации получения товарной продукции.

7. Модифицированные и вновь разработанные технологические схемы по комплексной переработке промежуточных продуктов, шахтных, подотвальных и сточных вод предприятий с получением дополнительных количеств цветных и редких металлов.

## Глава 2. Объекты и методы исследования

Предварительные исследования по очистке водной фазы от элементов примесей проводили на модельных растворах, соответствующих составу:

– карьерным, шахтным и дренажным водам, мг/дм<sup>3</sup>: 0,1–1,5 Cu; 0,01–100 Zn; 0,01–0,2 Fe; 1,0–250 Mn; 0,2–250,0 Ni; 90–500 Ca; 30–150 Mg; pH 4,5–12,5, с конкретным качественным и количественным сочетанием компонентов для каждого эксперимента;

– технологическим растворам Zn-производства состава, г/дм<sup>3</sup>: 0,012–0,17 In; 80–85 Zn; 8–9 Fe; 220–240 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;

– технологическим растворам производства Ni-купороса состава, г/дм<sup>3</sup>: 95–100 Ni; 0,15–0,2 Cu; 2,5–3 Zn; 0,7–1 Ca; 0,6–0,9 Mg; pH 4,5.

Реальные растворы, подлежащие изучению, имели следующий состав:

– *карьерные воды Сафьяновского месторождения*, мг/дм<sup>3</sup>: 0,0006–0,15Cu; 1,0–40,0Zn; 300–500 Ca; 50–150 Mg; pH 6,5–8,5;

– *шахтные воды медного рудника*, мг/дм<sup>3</sup>: 9,0–12,0 Si; 1,5–3 Mn; 0,1–2,0 Ni; 80–130 Ca; 50–80 Na; 20–50 Mg; 0,02–0,6 Cu; 0,005–0,15 Zn, Fe; <0,015 Al; <0,008 As, Se, Te, Pb; <0,00004 Hg; 600–700 солесодержание; жесткость 7–8 ммоль/дм<sup>3</sup>; pH 6–7;

– *дренажные воды металлургического производства*, мг/дм<sup>3</sup>: 1,0–1,4 Mn; 1,5–4 Fe; 0,1–0,2 Pb; 0,15–0,35 Zn; pH ~7,5.

– *технологические растворы цинкового производства*, г/дм<sup>3</sup>: 0,012–0,15 In<sup>3+</sup>; 62–67 Zn<sup>2+</sup>; 5,5–6,5 Fe<sup>2+</sup>; 18–20 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Неорганические сорбенты были получены на основе слоистых алюмосиликатов с расширяющейся структурной ячейкой, образованной трехслойными пакетами, в которых одна сетка Al–Fe–Mg-октаэдров сочленяется с двумя сетками кремне-кислородных Si–O-тетраэдров. Для синтеза сорбентов оптимальными характеристиками обладает монтмориллонит состава (Na,Ca)<sub>0,3</sub>(Al,Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O – диоктаэдрическое образование с толщиной трехслойного пакета 0,94 нм. В структуре монтмориллонита наблюдается

преимущественный изоморфизм  $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$  и  $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ . Возникающий отрицательный заряд уравнивается гидратированными обменными катионами, расположенными в межpacketных промежутках, например,  $Na^+$  вместе с водой, которая так удерживается в алюмокремнекислородных слоях. При модификации монтмориллонита происходит его переход в форму геля с ослаблением межчастичных взаимодействий отдельных элементов структуры за счет приобретения ими дополнительного отрицательного заряда до  $-(70-100)$  мВ. При разбавлении гель самопроизвольно диспергируется до элементарных packetов толщиной  $\sim 10$  нм. Введение отдельных видов модификаторов приводит к появлению в структуре и на поверхности элементарных packetов монтмориллонита активных адсорбционных центров, создающих высокую сорбционную емкость (рис. 2.1).

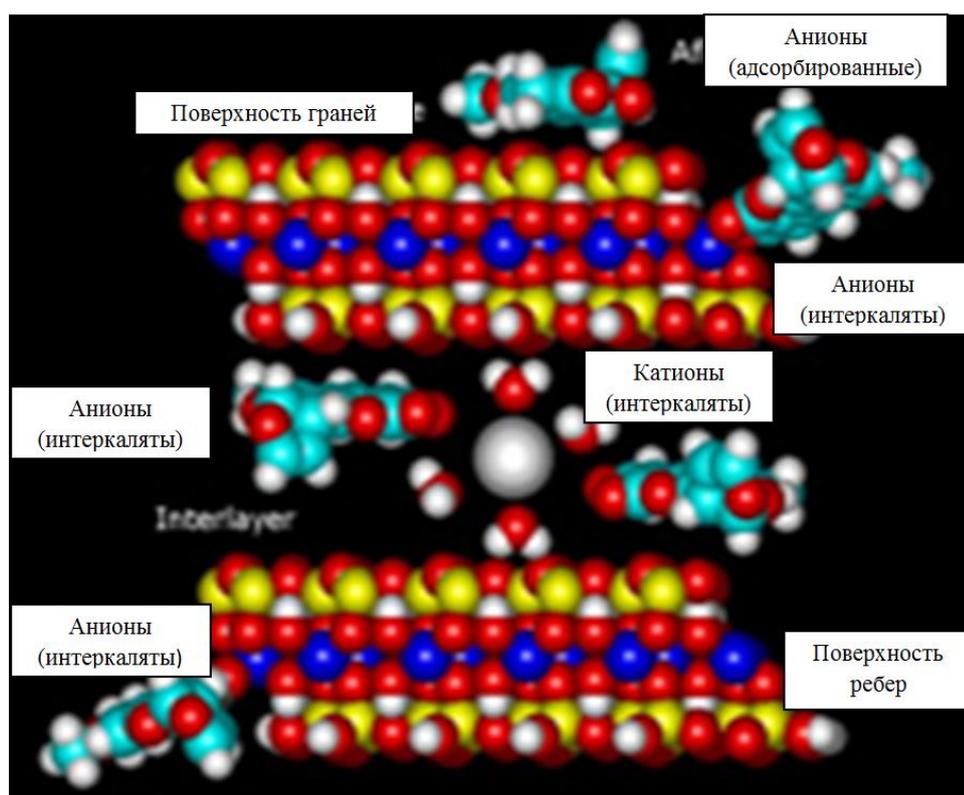


Рис. 2.1. Схематическое изображение интеркаляционной модификации монтмориллонита [231]

По мере смещения адсорбционного равновесия в гидратированных поверхностных слоях нанокластеров происходит самопроизвольное снижение отрицательного заряда поверхности и переход нанокластеров в изоэлектрическое

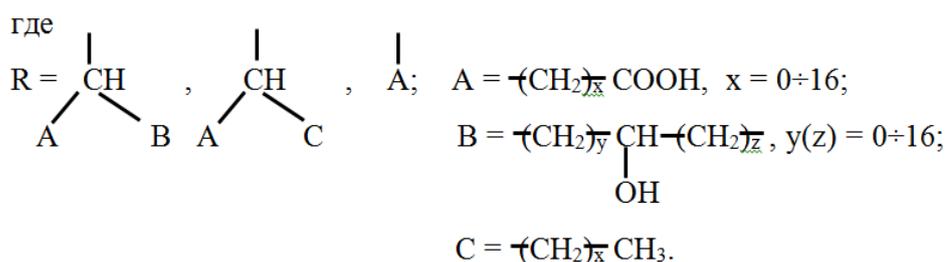
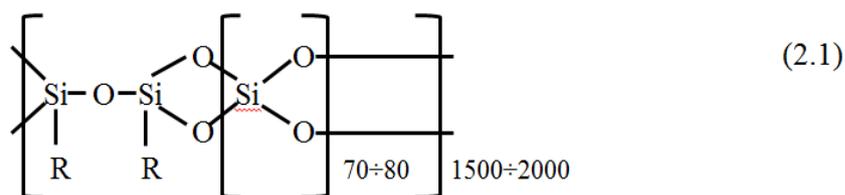
состояние. В этом состоянии усиливается межчастичное взаимодействие элементарных пакетов друг с другом и с загрязнителями воды коллоидной степени дисперсности, интенсифицируются процессы гетерокоагуляции и коагуляции.

Все описанные изменения происходят без какого-либо внешнего вмешательства технологического оператора и могут рассматриваться как саморегулируемые нанотехнологические процессы очистки воды.

Технологические задачи при создании нанодисперсных сорбентов:

- достижение высокой удельной поверхности исходного сырья путем диспергирования частиц до размера 10–30 нм;
- обоснование выбора интеркалятов для обеспечения селективных сорбционных характеристик по отношению к извлекаемым компонентам;
- обеспечение прочной фиксации интеркалятов на поверхности нанодисперсных частиц сорбента.

Синтезирован ряд модифицированных образцов коллоидного монтмориллонита со структурной формулой (2.1) состава [140, 382]:



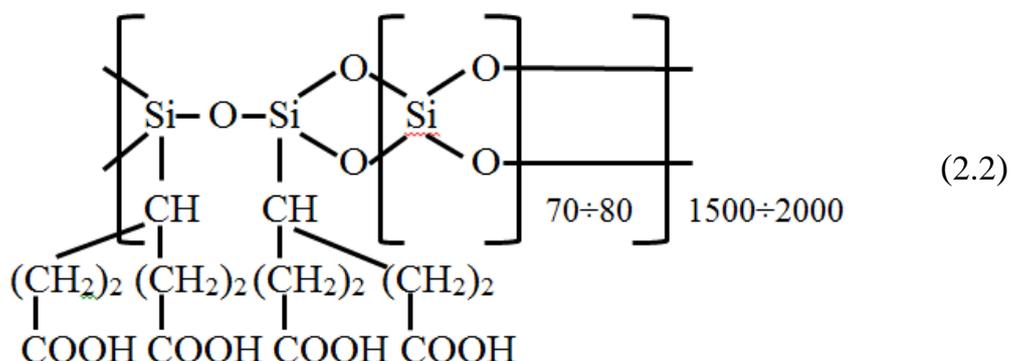
В ходе синтеза направленно регулировались сорбционные, электроповерхностные, реологические и гидрофильно-олеофильные свойства природных алюмосиликатов. Интеркалятами (модификаторами), определяющими сорбционные свойства реагента, служили взятые в определенных соотношениях минеральная  $\text{CaCO}_3$  и органические вещества с эфирными и карбоксильными активными группировками в своем составе.

Синтез осуществляли в лабораторных и промышленных условиях в фиксированном диапазоне температур при непрерывном перемешивании и истирании природного монтмориллонита в присутствии модификаторов. Полученный реагент является полифункциональным по своим свойствам, являясь сорбентом токсичных компонентов воды (ионов металлов и некоторых органических соединений), соосаждителем органических коллоидов и частиц дисперсной фазы коагулянтов, инициатором процессов гетерокоагуляции, флокуляции и гидролиза коагулянтов различной природы.

Важной особенностью применения реагента является *стадия затворения* перед введением в обрабатываемую воду. Суспензия с массовым содержанием твердой фазы ~ 5 % выстаивается в течение суток с целью получения активного, коллоидной степени дисперсности продукта. В монтмориллонитовых минералах межпакетные связи чрезвычайно слабы, так что вода может внедряться между слоями, которые набухают до такой степени, что оказываются коллоидно диспергированными в среде набухания. Исследования показали, что размеры слоев модифицированных природных алюмосиликатов группы монтмориллонита составляют 20–25 нм. Удельная поверхность коллоидных суспензий монтмориллонита может достигать 800 м<sup>2</sup>/г и имеет отрицательный заряд.

Коллоидный модифицированный монтмориллонит, дозируемый в обрабатываемую воду, представляет собой достаточно густую гелеобразную дисперсию, проявляющую тиксотропные свойства. После суточного набухания в затворных баках вязкость 4,9 % коллоидной дисперсии составляла 2,1–2,3 сП. Образование тиксотропной гелеобразной структуры в дисперсиях монтмориллонита можно рассматривать как соединение ребер одних слоев с плоскими поверхностями других слоев с образованием трехмерной решетчатой системы. Эти структуры разрушаются в различной степени при перемешивании системы, но образуются снова практически мгновенно, когда перемешивание прекращается. Последнее свойство коллоидных дисперсий монтмориллонита оказывается особенно ценным при коагуляционной очистке воды из-за возможности укрупнения хлопьев загрязнений воды и коагулянтов путем

включения их в трехмерные структуры реагента. Для очистки технологических растворов и сточных вод предприятий от металлов-примесей выбран образец «Экозоль-401» (ТУ–2160–001–26301532–98) со структурной формулой (2.2):



Смесь алкилкарбокисилоксанов приведенной формулы получена реакцией взаимодействия высокодисперсного нерастворимого силиката с органическим модификатором в присутствии катализатора и представляет собой нерастворимую коллоидную структуру (золь) на основе соединений кремния, содержащую в своем составе карбоксильные группы и обладающую развитой поверхностью за счет малого радиуса частиц реагента, обеспечивающих высокую суммарную площадь поверхности частиц.

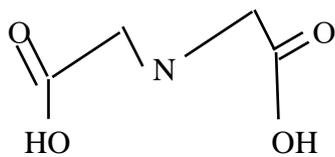
Наличие карбоксильных групп в составе золя-реагента обуславливают высокую его стабильность при хранении, т.к. они создают высокий отрицательный заряд частиц и препятствуют их агрегации и химическому взаимодействию друг с другом. «Экозоль - 401» нерастворим в воде и используется в виде высокодисперсного золя с удельной поверхностью 50–60 м<sup>2</sup>/г. Поставляется потребителям в виде порошка с содержанием основного вещества 96–98 %, либо в виде 30 % паст.

Образец «Метозоль» для выделения индия со структурной формулой (2.3), модифицирован ди(2-этил-гексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК).

Из каолиновой глины и каустического магнезитового порошка формируют гранулы, после чего их обжигают – так получают неорганический сорбент КФГМ–7 (~7 % MgO).



Таблица 2.1. Характеристика исследованных ионитов

Наименование, форма	Характеристики	Функциональные группы
<b>Иминодиуксусные</b>		
Lewatit TP207 (Na+)  (Purolite S930, Tulsion CH-90, АНКБ-35)	Гранулы сферические 0,79±0,05 мм, цвет пломбирный; рабочий интервал pH 0–14; ПОЕ = 2,2 экв/дм <sup>3</sup>	$\begin{array}{c} (H_2N-R-(COOH)_2) \\   \\ CH_2-C=O \\   \\ O- \\   \\ N \\   \\ O- \\   \\ CH_2-C=O \end{array}$ 
<b>Аминофосфоновые, фосфиновые, сульфоновые, карбоксильные</b>		
Purolite S940 (Na+)	Гранулы сферические 0,4–0,85 мм; емкость по кальцию 20 г/дм <sup>3</sup> ; температура рабочая ≤ 90 °С	Аминофосфоновая (–NH–PO(OH) <sub>2</sub> ) $\begin{array}{c} O \\    \\ O=P-NH_2 \end{array}$
Lewatit TP-260 (Na+)	Гранулы сферические 0,63±0,05 мм; рабочий интервал pH 1–12; ПОЕ = 2,4 экв/дм <sup>3</sup> (H <sup>+</sup> )	Аминометилфосфоновая (CH <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> P) $\begin{array}{c} HO \quad NH_2 \\ \diagdown \quad / \\ O=P-OH \end{array}$
Lewatit TP272 ТВЭКС (Na+)	Гранулы сферические 0,3–1,6 мм; pH 0–14; ПОЕ = 0,8 экв/дм <sup>3</sup> (PЗЭ)	Бис-(2,4,4) триметил- пентилфосфиновая (C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> P) $\begin{array}{c} HO \quad (CH_3)_6 \\ \diagdown \quad / \\ P \\ / \quad \backslash \\ (CH_3)_6 \quad O \end{array}$
Purolite S955 (Na+)	Гранулы сферические 0,3–0,85 мм; рабочий интервал pH 0–14; ПОЕ = 4–6 экв/дм <sup>3</sup> (In,Sc)	Дифосфоновая (–PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Сульфоновая (–SO <sub>3</sub> H) Карбоксильная (–COOH)
<b>Минеральные сорбенты</b>		
КФГМ-7	Продолговатые гранулы на основе каолинита КАХ-2 от светло-коричневого до белого цвета Ø 1,5–2,5 мм и L 2–7 мм	Состав, %: 35–36 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 48–50 SiO <sub>2</sub> ; 7 MgO; 0,5–1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 0,8 CaO; 0,7 TiO <sub>2</sub> ; 0,4–0,6 Na <sub>2</sub> O

Степень извлечения ( $\alpha$ , %) – относительная величина, показывающая долю (процент) абсолютного количества микроэлемента, находящегося в сорбенте:

$$\alpha = \frac{g_c}{g_p} 100, \quad (2.4)$$

где  $g_c$  и  $g_p$  – абсолютные массовые количества (г) извлекаемого иона в фазе смолы и в объеме исходного раствора, соответственно.

Построение равновесных кривых сорбции из растворов осуществляли по исходным данным, полученным при температуре 25 °С методом переменных объемов при соотношении Т:Ж = 1:(5–500). Продолжительность контакта составила 1–2 суток, из которых 8 часов происходило перемешивание на встряхивателе ПЭ ЭКРОС 6300М.

Изотермы сорбции соотносили с моделями Ленгмюра и Фрейндлиха [385]. Решая уравнение Ленгмюра, можно определить константы  $K_{ads}$  и  $Q_s$ :

$$C_{рав}/Q_{рав} = C_{рав}/Q_s + 1/K_{ads} \cdot Q_s \quad (2.5)$$

где  $C_{рав}$  – концентрация иона в растворе при равновесии, моль/дм<sup>3</sup>;  $Q_{рав}$  (СОЕ) – при достижении равновесия емкость ионита, моль/дм<sup>3</sup>;  $Q_s$  – максимальная емкость ионита (константа Ленгмюра), моль/дм<sup>3</sup>;  $K_{ads}$  – константа, определяющая избирательность ионита к извлекаемому компоненту, дм<sup>3</sup>/моль;  $C_{рав}/Q_{рав} = 1/K_{рас}$ , отношение, определяемое константой распределения ( $K_{рас}$ ).

Постоянные  $K_s$  и  $n$  определены аналогично с помощью графического решения уравнения Фрейндлиха:

$$Q_p = K_s \cdot (C_{рав})^n \quad (2.6)$$

Влияние кислотности среды (4–750 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) на сорбцию индия, железа, цинка исследовали при контакте сорбента с раствором в статических условиях: соотношение фаз Т:Ж = 1:8; установление равновесия – 3 суток.

Методом ограниченного объема исследована кинетика сорбции элементов, в частности, из однокомпонентных растворов состава: 4 г/дм<sup>3</sup> серная кислота; ~4,4 ммоль/дм<sup>3</sup> Me<sup>z+</sup>, при соотношении Ж:Т = 200,  $T = 298–328 \text{ K}$  [386]. Скорость перемешивания раствора  $\omega \approx 5 \text{ с}^{-1}$  для устранения лимитирования внешнедиффузионных процессов; суммарный объем отобранных проб ~3 %  $V_{исх}$ .

Сорбционная обменная емкость (СОЕ<sub>Ме</sub>) ионитов (сорбентов) по отдельным элементам в фазе смолы (сорбатам) служит важной аналитической характеристикой для сравнения сорбционной способности различных элементов в растворе (сорбтивов), позволяющей рассчитать максимально возможное количество сорбата (моль, г) находится в единице массы или объема сорбента (г, см<sup>3</sup>). Показатель зависит от количества химически активных функциональных

аналитических групп, содержащихся в сорбенте, и природы сорбата. Величину  $COE_{Me}$  рассчитывали по формуле:

$$COE_{Me} = M_{Me} / m(V_{сорбента}), \text{ мг/г(см}^3\text{)} \quad (2.7)$$

Для определения лимитирующей стадии кинетики сорбции экспериментальные данные обработали по уравнению (2.8), которое характерно для внешнедиффузионных процессов, когда скорость сорбции металлов определяется диффузией ионов в жидкостной пленке, окружающей частицы смолы [120, 121]:

$$\ln(1 - F) = -\gamma\tau, \quad (2.8)$$

где  $F = \alpha_\tau/\alpha_\infty$  – относительная степень сорбции;  $\gamma$  – константа скорости внешней диффузии;  $\tau$  – продолжительность процесса, с;  $\alpha_\tau$  – сорбция на момент  $\tau$ , ммоль/г.

Значения коэффициента гелевой диффузии ионов металлов ( $D_r$ , см<sup>2</sup>/с) и константы скорости внутренней диффузии ( $B$ , с<sup>-1</sup>) рассчитывали по формулам:

$$D_r = \pi F^2 r_o^2 / 36\tau, \quad (2.9)$$

$$B = D_r \pi^2 / r_o^2 \quad (2.10)$$

где  $r_o$  – радиус зерна ионообменных смол, см.

Количество сорбированных ионов при внутридиффузионном процессе, как функция от времени, выражена уравнением:

$$F \cdot \alpha_\infty = k_r \tau^{1/2}, \quad (2.11)$$

где  $k_r$  – коэффициент скорости внутренней диффузии, ммоль/г·с<sup>0,5</sup>.

На следующей стадии анализа кинетических зависимостей были использованы 4 модели: псевдопервого, псевдвторого, модифицированного второго порядка и Еловича, с целью оценки вклада процесса химического взаимодействия сорбента и сорбтива в процесс извлечения (табл. 2.2) [126, 127].

Таблица 2.2. Аналитическое выражение кинетических моделей

Кинетическая модель	Уравнение модели*)
Псевдопервый порядок	$a_\tau = a_\infty(1 - e^{-k_1\tau})$
Псевдвторой порядок	$a_\tau = \tau / [1/(k_2 a_\infty^2) + (\tau/a_\infty)]$
Второй порядок модифицированный	$a_\tau = a_\infty[1 - 1/(b + k'_2\tau)]$
Еловича	$a_\tau = (1/\beta)\ln(1 + \alpha\beta\tau)$

\*)  $k_1, k_2, k'_2, [1/с]$  – константы скорости сорбции соответствующих моделей;

$\beta, [г/ммоль]$  – константа Еловича;

$b$  – параметр уравнения ( $b \leq 1$ );

$\alpha, [г/ммоль·с]$  – начальная скорость процесса сорбции.

Кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдвторого порядка в линейной форме соответственно представлены в виде зависимостей: обратно пропорциональных « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ » и прямо пропорциональных « $\tau/a_\tau - \tau$ »:

$$\ln(a_\infty - a_\tau) = \ln a_\infty - k_1 \tau \quad (2.12)$$

$$\tau/a_\tau = 1/(k_2 a_\infty) + (1/a_\infty) \tau \quad (2.13)$$

Кажущуюся энергию активации ( $\Delta E$ , кДж/моль) сорбционного процесса определяли из зависимости  $\ln k_i = f(T^{-1})$  с использованием констант скорости моделей псевдопервого и псевдвторого порядка путем графического решения уравнений

$$k_{i(j)} = k_{0(i)} \exp[-\Delta E/(RT_{(j)})] \quad (2.14)$$

$$\ln k_{i(j)} = \ln k_{0(i)} - \Delta E/(RT_{(j)}) \quad (2.15)$$

с применением метода наименьших квадратов.

Расчетным методом значения кажущейся энергии активации можно определить по формуле:

$$\Delta E = \{R \cdot \ln[(k_{i(1)}/k_{i(2)}) \cdot T_{(1)} \cdot T_{(2)}] / (T_{(1)} - T_{(2)})\} \quad (2.16)$$

По зависимости константы скорости реакции  $k_1$  из модели псевдопервого порядка от температуры ( $T$ , К) рассчитываются термодинамические характеристики процесса активации согласно теории активированного комплекса (ТАК) или переходного состояния, через которое проходят реагирующие частицы, превращаясь в продукты реакции [129], с помощью уравнений Аррениуса и Вант-Гоффа [130, 131]:

$$k^\# / T = k_o^\# \cdot \exp(-E_a / RT), \quad (2.17)$$

где  $k^\#$  – константа скорости реакции в теории активированного комплекса;  $E_a$  – энергия активации, Дж/моль;  $k_o^\# = (k e / h) \cdot \exp(\Delta S^\# / R)$  – предэкспоненциальный множитель:  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  $h$  – постоянная Планка ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с);  $R = 8,314$  Дж/моль·К;  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл);  $\Delta S^\#$  – энтропия активации, равная изменению энтропии при образовании активированных комплексов (Дж/моль·К).

Чтобы определить графическим методом величину  $\Delta S^\#$  уравнение Аррениуса (2.22), с учетом изобары Вант-Гоффа  $d(\ln k) / dT = E_a / RT^2$ , представили в виде:

$$\ln(k^\# / T) = \ln(k e / h) + \Delta S^\# / R - E_a / RT, \quad (2.18)$$

$$\ln(k^\# \cdot h / T k e) = y^\# = \Delta S^\# / R - (E_a / R) \cdot T^{-1} \quad (2.19)$$

В координатах « $\ln(k^\# \cdot h / T k e) - T^{-1}$ » получены прямолинейные полиномы, из которых графическим способом определены значения  $\Delta S^\#$ , а затем энтальпия активации ( $H^\#$ ) активации и энергия Гиббса активации ( $\Delta G^\#$ ) активации:

$$H^\# = E_a - RT, \quad (2.20)$$

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T \Delta S^\# \quad (2.21)$$

При статистической обработке градуировочных графиков и данных аналитического определения элементов рассчитывали параметры уравнения  $y = a + bx$  методом линейной регрессии [387] и дисперсию ( $s^2$ ) – меру разброса результатов измерения относительно среднего значения, по уравнению:

$$s^2 = \sum_{i=1}^{i=n} (x_1 - \bar{x})^2, \text{ где } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_1}{n} \quad (2.22)$$

Среднее квадратичное отклонение ( $s$ ):

$$s = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} (x_1 - \bar{x})^2}}{n - 1} \quad (2.23)$$

Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ):

$$S_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2.24)$$

Коэффициенты корреляции ( $r$ ):

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_1 - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} (x_1 - \bar{x})^2 (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2.25)$$

Растровую электронную микроскопию используют для исследования топографии неоднородностей дефектов и состояния поверхности, в частности, топологию поверхности частиц сорбентов (границы зерен, поры, трещины, неоднородности состава и др.) – в отраженных или вторичных электронах; распределение элементного состава по поверхности образца – в характеристическом рентгеновском излучении; распределение донорных или акцепторных центров – по величине поглощенного тока; топографию магнитной доменной структуры – во вторичных электронах и пр.

Изучали частицы сорбентов исходного размера и после измельчения до крупности – 0,74 мкм, для чего их наклеивали в один слой на углеродную ленту. Электронное изображение получали в отраженных и обратно-рассеянных электронах при напряжении 20 кВ, расстояние до образца – 10 мм, увеличение 100–1000 раз. Цифрами обозначены номера точек, в которых выполнялся количественный анализ содержания элементов. Исследования проводили на микроскопе «SUPRA 50 VP» с приставкой для микроанализа «Oxford Inca» и на микроскопе «TESCAN VEGA».

Инфракрасная спектроскопия, примененная к объектам исследования, позволяет судить об особенностях структурного строения как неорганических, так и органических веществ, а именно: получать исходные данные для вычисления термодинамических функций; фиксировать фазовые превращения; различать и идентифицировать пространственные и конформационные изомеры; оценивать интенсивность внутри- и межмолекулярных взаимодействий; устанавливать характер химических связей, определять распределение зарядов в молекулах и др.

Исследование осуществляли на приборах «Nicolet 6700», «ALPHAII, Bruker» и «СПЕКТРОBLUE ICP-OES» с фурье-преобразованием, позволяющем проводить сканирование в широком диапазоне ИК-спектра (400–4000 см<sup>-1</sup>) и малым шагом сканирования; в приборе реализована возможность поиска и идентификации вещества с помощью библиотек ИК-спектров, основанная на количественном обсчете и сравнении ИК-спектров.

С целью получения регрессионных уравнений – полиномов первой и второй степени, описывающих зависимость основных показателей ( $Y_i$ ) исследованных пиро- и гидрометаллургических процессов от величины заданных параметров систем ( $X_j$ ), использованы методы многомерного регрессионного анализа и компьютерным моделированием с привлечением стандартных математических пакетов *Statistica*, *Maple*, *Mathcad*, *Excel* [393–408]. Полученные уравнения позволяют минимизировать количество трудоемких и материально затратных установочных опытов при определении оптимальных технологических параметров исследуемых процессов.

## Глава 3. Выделение металлов из растворов органическими сорбентами

### 3.1. Извлечение из монокомпонентных растворов

#### 3.1.1. Сорбция никеля на Lewatit TP207

Сорбционный процесс в статических условиях описывается уравнениями, связывающими количество сорбированного вещества в единице массы или объема ионита (сорбат)  $Q_{\text{рав}}$  (СОЕ), и равновесную концентрацию вещества в жидкой фазе (сорбтив)  $C_{\text{рав}}$ , учитывающими химическую и геометрическую неоднородность сорбента и свойства сорбируемого вещества (табл. 3.1, рис.3.1).

Таблица 3.1. Результаты эксперимента по извлечению никеля при различных Ж:Т

Ж:Т	$C_{\text{рав}}$ , мг(ммоль)/дм <sup>3</sup>	$\beta$ , %	$Q_{\text{рав}}$ (СОЕ), ммоль/г(дм <sup>3</sup> )	$K_{\text{рас}} = Q_{\text{рав}}/C_{\text{рав}}$
$\infty$	170 (2,896)	0	–	–
5000	150 (2,555)	11,76	1,703 (1534,5)	600,6
2000	140 (2,385)	17,65	1,022 (919,8)	385,7
1000	120 (2,044)	29,41	0,852 (766,8)	375,1
500	97 (1,652)	42,94	0,622 (559,8)	338,9
200	52 (0,886)	69,41	0,402 (361,8)	408,4
100	25 (0,426)	85,29	0,247 (222,3)	521,8
50	5,3 (0,090)	96,88	0,140 (120,0)	

При поглощении никеля на Lewatit MonoPlus TP207 получена типичная изотерма сорбции (рис.3.1 б), на которой можно выделить области применимости уравнений: Генри (I); Фрейндлиха и Ленгмюра (II). Далее следует участок экспоненциального вида (III), который не может быть объяснен указанными моделями. Было сделано предположение, что данная область и в целом S-образный вид изотермы соответствует модели Дубинина-Радускевича или теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), созданной на основе теории ступенчатой

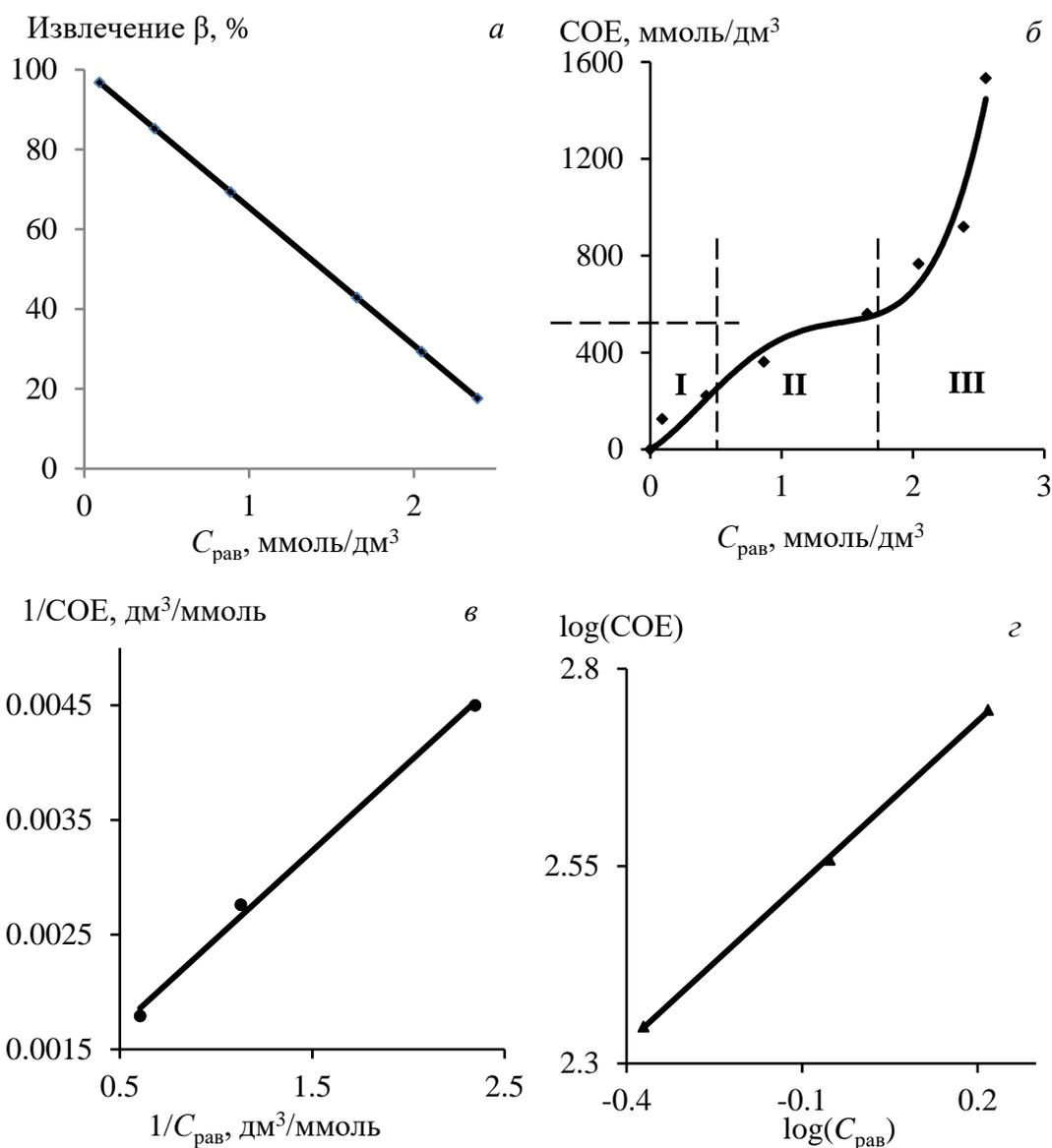


Рис. 3.1. Зависимость показателей извлечения (а) и статической обменной емкости (COE) (б–г) от равновесной концентрации никеля

физической адсорбции Поляни под действием межмолекулярных сил [409].

В рамках обеих теорий предполагается, что связывание сорбтива сорбентом не прекращается после заполнения первичных функциональных центров, а продолжается дальше по механизму формирования структур сорбатов в фазе смолы типа «сорбат–сорбат» под действием физических адсорбционных сил. Несмотря на то, что ТОЗМ 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.

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. 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. 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 моделей Ленгмюра и Фрейндлиха.

По мере адсорбции сорбтива при  $C_{\text{рав}} \leq 1,652$  ммоль/дм<sup>3</sup> коэффициент распределения снижается ( $K_{\text{рас}} = 521,8-338,9$ ), при формировании структур сорбатов при  $C_{\text{рав}} = 1,652-2,555$  ммоль/дм<sup>3</sup> значения  $K_{\text{рас}}$  возрастают до ~600 (табл. 3.1). Величина степени извлечения никеля из раствора ( $\beta$ , %) обратно пропорциональна остаточной равновесной концентрации металла и соответствует линейным уравнением:  $\beta = -34,527C_{\text{рав}} + 99,996$  (рис. 3.1 а). При графическом решении изотермы сорбции никеля из растворов (рис. 3.1 в, г) определены: константа Ленгмюра ( $Q_s$ , моль/дм<sup>3</sup>); показатель, характеризующий «средство» ионита к извлекаемому элементу ( $K_{\text{ads}}$ ); постоянные  $K_s$  и  $n$  (табл. 3.2); константа распределения ( $K_{\text{рас}}$ ) (табл. 3.1), а сама изотерма удовлетворительно описывается

уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициента детерминации ( $R^2 > 0,99$ ).

Таблица 3.2. Характеристики процесса сорбции элементов

Сорбтив	Сорбент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		$Q_s$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$K_{ads}$ , дм <sup>3</sup> /ммоль	$R^2$	$K_s$	$n$	$R^2$
Ni	Lewatit TP207	1074	0,607	0,99	396,0	0,68	0,99

Количественные характеристики сорбции никеля в зависимости от продолжительности контакта со смолой (Ж:Т = 200) и температуры представлены в табл. 3.3 и на рис. 3.2.

Таблица 3.3. Извлечение никеля при различной продолжительности процесса

$\tau$ , с	$T = 305/328, K$			
	$C_{рав}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\beta$ , %	$Q_p$ (СОЕ), ммоль/дм <sup>3</sup>	$K_{рас} =$ $Q_{рав}/C_{рав}$
120	2,555/1,874	11,76/35,29	61,2/183,6	23,95/97,97
300	2,214/1,277	23,53/55,88	122,4/291,6	55,28/228,35
600	2,044/1,073	29,41/62,94	153/328,5	74,85/306,15
1200	1,533/1,022	47,06/64,71	245,7/337,5	160,27/330,23
2700	1,363/0,681	52,94/76,47	276,3/398,7	202,71/585,46
5400	1,192/0,681	58,82/76,47	306,9/398,7	257,47/585,46
21600	1,022/ –	64,71/ –	337,5/ –	330,23/ –

При увеличении продолжительности взаимодействия ( $\tau = 120\text{--}21600$  с) и температуры раствора ( $T = 305\text{--}328$  K) возрастают степень извлечения ( $\beta = 11,76\text{--}64,71/35,29\text{--}76,47$  %) и коэффициент распределения ( $K_{рас} = 23,95\text{--}330,23/97,97\text{--}585,46$ ). Зависимость СОЕ от продолжительности сорбции никеля при температурах 305 и 328 K описывается уравнениями, соответственно:  $СОЕ_{305} = 56,55\ln(\tau) - 192,87$ ,  $R^2 = 0,94$ ;  $СОЕ_{328} = 64,37\ln(\tau) - 101,45$ ,  $R^2 = 0,94$ . Интегральные кинетические кривые сорбции представлены на рис. 3.2 б, где  $F = \alpha_t/\alpha_\infty$  – относительная степень сорбции, равная отношению концентрации сорбтива в момент времени  $\tau$  и при достижении равновесия. Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что повышение температуры увеличивает скорость сорбции ионов никеля. Продолжительность установления равновесных концентраций никеля в растворе и в фазе смолы ( $\alpha_\infty$ ) снижалась с 10–15 час до 45–60 мин при температурах 305 K и 328 K, соответственно.

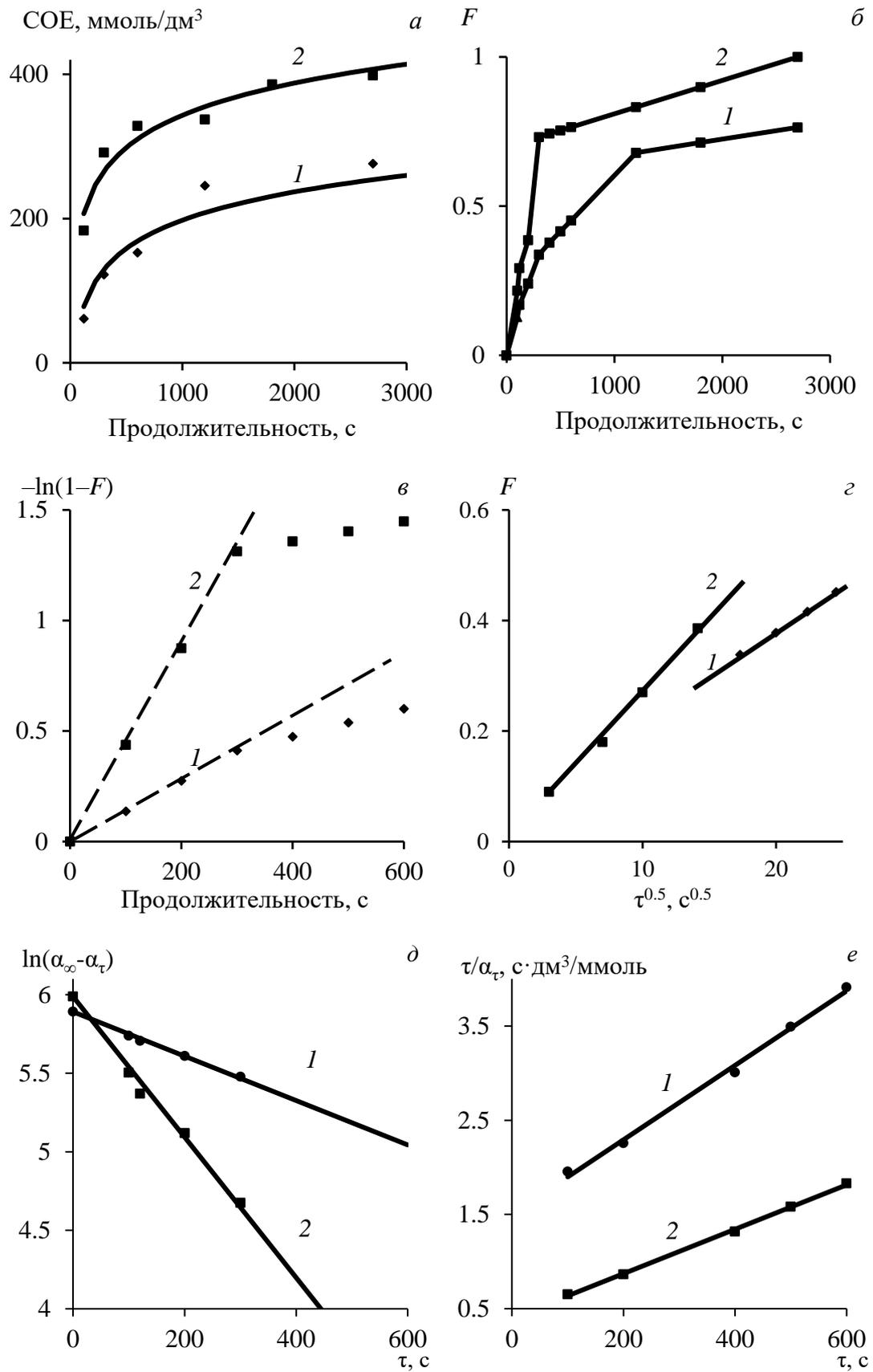


Рис. 3.2. Зависимости «COE – τ» (а), «F – τ» (б), «-ln(1-F) – τ» (в), «F – τ<sup>0.5</sup>» (г), «ln(α<sub>∞</sub> – α<sub>τ</sub>) – τ» (д), «τ/α<sub>τ</sub> – τ» (е) для сорбции никеля на Lewatit TP207 при температуре, K: 305 (1); 328 (2)

Экспериментальные данные проанализированы в соответствии с выражениями (2.8)–(2.11), отражающими влияние внешне- и внутридиффузионных процессов, а также возможности протекания химической реакции [411, 412].

Кривые зависимости  $-\ln(1 - F) = f(\tau)$  при разной температуре представлены на рис. 3.2 в. В начальный период (при малых значениях  $F$ ) зависимость линейна, и аппроксимируется с уравнением (2.8). При некоторой степени заполнения смолы и возрастании  $F$  кривые сорбции утрачивают линейность (появляются изломы) вследствие возрастания доли массопереноса в структуре ионита в ходе сорбционного процесса. Одновременное наличие стадий внешней (пленочной) и внутренней (гелевой) диффузии свидетельствует о смешаннодиффузионном режиме сорбции [413].

В начальный этап процесса сорбции наличие прямо пропорциональной зависимости в координатах « $F-\tau^{1/2}$ », свидетельствует о том, что внутренняя диффузия является стадией, лимитирующей сорбцию, в целом (рис. 3.2 з).

Значения коэффициента гелевой диффузии ионов металлов ( $D_g$ , м<sup>2</sup>/с) и константы скорости внутренней диффузии ( $B$ , с<sup>-1</sup>) рассчитывали по формулам (2.9) и (2.10), где  $r_0 \approx 3 \cdot 10^{-4}$  м – радиус зерна Lewatit MonoPlus TP207.

Количество сорбированных ионов при внутридиффузионном процессе выражено уравнением (2.11) и представлено в табл. 3.4, где  $k_f$  – коэффициент скорости внутренней диффузии, ммоль/дм<sup>3</sup>·с<sup>0,5</sup>.

Таблица 3.4. Значения коэффициентов и констант скорости диффузии никеля

$T, K$	$D_g, \text{м}^2/\text{с}$	$\gamma, \text{с}^{-1}$	$B, \text{с}^{-1}$	$k_f \text{ ммоль}/\text{дм}^3 \cdot \text{с}^{0,5}$
305	$2,09 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,29 \cdot 10^{-4}$	1,92
328	$5,12 \cdot 10^{-12}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$5,61 \cdot 10^{-4}$	2,55

Согласно данным в табл. 3.4 константы скорости внешней диффузии  $\gamma = (1,4-4,4) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  в ~6–8 раза превосходят константы скорости внутренней диффузии  $B = (0,229-0,561) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Значения коэффициентов  $D_g$  и  $k_f$ , наряду с константами  $\gamma$  и  $B$ , увеличиваются с ростом температуры ( $T = 305-328 \text{ K}$ ) в 1,5–2,5 раза.

Для выявления вклада стадии химического взаимодействия в процесс сорбции никеля на Lewatit MonoPlus TP207 использовали модели псевдопервого порядка;

псевдвторого порядка; модифицированного второго порядка и Еловича (табл.2.2) [414, 415]. Кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдвторого порядка в линейной форме представлены в виде зависимостей, соответственно, обратно пропорциональных « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ » (рис. 3.2 д) и прямо пропорциональных « $\tau/a_\tau - \tau$ » (рис. 3.2 е). Значения параметров моделей псевдопервого и псевдвторого порядка приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6. Параметры кинетических моделей сорбции ионов никеля

$T, K$	$a_\infty,$ ммоль/дм <sup>3</sup>	Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок	
		$k_1, c^{-1}$	$R_1^2$	$k_2, c^{-1}$	$R_2^2$
305	361,8	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,984	$5,08 \cdot 10^{-6}$	0,983
328	398,7	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,990	$15,72 \cdot 10^{-6}$	0,980

Модели модифицированного второго порядка и Еловича не рассматривали, поскольку они, исходя из коэффициента детерминации ( $R_i^2$ ), с меньшей точностью описывают опытные данные, чем уравнения (2.12) и (2.13) [416].

Как видно из полученных данных кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдвторого порядка достаточно удовлетворительно описывают экспериментальные данные ( $R_i^2 > 0,98$ ), а разница между коэффициентами детерминации для зависимостей « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ » и « $\tau/a_\tau - \tau$ » невелика.

Уравнение модели псевдопервого порядка (2.12) идентично уравнению для пленочной диффузии (2.8). Толщина пленки и дисперсность частиц ионита определяют скорость диффузии сорбтива в пленке. В случае лимитирования процесса сорбции химической реакцией между функциональными группами ионита и сорбатом скорость извлечения сорбтива зависит от температуры и концентрации извлекаемого элемента. Поэтому когда кинетика процесса сорбции описывается моделью псевдопервого порядка преобладает взаимодействие «сорбент–сорбат».

Химическая реакция обмена противоионов, лимитирующая процесс сорбции, учитывается в обоих моделях: псевдопервого и псевдвторого порядка.

В случае активного взаимодействия ионов сорбата между собой реакция взаимодействия функциональной группы ионита и извлекаемого элемента описывается уравнением второго порядка [414]. Таким образом, стадия

химического взаимодействия ионов никеля с функциональными группами сорбента и между собой вносит вклад в общую скорость процесса.

По выражениям (2.14)–(2.16) с использованием полученных экспериментальных результатов рассчитаны кажущиеся энергии активации при извлечении ионов металлов на органических сорбентах (табл. 3.7, рис. 3.3).

Таблица 3.7. Энергия активации кинетических моделей сорбции ионов никеля

Система		Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок		
		$k_{0(1)}, \text{с}^{-1}$	$R_{(1)}^2$	$E^*_a, \text{кДж/моль}$	$k_{0(2)}, \text{с}^{-1}$	$R_{(2)}^2$	$E^*_a, \text{кДж/моль}$
TP207	$\text{Ni}^{2+}$	$2,386 \cdot 10^4$	0,990	42,20	50,35	0,985	40,83

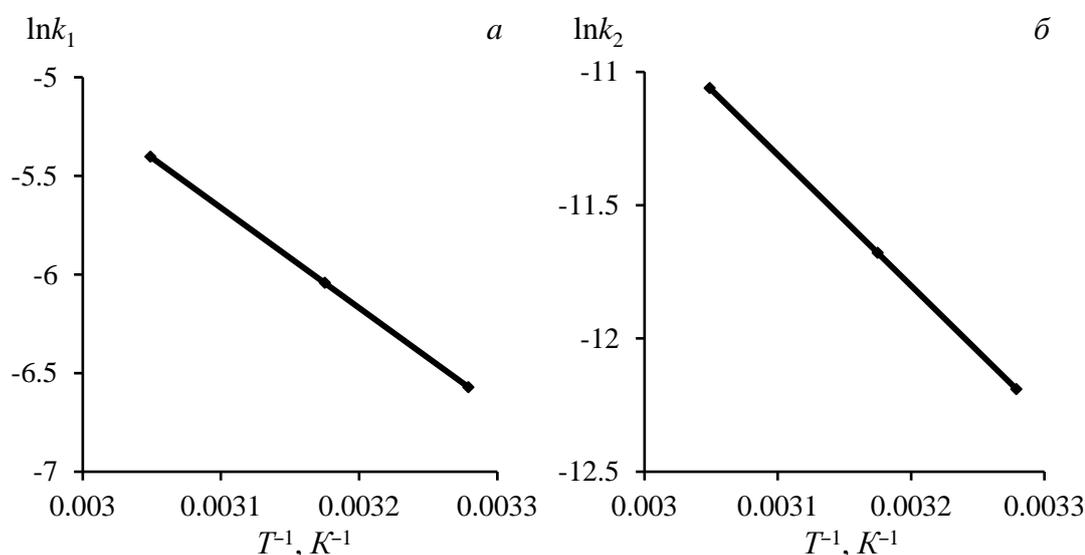


Рис. 3.3. Зависимости « $\ln k_1 - T^{-1}$ » (а) и « $\ln k_2 - T^{-1}$ » (б) для сорбции ионов никеля на смоле Lewatit TP207

Исходя из значений величины кажущейся энергии активации ( $E^*_a < 50$  кДж/моль), можно предположить, что стадией, лимитирующей скорость процесса сорбции, являются диффузионные процессы, а не химическое взаимодействие функциональных групп смолы Lewatit MonoPlus TP207 с ионами никеля.

Кинетические кривые адсорбции ионов никеля на смоле TP207 при различных температурах позволили определить температурную зависимость константы скорости реакции (табл. 3.6). По зависимости константы скорости реакции  $k_1$  от температуры ( $T, K$ ), согласно (2.12), рассчитали термодинамические характеристики процесса активации согласно теории активированного комплекса

(ТАК) или переходного состояния, через которое проходят реагирующие частицы, превращаясь в продукты реакции [417], с помощью уравнений Аррениуса и Вант-Гоффа (2.17) [418, 419].

После логарифмирования уравнения (2.16) получено уравнение прямой:  $\ln(k^\#/T) = \ln k_o^\# - (E_a/R) \cdot T^{-1}$  в координатах « $\ln(k^\#/T) - T^{-1}$ », из которого графическим способом определены значения  $k_o^\#$  и  $E_a$  (рис. 3.4 а), а также полиномиальные зависимости  $k^\#/T$  от  $T^{-1}$  (табл. 3.8).

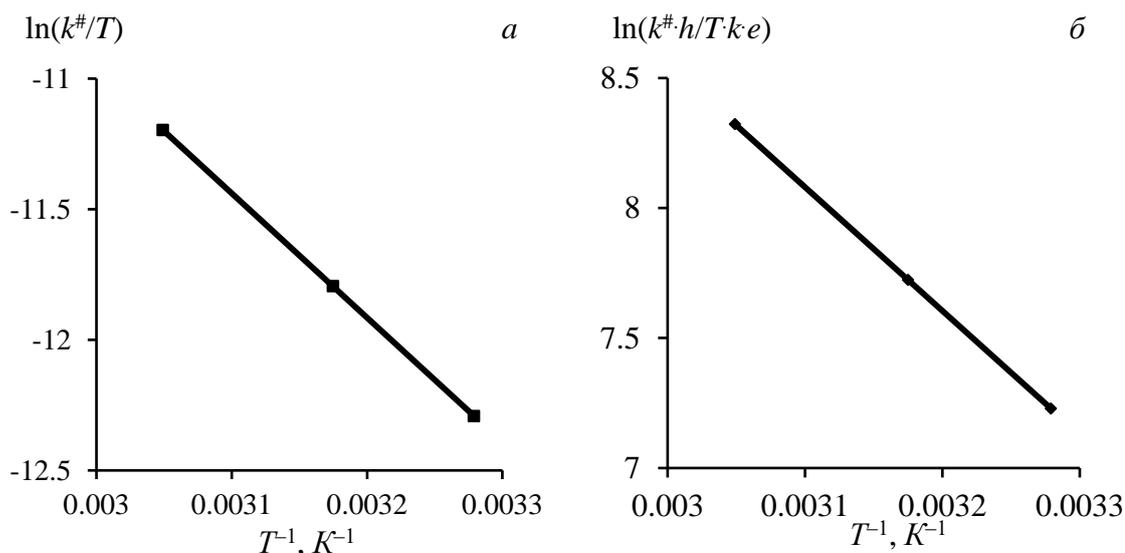


Рис. 3.4. Зависимости « $\ln(k^\#/T) - T^{-1}$ » (а) и « $\ln(k^\# \cdot h/T \cdot k \cdot e) - T^{-1}$ » (б) для никеля

Таблица 3.8. Уравнение активации при сорбции никеля на катионите TP207

Уравнение $\ln(k^\#/T) = f(T^{-1})$	$R^2$	$k_o^\#, K^{-1} \cdot c^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
$\ln(k^\#/T) = -4\,760,87 \cdot T^{-1} + 3,319$	0,993	27,633	$39,58 \pm 0,04$

Зная  $k_o^\#$ , можно определить  $\Delta S^\#$  расчетным путем:  $\Delta S^\# = \ln(k_o^\# \cdot h/k \cdot e) \cdot R$ . Чтобы определить  $\Delta S^\#$  воспользовались уравнениями (2.18) и (2.19). В координатах « $\ln(k^\# \cdot h/T \cdot k \cdot e) - T^{-1}$ » получен прямолинейный полином (табл.3.9), из которого графически определены: энтропия активации  $\Delta S^\#$  (рис. 3.4. б), затем энтальпия активации ( $H^\#$ ) и энергия Гиббса активации ( $\Delta G^\#$ ), согласно (2.20) и (2.21).

Таблица 3.9. Термодинамические функции активации при сорбции никеля

Уравнение сорбции никеля	$R^2$	$\Delta H^\#, \text{кДж/моль}$	$\Delta S^\#, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$	$-\Delta G^\#, \text{кДж/моль}$
$y_{(305)}^\# = -4756,43 \cdot T^{-1} + 22,83$	0,99	37,0	189,8	20,8

При сорбции ионов никеля на смоле Lewatit MonoPlus TP207 выявлены невысокие значения энергии активации ( $E_a < 50$  кДж/моль) (табл. 3.8), типичные

для внутридиффузионных механизмов. Положительные значения изменения энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$  свидетельствуют об эндотермическом характере сорбции ионов никеля. Величина  $\Delta S^\ddagger$  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, колебательным, вращательным и электронной. Положительная величина изменения энтропии активации свидетельствует, что изменение величины  $\Delta S^\ddagger$  связано с разрушением (разупорядочиванием) гидратных оболочек у ионов металлов. Изменение свободной энергии Гиббса ( $-\Delta G^\ddagger$ ) составляет  $\sim 21$  кДж/моль, и не зависит от констант скорости процесса сорбции для моделей псевдопервого и псевдвторого порядка (табл. 3.7).

Для значений констант гидролиза никеля ( $\lg K_1 = 4,97$ ;  $\lg K_2 = 8,55$ ;  $\lg K_3 = 11,33$ ) рассчитано содержание ионных форм металла, степень извлечения и СОЕ от величины рН при Ж:Т = 200 (табл. 3.10, рис. 3.5 а–в).

Таблица 3.10. Извлечение никеля при различных значениях рН

рН	$C_{рав}$ , мг(ммоль)/дм <sup>3</sup>	$\beta$ , %	$Q_{рав}$ (СОЕ), ммоль/г(дм <sup>3</sup> )	$K_{рас} = Q_{рав}/C_{рав}$
5	65 (1,107)	61,76	0,358 (322,2)	291,1
6	61 (1,039)	64,12	0,371 (333,9)	321,4
7	62 (1,056)	63,53	0,368 (331,2)	313,6
7,5	62 (1,056)	63,53	0,368 (331,2)	313,6
8	63 (1,073)	62,94	0,365 (328,5)	306,2
8,5	30 (0,511)	82,35	0,477 (429,3)	840,1
9	5,7 (0,097)	96,65	0,560 (504,0)	5195,9
10	3,7 (0,063)	97,82	0,567 (510,3)	8100,0

Степень извлечения никеля из раствора и значения СОЕ для смолы Lewatit TP207 возрастают в интервалах 63–97 % и 330–510 ммоль/дм<sup>3</sup>, соответственно, при появлении мало гидратированных однозарядных комплексов  $Ni(OH)^+$  при значениях рН > 8, по сравнению с сорбцией сильно гидратированных двухзарядных катионов  $[Ni(H_2O)_x]^{2+}$ .

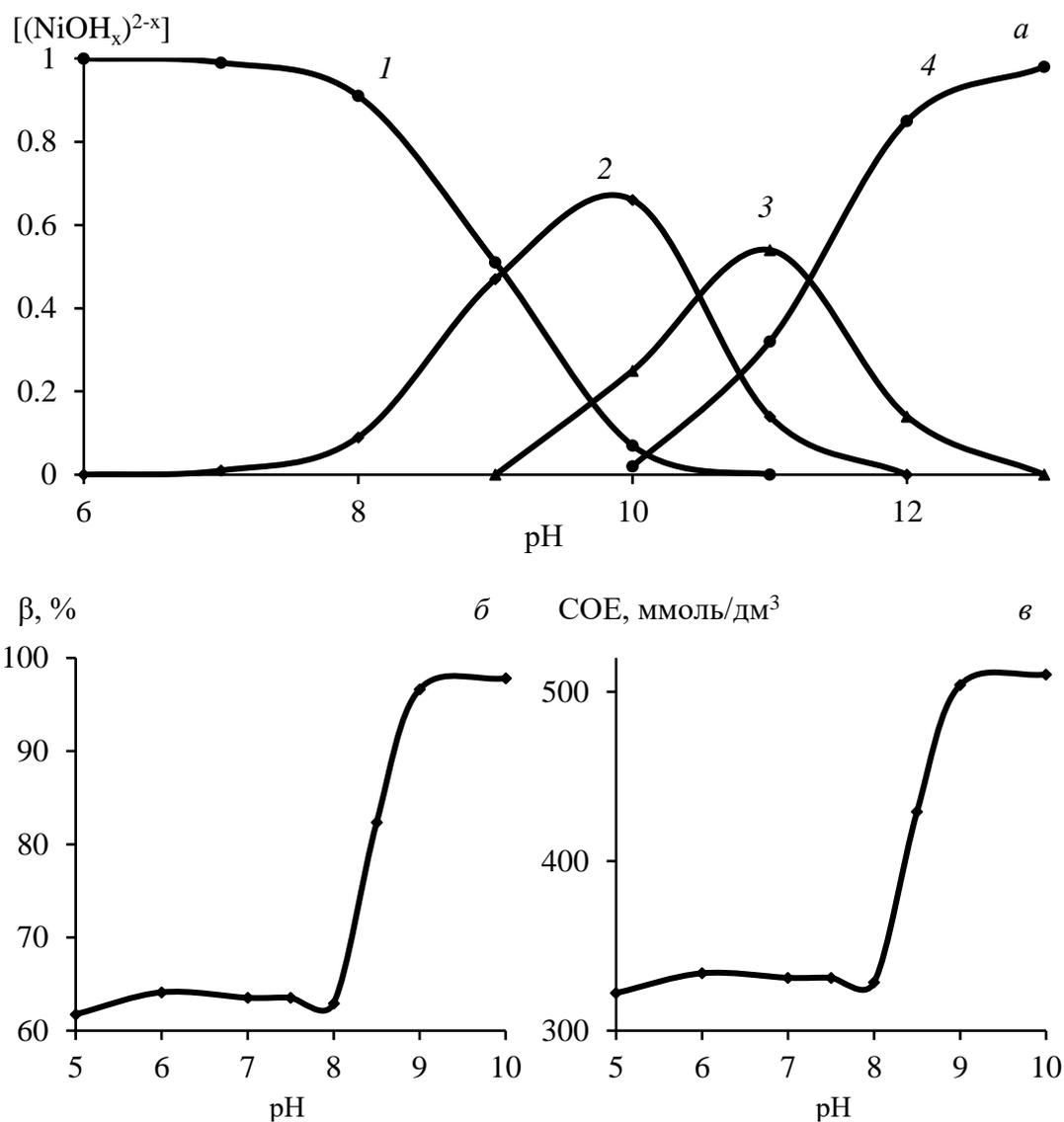


Рис. 3.5. Зависимости содержания ионных форм никеля:  $Ni^{2+}$  (1);  $NiOH^+$  (2);  $Ni(OH)_2$  (3);  $Ni(OH)_3^-$  (4) (а), степени извлечения (б) и COE (в) от величины pH

### 3.1.2. Извлечение марганца на Lewatit TP207

При поглощении марганца на Lewatit TP207 (табл. 3.11, рис.3.6) степень извлечения элемента ( $\beta, \%$ ) обратно пропорциональна остаточной равновесной

Таблица 3.11. Результаты по извлечению марганца при различных Ж:Т

Ж:Т	$C_{рав}$ , мг(ммоль)/дм <sup>3</sup>	$\beta$ , %	$Q_{рав}$ (COE), ммоль/г(дм <sup>3</sup> )	$K_{рас} = Q_{рав}/C_{рав}$
$\infty$	190 (3,458)	0	—	—
5000	175 (3,185)	7,89	1,815 (1206,0)	378,1
2000	170 (3,094)	10,53	0,728 (655,2)	211,8
1000	165 (3,003)	13,16	0,363 (409,5)	136,4
500	160 (2,912)	15,79	0,273 (245,7)	84,4
200	140 (2,548)	26,32	0,182 (163,8)	64,3
100	130 (2,366)	31,58	0,109 (98,3)	41,5
50	110 (2,002)	42,11	0,073 (65,5)	32,7

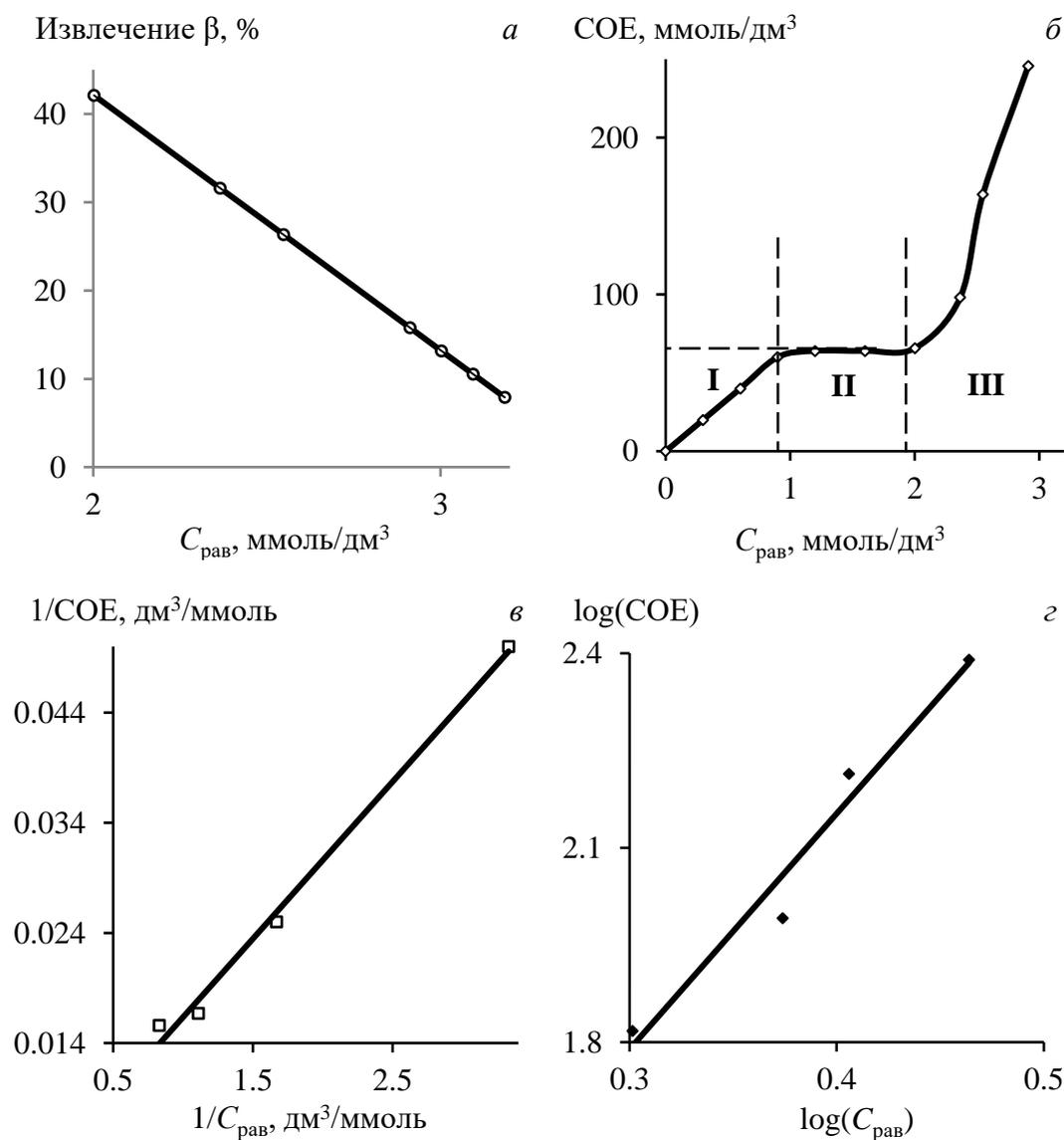


Рис. 3.6. Зависимость показателей извлечения (а) и статической обменной емкости (COE) (б–г) от равновесной концентрации марганца

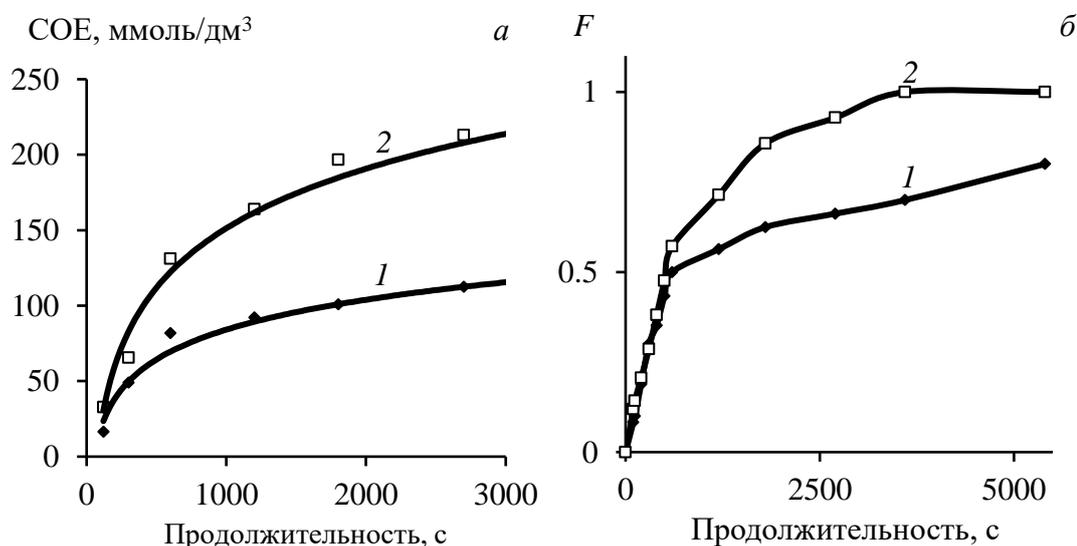
концентрации Mn в исходном растворе вследствие снижения соотношения Ж:Т и описывается линейным уравнением:  $\beta = -28,923C_{\text{рав}} + 100,01$  (рис. 3.6 а). Полученная зависимость СОЕ от равновесной концентрации марганца представляет типичную изотерму сорбции (рис. 3.6 б). В области малых концентраций (область Генри) сохраняется постоянство коэффициента распределения  $K_{\text{рас}} \approx 66,7$ , после выхода из которой изотерма сорбции может быть описана уравнением Ленгмюра (2.5).

По мере заполнения функциональных центров сорбентом при  $C_{\text{рав}} \leq 2$  ммоль/дм<sup>3</sup> коэффициент распределения снижается ( $K_{\text{рас}} = 66,7-32,8$ ), а при формировании структур сорбата ( $C_{\text{рав}} = 2-3,2$  ммоль/дм<sup>3</sup>) – возрастают  $K_{\text{рас}} \approx 518$  (табл. 3.11). При графическом решении изотермы сорбции (рис. 3.6 в, з) определены: константа Ленгмюра  $Q_s$ , ммоль/дм<sup>3</sup>;  $K_{\text{ads}}$ ; постоянные  $K_s$  и  $n$  (табл. 3.12); константа распределения ( $K_{\text{рас}}$ ) (табл. 3.11), а сама изотерма удовлетворительно описывается уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха ( $R^2 = 0,96-0,99$ ).

Таблица 3.12. Характеристики процесса сорбции элементов

Сорбтив/Сорбент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	$Q_s$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$K_{\text{ads}}$ , дм <sup>3</sup> /ммоль	$R^2$	$K_s$	$n$	$R^2$
Mn / Lewatit TP207	476,2	0,147	0,99	4,995	3,636	0,965

Количественные характеристики сорбции марганца в зависимости от продолжительности контакта со смолой (Ж:Т = 200) и температуры представлены на рис. 3.7 и в табл. 3.13.



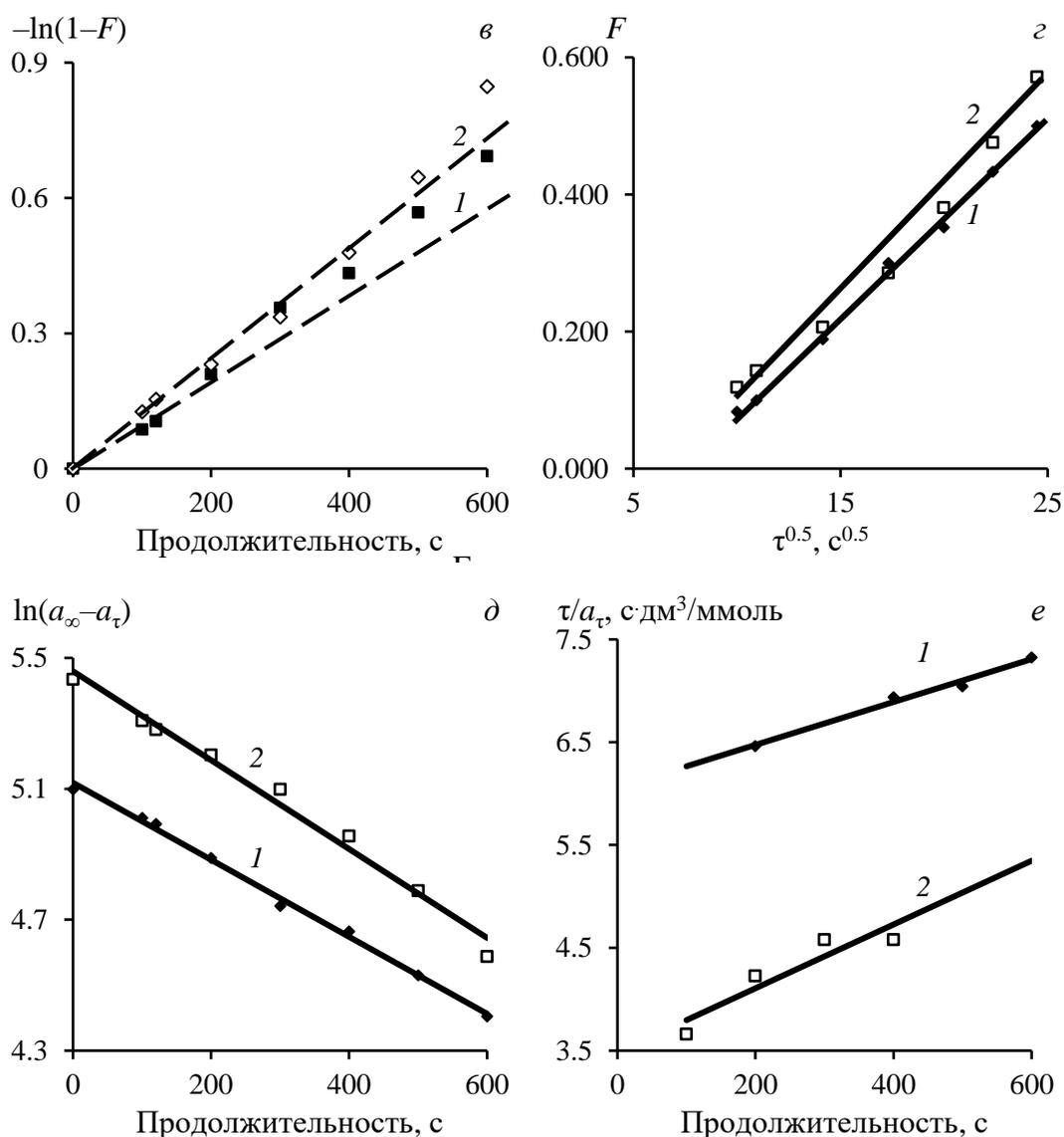


Рис. 3.7. Зависимости «COE –  $\tau$ » (а), « $F$  –  $\tau$ » (б), « $-\ln(1-F) - \tau$ » (в), « $F - \tau^{0.5}$ » (г), « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ » (д), « $\tau/a_\tau - \tau$ » (е) для сорбции марганца на Lewatit TP207 при температуре, K: 298 (1); 323 (2)

Таблица 3.13. Извлечение марганца ( $C_{исх} = 3,64$  ммоль/дм<sup>3</sup>) от продолжительности процесса при температуре 298/323 K

$\tau, c$	$T = 298/323, K$			
	$C_{рав},$ ммоль/дм <sup>3</sup>	$\beta, \%$	$Q_p$ (COE), ммоль/дм <sup>3</sup>	$K_{рас} =$ $Q_{рав}/C_{рав}$
120	3,549/3,458	2,5/5	16,38/32,76	4,62/9,47
300	3,367/3,276	7,5/10	49,14/65,52	14,59/20,0
600	3,185/2,912	12,5/20	81,90/131,04	25,71/45,0
1200	3,094/2,730	15/25	98,28/163,80	31,76/60,0
1800	3,063/2,548	15,9/30	102,33/196,56	33,41/77,14
2700	3,033/2,457	16,7/32,5	108,45/212,94	35,76/86,67
3600	3,003/2,411	17,5/33,8	114,66/229,32	38,18/95,11
5400	2,912/2,366	20/35	131,04/229,32	45,0/96,92

При увеличении продолжительности взаимодействия ( $\tau = 120\text{--}3600$  с) и температуры раствора ( $T = 298\text{--}323$  K) возрастают степень извлечения ( $\beta = 5\text{--}20/5\text{--}35$  %) и коэффициент распределения ( $K_{\text{рас}} = 9,46\text{--}44,99/9,46\text{--}96,91$ ). Зависимость COE от продолжительности сорбции марганца при температурах 298 и 323 K описывается уравнениями, соответственно:  $\text{COE}_{298} = 28,59\ln(\tau) - 113,55$ ,  $R^2 = 0,97$ ;  $\text{COE}_{323} = 56,3\ln(\tau) - 238,36$ ,  $R^2 = 0,97$ . Интегральные кинетические кривые сорбции представлены на рис. 3.7 б. Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что повышение температуры увеличивает скорость сорбции ионов марганца. Продолжительность установления равновесных концентраций элемента в растворе и в фазе смолы ( $\alpha_{\infty}$ ) составила 0,5–0,75 час в интервале температур 305–328 K.

Для определения лимитирующей стадии кинетики сорбции экспериментальные данные обработали по уравнению (2.8), которое характерно для внешнедиффузионных процессов. Кривые зависимости  $-\ln(1 - F) = f(\tau)$  при разной температуре представлены на рис. 3.7 в. В начальный период (при малых значениях  $F$ ) зависимость линейна, и аппроксимируется с уравнением (2.8). При увеличении  $F$  усиливается влияние внутридиффузионного массопереноса в сорбционный процесс, который, в целом, протекает в смешаннодиффузионном режиме. Соблюдение линейной зависимости в координатах « $F\text{--}\tau^{1/2}$ » (рис. 3.7 г) подтверждает лимитирование сорбции внутренней диффузией.

Значения коэффициента гелевой диффузии ионов металлов ( $D_r$ , м<sup>2</sup>/с) и константы скорости внутренней диффузии ( $B$ , с<sup>-1</sup>) рассчитывали по формулам (2.9) и (2.10); количество сорбированных ионов – по уравнению (2.11). Значения коэффициента скорости внутренней диффузии ( $k_r$ ) и константы скорости внешней диффузии ( $\gamma$ ) представлены в табл. 3.14, согласно которым константы скорости внешней диффузии  $\gamma = (1,05\text{--}2,12) \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> в 6 раз превосходят константы скорости внутренней диффузии  $B = (0,187\text{--}0,351) \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Значения коэффициентов  $D_r$  и  $k_r$ , наряду с константами  $\gamma$  и  $B$ , увеличиваются с ростом температуры ( $T = 298\text{--}323$  K) в 1,5–2,5 раза.

Кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдовторого порядка в линейной форме представлены в виде зависимостей: обратно пропорциональных

« $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ » (рис. 3.7 д) и прямо пропорциональных « $\tau/a_\tau - \tau$ » (рис. 3.7 е). Значения параметров моделей приведены в табл. 3.14.

Таблица 3.14. Параметры кинетических моделей сорбции ионов марганца

$T, K$	$a_\infty, \text{ммоль/дм}^3$	Псевдопервый порядок		Псевдовторой порядок	
		$k_1, \text{с}^{-1}$	$R_1^2$	$k_2, \text{с}^{-1}$	$R_2^2$
298	163,8	$0,54 \cdot 10^{-3}$	0,996	$5,65 \cdot 10^{-6}$	0,985
305	181,5	$0,66 \cdot 10^{-3}$	0,990	$7,48 \cdot 10^{-6}$	0,987
315	202,3	$0,875 \cdot 10^{-3}$	0,988	$10,92 \cdot 10^{-6}$	0,910
323	229,32	$1,08 \cdot 10^{-3}$	0,986	$14,54 \cdot 10^{-6}$	0,857

Кинетические уравнения модели псевдопервого порядка более точно описывают экспериментальные данные ( $R_i^2 > 0,98$ ), а разница между коэффициентами детерминации для « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ » и « $\tau/a_\tau - \tau$ » невелика. Очевидно, что при сорбции марганца на Lewatit TP207 преобладает взаимодействие «сорбент–сорбат». Исходя из показателей модели псевдовторого порядка, стадия химического взаимодействия ионов марганца с функциональными группами сорбента и между собой, типа «сорбат–сорбат», менее значительна для общей скорости процесса. Результаты по определению кажущейся энергии активации при сорбции  $\text{Mn}^{2+}$  на Lewatit TP207 представлены на рис. 3.8 и в табл. 3.15.

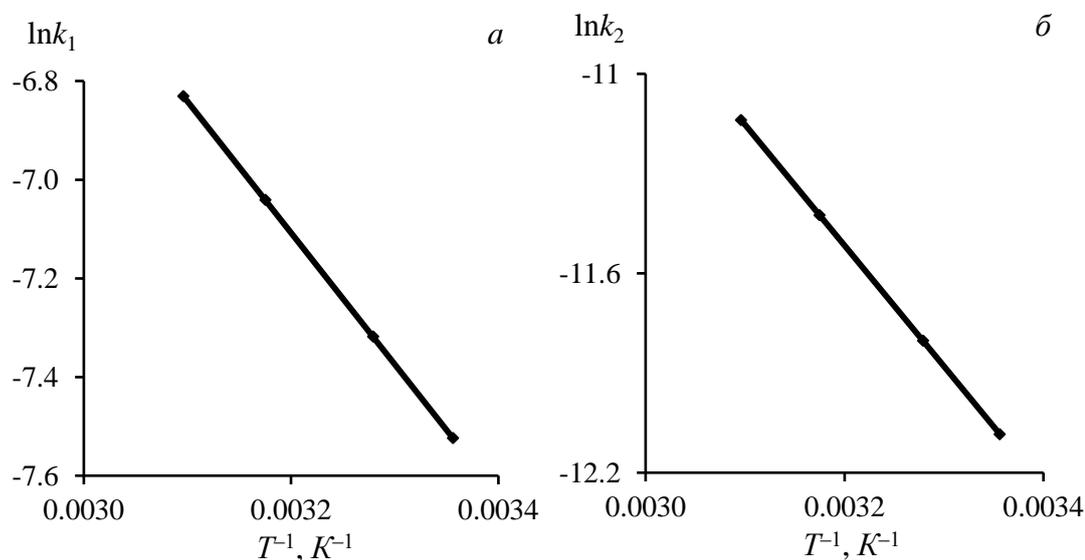


Рис. 3.8. Зависимости « $\ln k_1 - T^{-1}$ » (а) и « $\ln k_2 - T^{-1}$ » (б) для сорбции ионов марганца на смоле Lewatit TP207

Исходя из величины кажущейся энергии активации ( $E_a^* < 50$  кДж/моль), можно предположить, что стадией, лимитирующей скорость процесса сорбции,

являются диффузионные процессы, а не химическое взаимодействие функциональных групп смолы Lewatit TP207 с ионами марганца.

Таблица 3.15. Энергия активации (кДж/моль) кинетических моделей сорбции ионов марганца

Система		Псевдопервый порядок			Псевдовторой порядок		
		$k_{0(1)}, \text{с}^{-1}$	$R_{(1)}^2$	$E_a^*$	$k_{0(2)}, \text{с}^{-1}$	$R_{(2)}^2$	$E_a^*$
TP207	$\text{Mn}^{2+}$	4,19	0,990	22,18	1,14	0,985	30,24

Графическим способом определены значения  $k_o^\#$  и  $E_a$  (рис. 3.9 а) и температурная зависимость константы скорости реакции  $k^\#/T$  от  $T^{-1}$  (табл. 3.16).

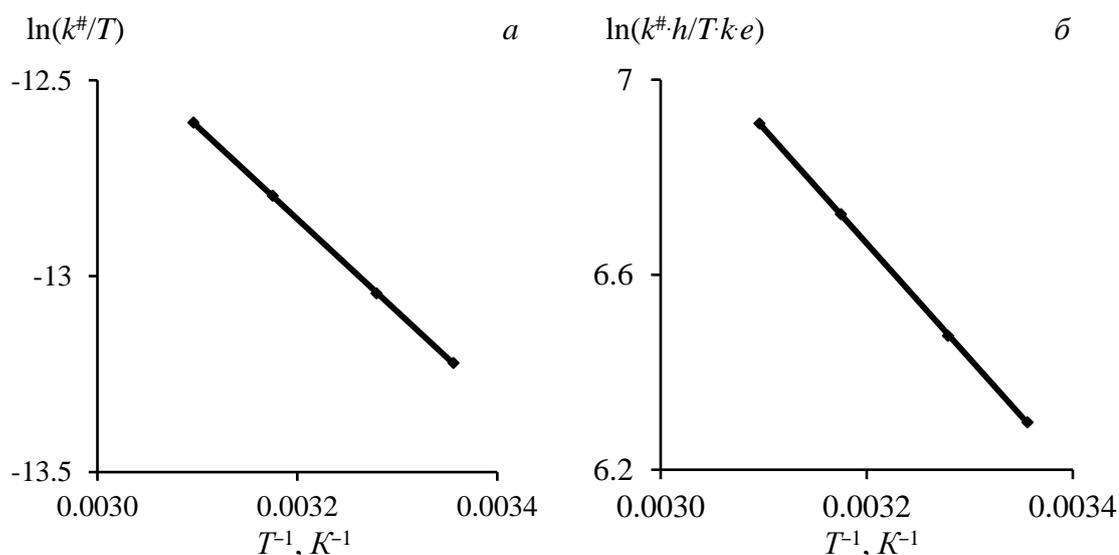


Рис. 3.9. Зависимости « $\ln(k^\#/T) - T^{-1}$ » (а) и « $\ln(k^\#h/Tke) - T^{-1}$ » (б) для марганца

Таблица 3.16. Уравнение активации при сорбции марганца на катионите TP207

Уравнение $\ln(k^\#/T) = f(T^{-1})$	$R^2$	$k_o^\#, \text{K}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
$\ln(k^\#/T) = -2364,1 \cdot T^{-1} - 5,289$	0,993	$5,047 \cdot 10^{-3}$	$19,65 \pm 0,03$

В координатах « $\ln(k^\#h/Tke) - T^{-1}$ » получен прямолинейный полином (табл.3.17), из которого графическим способом определены значения энтропии активации  $\Delta S^\#$  (рис. 3.9 б), а затем энтальпия активации ( $H^\#$ ) по (2.20) и энергия Гиббса активации ( $\Delta G^\#$ ) по (2.21).

Таблица 3.17. Термодинамические функции активации при сорбции марганца

Уравнение $y^\# = f(T^{-1})$	$R^2$	$\Delta H^\#_{(305)}, \text{кДж/моль}$	$\Delta S^\#, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$	$-\Delta G^\#_{(305)}, \text{кДж/моль}$
$y^\# = -2362,8 T^{-1} + 14,225$	0,995	17,17	118,3	18,08

При сорбции ионов марганца на смоле Lewatit TP207 выявлены невысокие значения энергии активации ( $E_a < 50$  кДж/моль) (табл. 3.17), характерные для

внутридиффузионных механизмов. Положительные значения изменения энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$  свидетельствуют об эндотермическом характере сорбции ионов марганца. Положительная величина изменения энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$  свидетельствует, что изменение величины  $\Delta S^\ddagger$  связано, вероятно, с разрушением (разупорядочиванием) гидратных оболочек у ионов металлов. Изменение свободной энергии Гиббса ( $-\Delta G^\ddagger$ ) составляет  $\sim 18$  кДж/моль, и не зависит от констант скорости процесса сорбции для моделей псевдопервого и псевдвторого порядка (табл. 3.15).

Для значений констант устойчивости гидроксокомплексов марганца ( $K_1 = 2 \cdot 10^3$ ;  $K_{1,2} = 5 \cdot 10^8$ ;  $K_{1,2,3} = 5 \cdot 10^{13}$ ) рассчитано содержание ионных форм металла, степень извлечения и СОЕ от величины рН (рис. 3.10 а–в, табл. 3.18).

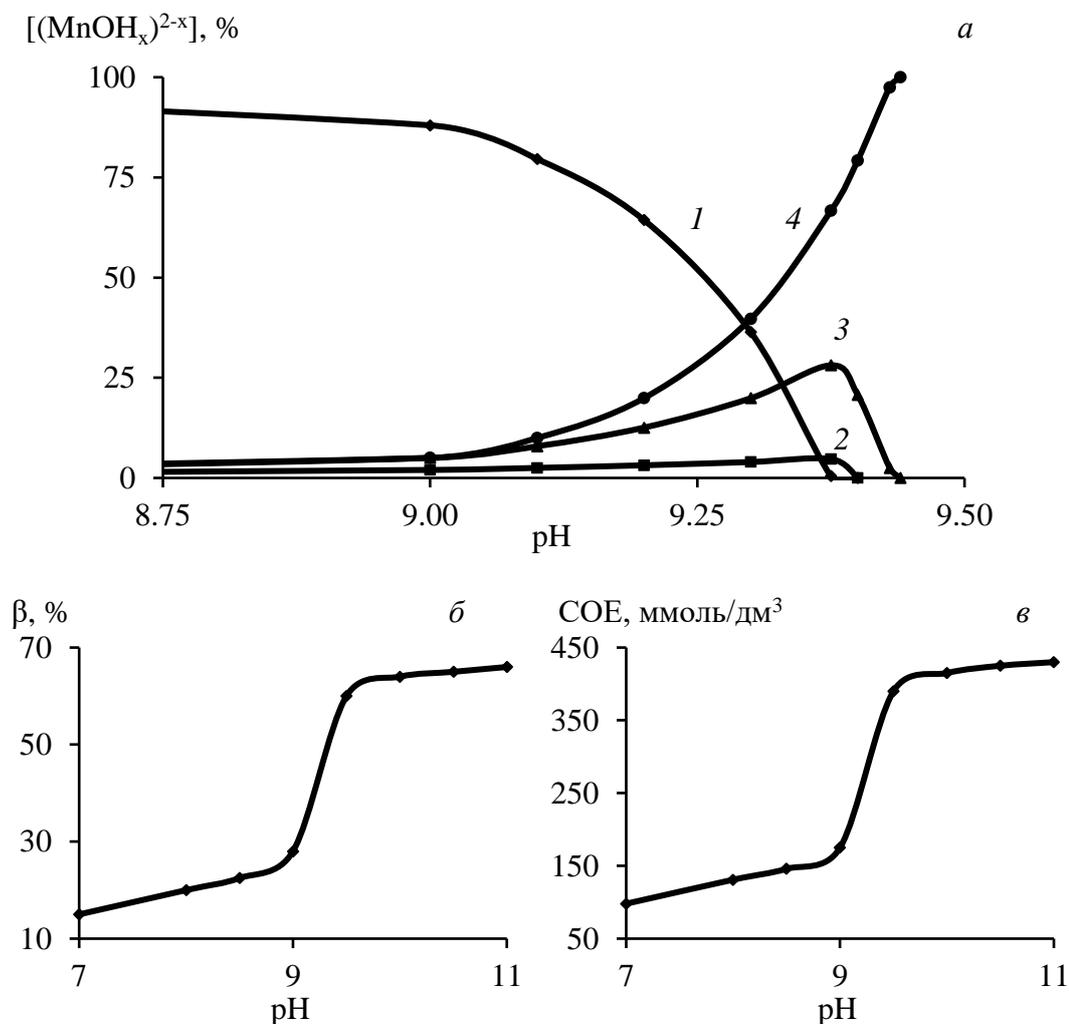


Рис. 3.10. Зависимости содержания ионных форм марганца:  $Mn^{2+}$  (1);  $MnOH^+$  (2);  $Mn(OH)_2$  (3);  $Mn(OH)_3^-$  (4) (а), степени извлечения (б) и СОЕ (в) от величины рН

Степень извлечения марганца из раствора ( $C_{исх} = 230 (4,187) \text{ мг(ммоль)/дм}^3$ ) и значения COE для смолы Lewatit MonoPlus TP207 возрастают в интервалах 25–66 % и 164–430 ммоль/дм<sup>3</sup>, соответственно, при появлении мало гидратированных однозарядных отрицательных гидроксо-ионов  $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$  при значениях pH > 9, по сравнению с сорбцией сильно гидратированных двухзарядных катионов  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ . Также увеличение общей емкости и извлечения обусловлено осаждением гидроксида марганца (II) в структуре сорбента (рис. 3.10 а)

Таблица 3.18. Извлечение марганца при Ж:Т = 200 и различных значениях pH

pH	$C_{рав},$ мг(ммоль)/дм <sup>3</sup>	$\beta, \%$	$Q_{рав} \text{ (COE)},$ ммоль/г(дм <sup>3</sup> )	$K_{рас} = Q_{рав}/C_{рав}$
7	170 (3,094)	15	0,109 (98,2)	31,7
8	160 (2,912)	20	0,146 (131,0)	45,0
8,5	140 (2,548)	30	0,218 (196,5)	77,1
9	150 (2,730)	25	0,182 (163,8)	60,0
9,5	76 (1,383)	62	0,451 (406,2)	293,7
10	61 (1,110)	69,5	0,506 (455,3)	410,2
10,5	70 (1,274)	65	0,473 (425,9)	334,3
11	74 (1,347)	63	0,459 (412,8)	306,5

### 3.1.3. Выделение цинка на Purolite S955, Lewatit TP260 и TP272

Установлено снижение степени выделения цинка ( $C_{исх} = 0,75 \text{ г/дм}^3$ ; Ж:Т = 50) смолами Purolite S955, Lewatit TP260 и TP272 от 20–88 до 0,1–2 % в диапазоне концентраций 4–500 г/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 3.11). Вероятно, это объясняется ионообменным механизмом взаимодействия катионов цинка с функциональными группами смол, которое ухудшается при возрастании концентрации конкурирующих катионов водорода. Степень извлечения ионов цинка при одинаковом удельном расходе смол (Ж:Т) и кислотности растворов убывает в ряду: S955 > TP 260 > TP 272. Анализ выходных кривых сорбции цинка показал, что статическая обменная емкость исследованных ионообменных смол ( $\text{COE}_{\text{Zn}}$ )

возрастает с увеличением равновесной концентрации элемента в растворе (рис. 3.12 а). Получены следующие степени извлечения металла из монорастворов на ионитах ( $\alpha_{Zn}$ , %) при условии Ж:Т = 50: ~75 Purolite S955; ~50 Lewatit TP260 (рис. 3.12 б).

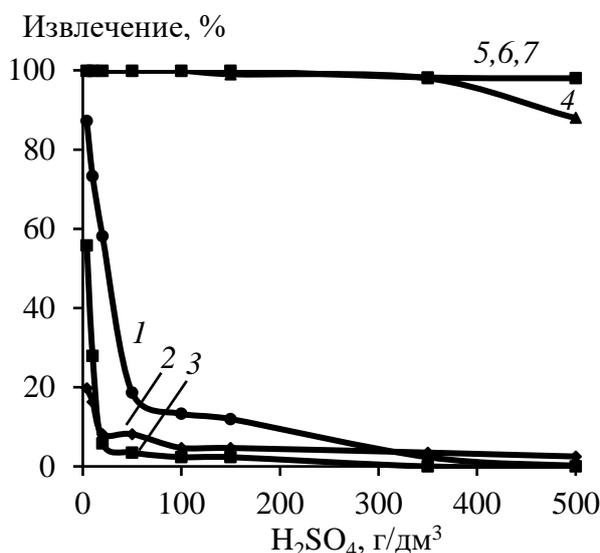


Рис.3.11. Зависимость извлечения цинка (1-3), индия (4,5), железа(III) (6,7) на S955 (1,4); TP260 (2,5,6,7); TP272 (3) от кислотности растворов

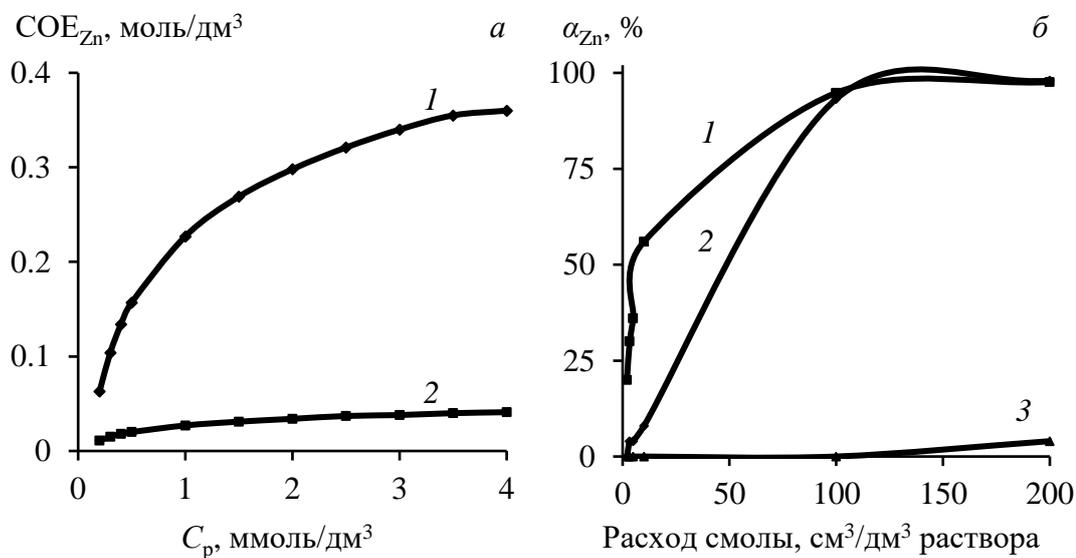


Рис.3.12. Выходные кривые сорбции (а) и зависимость извлечения (б) ионов цинка от расхода смол: 1 – Purolite S955; 2 – Lewatit TP260; 3 – Lewatit TP272

Выявлено высокое сродство сорбента Purolite S955 к ионам  $Zn^{2+}$ . Практически полное извлечение цинка достигнуто на сорбентах Purolite S955 и Lewatit TP260 при условии Ж:Т = 5 (200 см<sup>3</sup> сорбента на 1 дм<sup>3</sup> раствора). Насыщение цинком сорбента Purolite S955 происходит только в области высоких равновесных концентраций и избытка раствора по отношению к нему более чем 1000:1, что и обуславливает

прямолинейный характер зависимости  $COE_{Zn} = f(C_{рав})$  в области низких концентраций. Твердый экстрагент Lewatit TP272 при Ж:Т = 5–50 практически не сорбирует цинк: максимальное извлечение при Ж:Т = 5 составило не более 4 %.

Изотермы сорбции для сорбента Purolite S955 удовлетворительно описываются по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха (рис.3.13).

Для выявления параметров процесса сорбции элементов уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха интерпретированы графическим способом (табл. 3.19).

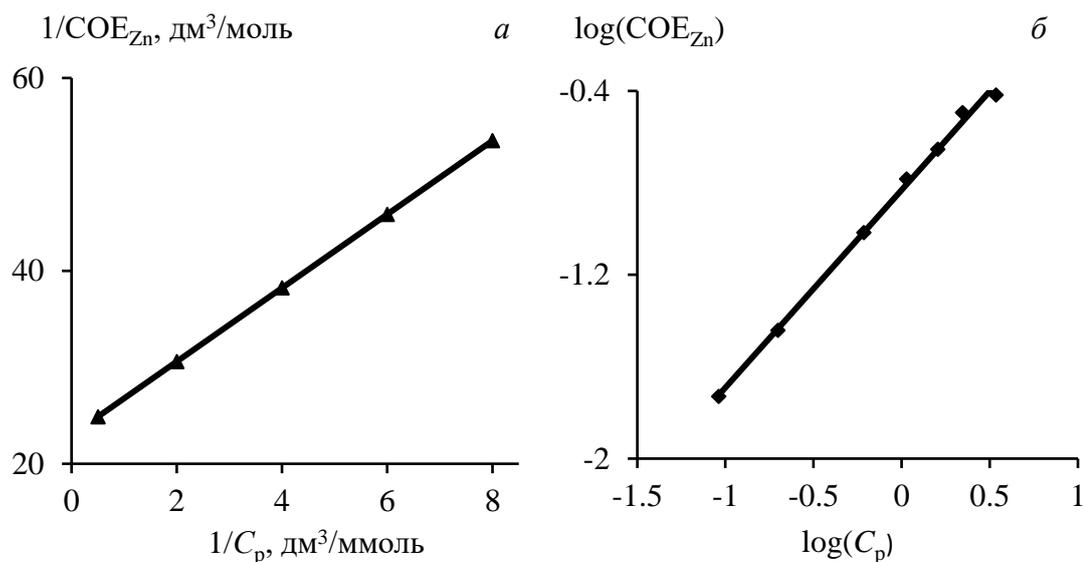


Рис.3.13. Графическое решение изотерм сорбции ионов цинка по уравнениям Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б) на смоле Purolite S955

Таблица 3.19. Характеристики процесса сорбции ионов  $Zn^{2+}$  на Purolite S955

Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
$Q_s$	$K_{ads}$	$R^2$	$K_s$	$n$	$R^2$
0,4	0,53	0,99	0,86	0,57	0,99

Высокие значения коэффициентов корреляции ( $R^2 = 0,99$ ) подтверждают удовлетворительное соответствие полученных экспериментальных данных моделям Ленгмюра и Фрейндлиха.

Таким образом, установлено:

– извлечение никеля, марганца и цинка в статике из модельных растворов на монодисперсной слабоосновной макропористой смоле с хелатными группами иминодиуксусной кислоты Lewatit TP207 описывается типичной изотермой сорбции, на которой можно выделить области применимости уравнений Генри, Фрейндлиха и Ленгмюра, а также Брунауэра-Эмметта-Теллера;

– по мере заполнения исходных функциональных центров исследованными сорбатами коэффициент распределения ( $K_{рас}$ ) снижается, при формировании структур сорбатов значения  $K_{рас}$  возрастают; степень извлечения сорбтивов из раствора ( $\beta$ , %) обратно пропорциональна остаточной равновесной концентрации металла и описывается линейными уравнением, типа  $\beta = -a \cdot C_{рав} + b$ ;

– при увеличении продолжительности взаимодействия ( $\tau$ ) и температуры раствора ( $T$ ) возрастают степень извлечения никеля ( $\beta$ ) и коэффициент распределения ( $K_{рас}$ ). Зависимость статической обменной емкости (СОЕ) от продолжительности извлечения сорбтивов при заданной температуре описывается уравнениями, типа  $СОЕ_T = c \cdot \ln(\tau) - d$ ;

– при определении лимитирующей стадии кинетики выделения сорбтивов установлено, что при малой степени заполнения смолы сорбатом ( $F$ ) преобладает внешнедиффузионный механизм сорбции; по мере увеличения  $F$  – усиливается внутридиффузионный фактор; в целом, процесс протекает в смешаннодиффузионном режиме, когда контролируется диффузией в пленке раствора и в зерне сорбента;

– константы скорости внешней диффузии ( $\gamma$ ,  $c^{-1}$ ) в несколько раз превосходят константы скорости внутренней диффузии ( $B$ ,  $c^{-1}$ ); значения коэффициента гелевой диффузии ионов металлов ( $D_r$ ) и коэффициента скорости внутренней диффузии ( $k_r$ ), наряду с константами  $\gamma$  и  $B$ , увеличиваются с ростом температуры;

– модели псевдопервого и псевдвторого порядка при обработке кинетических кривых сорбции достаточно удовлетворительно описывают экспериментальные данные ( $R_1^2 > 0,98$ ), свидетельствуя о том, что стадия химического взаимодействия сорбатов с функциональными группами сорбента и между собой может вносить определенный вклад в общую скорость процесса;

– исходя из значений величины кажущейся энергии активации ( $E_a^* < 50$  кДж/моль), предполагаем, что в итоге лимитируют скорость извлечения сорбтивов диффузионные процессы;

– по зависимости константы скорости реакции ( $k_1$ ) от температуры рассчитаны термодинамические характеристики ( $\Delta G^\#$ ,  $\Delta H^\#$ ,  $\Delta S^\#$ ) процесса

активации по теории активированного комплекса (ТАК) или переходного состояния для реагирующих частиц, превращающихся в продукты реакции;

– степень извлечения сорбтивов ( $\beta$ ) и значения COE для Lewatit TP207 возрастают для мало гидратированных однозарядных гидроксокатионов  $\text{Me}(\text{OH})^+$ , появляющихся при соответствующих значениях pH, по сравнению с сорбцией сильно гидратированных двухзарядных катионов  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$  в более кислых средах.

– при извлечении цинка на хелатных ионитах Purolite S955; Lewatit TP260 и TP272 из растворов 4–500 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлечение ионов металла снижается с 20–88 до 0,1–2 %; выявлено высокое сродство сорбента Purolite S955 к ионам Zn<sup>2+</sup>, когда практически полное извлечение цинка достигнуто на Purolite S955 и Lewatit TP260 при Ж:Т = 5; Lewatit TP272 количественно не сорбирует цинк: максимальное извлечение составило не более 4 %.

## **3.2. Извлечение из поликомпонентных растворов**

### **3.2.1. Сорбция никеля и марганца на Lewatit TP207**

Определены количественные характеристики сорбции Ni<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> из двухкомпонентных растворов (200±20 мг/дм<sup>3</sup> Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) в зависимости от изменения: Ж:Т = 50–5000 (табл. 3.20, рис. 3.14);  $\tau$  = 2–90 мин (табл. 3.22, рис. 3.16); pH = 6–11 (табл. 3.24, рис. 3.17). Показано, что в присутствии никеля в значительной степени подавляется сорбция марганца: так при Ж:Т = 50 извлечение никеля в 6,3 раза выше, чем марганца, а при Ж:Т = 5000 извлечения последнего практически не происходит. Извлечение никеля и марганца из индивидуальных растворов определяется соотношением жидкой и твердой фаз Ж/Т: при 50 никель/марганец = 2,3; при 5000 никель/марганец  $\approx$  1.

Таблица 3.20. Показатели извлечения никеля и марганца

Ж:Т	Элемент	$C_{рав}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\beta$ , %	$Q_{рав}$ (СОЕ), ммоль/дм <sup>3</sup>	$K_{рас} =$ $Q_{рав}/C_{рав}$
5000	Ni	2,56	11,8	1534,5	600,6
	Mn	4,73	0,7	144,0	30,6
2000	Ni	2,21	23,6	1227,6	554,5
	Mn	4,64	1,9	163,8	35,3
1000	Ni	1,87	35,3	919,8	490,8
	Mn	4,55	3,9	163,8	36,0
500	Ni	1,52	47,7	621,0	409,6
	Mn	4,46	5,8	122,9	27,6
200	Ni	0,92	68,2	355,7	386,1
	Mn	4,37	7,7	65,5	15,0
100	Ni	0,43	85,3	222,3	521,8
	Mn	4,19	11,5	49,1	11,7
50	Ni	0,14	95,2	124,0	521,8
	Mn	4,00	15,4	32,8	8,2

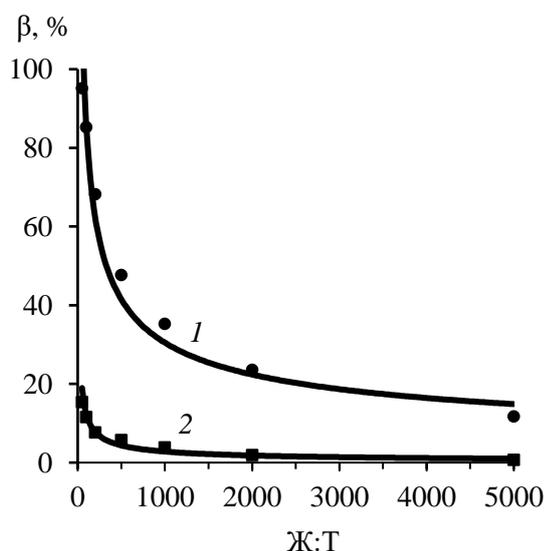


Рис. 3.14. Зависимости степени извлечения никеля (1) и марганца (2) на ионите Lewatit TP207 от отношения Ж:Т в двухкомпонентных растворах

При сорбции гидратированных катионов металлов с одинаковым зарядом селективность их извлечения возрастает с уменьшением энергии гидратации ионов [420]. При стандартных условиях энергия гидратации ионов никеля равна  $\Delta G_{Г(Ni)} = -2074$  кДж/моль, а ионов марганца  $\Delta G_{Г(Mn)} = 337$  кДж/моль [421]. Отрицательное значение энергии гидратации ионов никеля свидетельствует о том, что они самопроизвольно взаимодействуют (гидратируют) с молекулами воды, что обуславливает большее извлечение никеля из раствора по сравнению с марганцем. На изотермах сорбции никеля и марганца (рис. 3.15) также можно выделить

области применимости моделей Генри, Фрейндлиха, Ленгмюра, Брунауэра-Эметта-Теллера (БЭТ), что косвенно свидетельствует о более сильном взаимодействии типа «сорбент-сорбат» чем «сорбат-сорбат». В начальный период сорбции никеля на смоле коэффициент распределения уменьшается с 522 до 339–386, с увеличением равновесной концентрации сорбтива этот показатель возрастает до ~600, как для моно-, так и для двухкомпонентных растворов. При заполнении первичных функциональных центров смолы марганцем коэффициент распределения уменьшается:  $K_{\text{рас}} = 67\text{--}32$  для моно- и  $K_{\text{рас}} = 13\text{--}8$  для бинарного раствора. При образовании структур сорбтивов коэффициент распределения Mn снижается с 529 (Mn-раствор) до 31 (Ni-Mn раствор), что свидетельствует о снижении извлечения марганца на Lewatit TP207 в присутствии никеля.

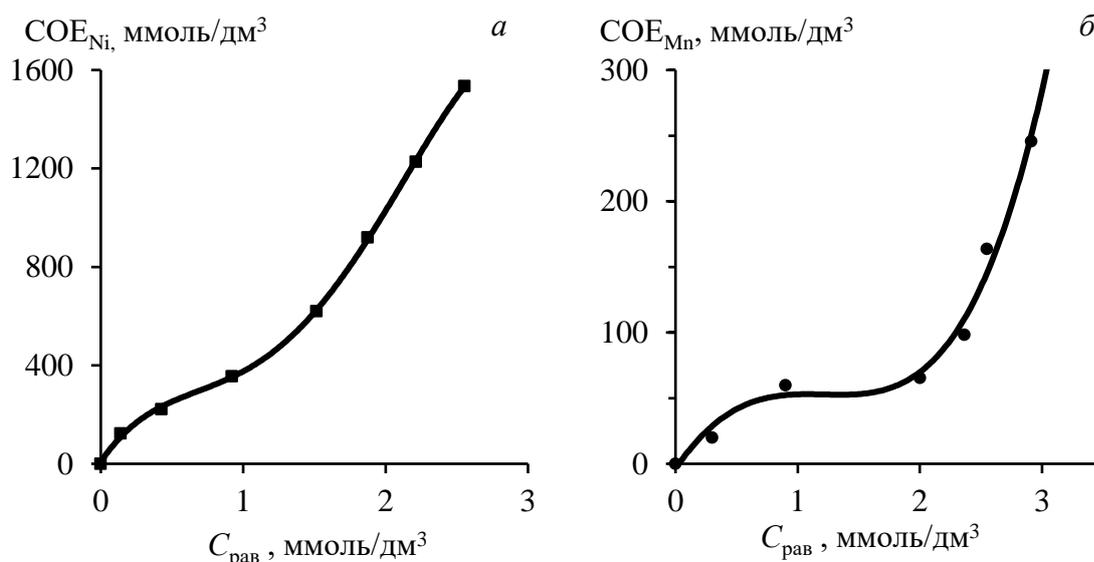


Рис. 3.15. Зависимости статической обменной емкости иона TR 207 от равновесных концентраций никеля (а) и марганца (б) в Ni-Mn растворах

При графическом решении изотерм сорбции никеля и марганца из поликомпонентных растворов по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха определены основные показатели процесса (табл. 3.21).

Таблица 3.21. Показатели сорбции элементов из Ni-Mn растворов на Lewatit TP207

Элемент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	$Q_s$	$K_{\text{ads}}$	$R^2$	$K_s$	$n$	$R^2$
Ni	1075,3	0,608	0,996	396,0	0,681	0,999
Mn	39,5	0,309	0,967	3688,1	0,722	0,921

Исходя из значений коэффициентов детерминации ( $R^2$ ) следует, что заполнение первичных функциональных центров на TP207 никелем в равной степени удовлетворительно описывается моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, однако заполнение смолы марганцем в большей степени соответствует модели Ленгмюра, по которой целесообразно сравнивать взаимодействие элементов с сорбентом Lewatit TP207 – ёмкость по никелю в 27 раз больше, чем для марганца (табл. 3.21). Константа адсорбционного равновесия («средства») характеризует энергию взаимодействия «сорбент–сорбат»: чем она больше, тем сильнее взаимодействие [422], поэтому взаимодействие в системе «Ni – Lewatit TP207» гораздо сильнее, чем для «Mn – Lewatit TP207».

Показатели извлечения никеля и марганца в зависимости от времени контакта ( $\tau$ ) при температурах 300 и 330 K приведены в табл. 3.22 и на рис. 3.16.

Таблица 3.22. Извлечение никеля и марганца из двухкомпонентных растворов при различной продолжительности процесса на ионите Lewatit TP207

$\tau$ , с	Элемент	$T = 300/330\text{ K}$			
		$C_{\text{рав}}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\beta$ , %	$Q_{\text{рав}}$ (СОЕ), ммоль/дм <sup>3</sup>	$K_{\text{рас}} = Q_{\text{рав}}/C_{\text{рав}}$
120	Ni	2,55/2,21	11,8/27,8	61,4/153,4	24,0/69,3
	Mn	4,10/3,64	10,0/13,0	81,9/98,3	20,0/27,0
300	Ni	2,39/1,87	17,7/38,9	92,0/214,6	38,6/114,5
	Mn	4,00/3,55	12,0/15,2	98,3/114,7	27,0/32,3
600	Ni	2,13/1,53	26,5/50,0	138,1/275,9	64,9/180,0
	Mn	3,91/3,46	14,0/17,4	114,7/131,0	29,3/37,9
1200	Ni	1,96/1,19	32,4/61,1	168,7/337,3	86,1/283,0
	Mn	3,82/3,46	16,0/17,4	131,0/131,0	34,3/37,9
2700	Ni	1,53/0,85	47,1/72,2	245,3/398,5	160,0/467,8
	Mn	3,82/3,46	16,0/17,4	131,0/131,0	34,3/37,9
5400	Ni	1,36/0,68	52,9/77,8	275,9/429,3	202,5/630,4
	Mn	3,64/3,46	20,0/17,4	163,8/131,0	45,0/37,9

При росте температуры в интервале 300–330 K ( $J:T = 200$ ;  $\tau = 5400$  с) увеличивается извлечение ионов металлов из бинарных растворов: 12–78 % Ni; 10–17 % Mn, что можно объяснить активацией дополнительных сорбционных центров и усилением подвижности ионов металлов. Никель в силу большего «средства» к Lewatit TP207 стремится преимущественно занять свободные центры смолы, ограничивая сорбцию марганца. Более пологая форма кинетических кривых сорбции марганца из двухкомпонентного раствора (рис. 3.16 б) подтверждает

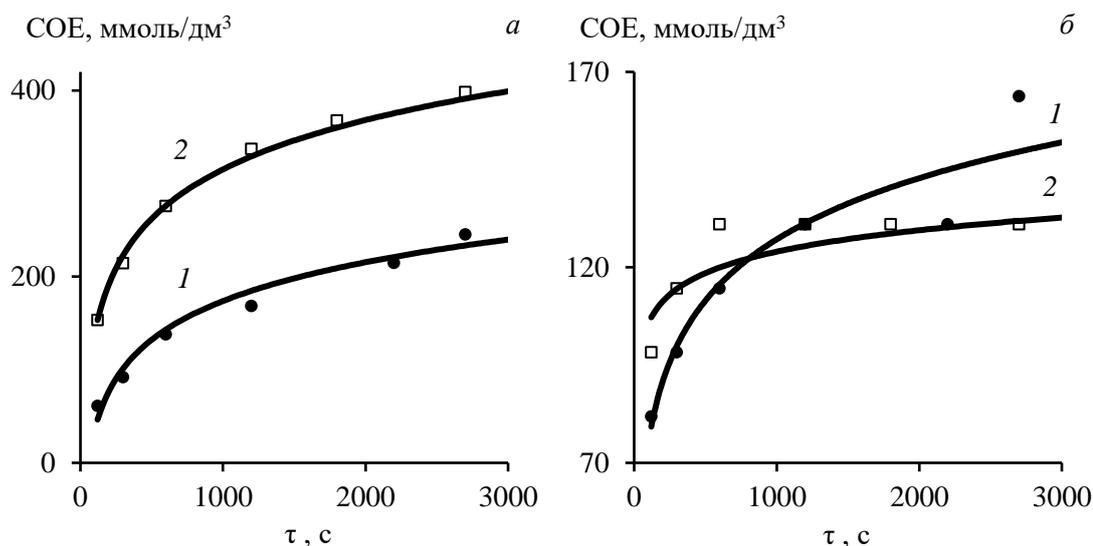


Рис. 3.16. Зависимости статической обменной емкости ионита TP 207 для никеля (а) и марганца (б) от времени контакта при  $T, K$ : 300 (1); 330 (2)

ранее сделанные выводы о существенном влиянии никеля на извлечение марганца.

Полиномиальные зависимости COE от продолжительности контакта приведены в табл. 3.23.

Таблица 3.23. Уравнения кинетических кривых сорбции никеля и марганца на Lewatit TP207 при температурах 300 и 330 K

Элемент	$T, K$	Полином	$R^2$
Ni	300	$COE = 59,3 \ln(\tau) - 236,2$	0,99
	330	$COE = 76,4 \ln(\tau) - 212,4$	0,92
Mn	300	$COE = 18 \ln(\tau) - 3,8$	0,99
	330	$COE = 10,5 \ln(\tau) + 53,7$	0,81

Показатели сорбционного извлечения никеля и марганца ионитом TP207 в зависимости от значения pH представлены в табл. 3.24.

На рис. 3.17 приведены зависимости степени извлечения никеля и марганца сорбентом TP207 и его статической обменной емкости. В бинарном растворе увеличение извлечения элементов происходит в диапазоне pH: 8,0–9,5  $\beta_{Ni} = 88 \%$ ; 8,0–10,0  $\beta_{Mn} = 60 \%$ , что связано с появлением мало гидратированных однозарядных гидроксокатионов  $Ni(OH)^+$ ,  $Mn(OH)^+$  и усилением степени ионизации функциональных групп слабокислотного сорбента.

Установлено, что наличие марганца в бинарном растворе несколько уменьшает сорбцию никеля при  $pH > 8,5$ . Коэффициент распределения никеля в объеме ионита при извлечении из монокомпонентного раствора при росте pH от 6

до 8,5 постепенно увеличивается с 314 до 840, а при извлечении из двухкомпонентного – с 241 до 746.

Таблица 3.24. Параметры сорбционного извлечения элементов из двухкомпонентных растворов на Lewatit TP207 при разных pH

pH	Элемент	$C_{\text{рав}}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\beta$ , %	$Q_{\text{рав}}$ (COE), ммоль/дм <sup>3</sup>	$K_{\text{рас}} = Q_{\text{рав}}/C_{\text{рав}}$
6,0	Ni	1,31	54,7	315,7	240,6
	Mn	3,81	9,0	67,7	17,8
7,0	Ni	1,29	55,3	319,0	246,5
	Mn	3,77	9,9	74,9	19,9
8,0	Ni	1,26	56,5	325,1	258,0
	Mn	3,64	13,0	98,3	27,0
8,5	Ni	0,60	79,4	444,6	746,0
	Mn	2,95	29,5	222,5	75,4
9,0	Ni	0,43	85,3	475,2	1115,5
	Mn	2,18	47,8	360,4	165,0
9,5	Ni	0,34	88,2	490,5	1438,4
	Mn	1,85	55,8	420,5	227,3
10,0	Ni	0,29	90,0	499,7	1723,0
	Mn	1,66	60,4	455,4	275,0
11,0	Ni	0,34	90,0	499,7	1723,0
	Mn	1,64	60,9	458,6	280,0

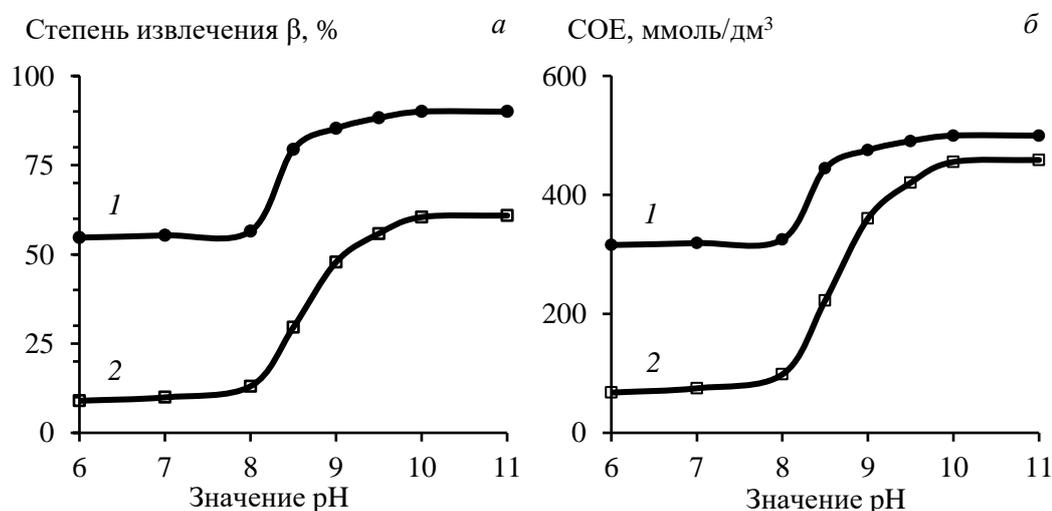


Рис. 3.17. Зависимости « $\beta$  – pH» (а) и «COE – pH» (б) ионита Lewatit TP207 для Ni (1) и Mn (2) от pH растворов Ni-Mn

При величине pH = 10 интенсифицируется процесс образования анионных комплексов марганца, конкурирующих с анионными комплексами цинка за взаимодействие со смолой Lewatit TP207, что приводит к высоким значениям  $K_{\text{рас}}$  для одно/двухкомпонентных растворов: 8094/1723.

Отсюда, при сорбции никеля из бинарных Ni-Mn растворов макропористым катионитом с хелатными группами иминодиуксусной кислоты оптимальными параметрами являются: температура 60 °С и  $pH \leq 8,5$ .

Итак, в ходе проведенных исследований установлено, что при совместном извлечении  $Ni^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  из поликомпонентных растворов на Lewatit TP207 присутствие никеля в значительной степени подавляет сорбцию марганца: так при Ж:Т = 50 извлечение никеля в 6,3 раза выше, чем марганца, а при Ж:Т = 5000 извлечения последнего практически не происходит, вследствие более низких значений энергии гидратации ионов никеля ( $\Delta G_{T(Ni)} = -2074$  кДж/моль), по сравнению с ионами марганца ( $\Delta G_{T(Mn)} = 337$  кДж/моль): емкость TP207 по никелю в 27 раз больше, чем для марганца. Также увеличение общей емкости и извлечения обусловлено осаждением гидроксида никеля при  $pH > 8,5$  в структуре сорбента.

### **3.2.2. Отделение цинка от кальция и магния на Lewatit TP207**

При сорбции тяжелых металлов из кислых ( $pH < 5$ ) растворов степень насыщения ионитов увеличивается по мере возрастания исходного значения pH раствора, вследствие уменьшения конкурирующего влияния ионов водорода [423, 424]. На практике процесс сорбционной доочистки, в частности от цинка, осуществляется после операции нейтрализации, поэтому необходимо определить влияние значения pH растворов в нейтральной и щелочной области ( $pH \geq 6$ ). Цинк обладает амфотерными свойствами и его форма нахождения в растворе изменяется в зависимости от pH (рис. 3.18), что сказывается на эффективности его извлечения Lewatit TP207. Сорбцию цинка (12,7 мг/дм<sup>3</sup>) проводили после подщелачивания растворов и удаления образующегося гидролитического осадка. При добавлении щелочи к исходному раствору происходило снижение концентрации цинка

(0,45 мг/дм<sup>3</sup>), в соответствие с теоретическими данными [425] процесса осаждения гидроксида цинка.

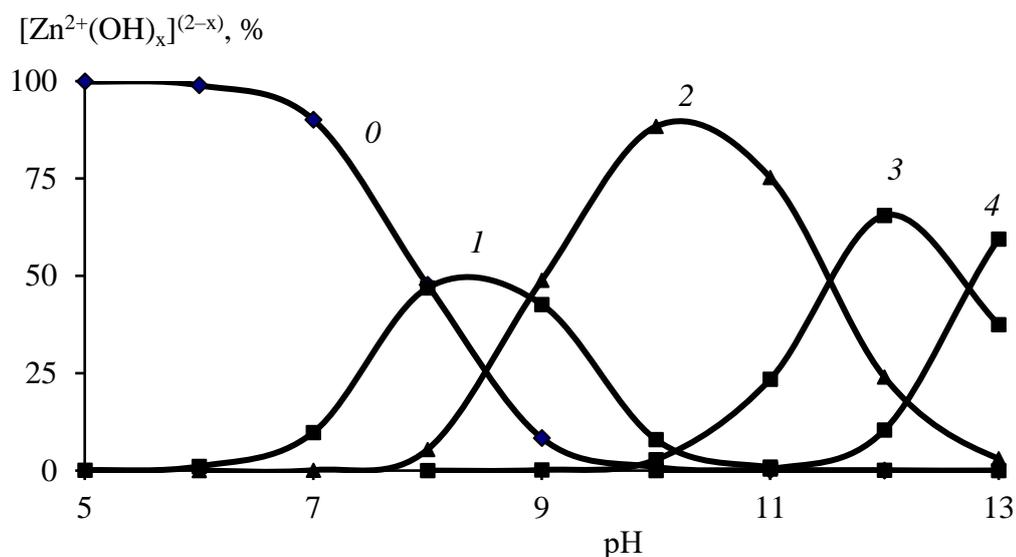


Рис.3.18. Содержание гидроксокомплексов цинка в зависимости от величины pH при значениях  $x = 0-4$  (0-4)

Максимальное осаждение цинка достигается при  $\text{pH} = 8,6$ ; при  $\text{pH} > 8,6$  образуются растворимые анионные гидроксокомплексы цинка ( $\text{Zn}[\text{OH}]_3^-$ ,  $\text{Zn}[\text{OH}]_4^{2-}$ ) и растет его концентрация в растворе [426]. Выявлено оптимальное значение  $\text{pH} = 7,9-8,6$  для извлечения цинка свыше 88 % (табл. 3.25).

Таблица 3.25. Показатели сорбции цинка в зависимости от значения pH

pH	$Z_{\text{нск/равн}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{COE}_{\text{Zn}}$ , г/дм <sup>3</sup>	$\varepsilon_{\text{Zn}}$ , %	$K_{\text{рав}}/\lg K_{\text{рав}}$
6,2	12,70/3,68	9,02	71,0	2451,1/3,4
7,2	11,75/2,86	8,89	75,7	3108,4/3,5
7,9	4,06/0,46	3,60	88,7	7826,1/3,9
8,6	0,45/0,02	0,43	95,6	21500/4,3
10,5	5,94/1,23	4,71	79,3	3829,3/3,6
11,2	7,86/4,55	3,31	42,1	727,5/2,9

Характер зависимостей « $\text{COE}_{\text{Zn}}-\text{pH}$ » и « $[\text{Zn}]-\text{pH}$ » аналогичный (рис. 3.19). Анионные гидроксокомплексы цинка извлекаются при  $\text{pH} = 10,5-11,2$  посредством реализации координационных связей с аминогруппами амфолита Lewatit TP207, поскольку взаимодействие с карбоксильными группами смолы не осуществляется. Цинк в составе гидроксокаатиона  $[\text{ZnOH}]^+$  заметно сорбируется при  $\text{pH} \sim 10,5$  в сравнении с  $\text{pH} = 11,2$ , обеспечивая высокую ёмкость смолы и извлечение.

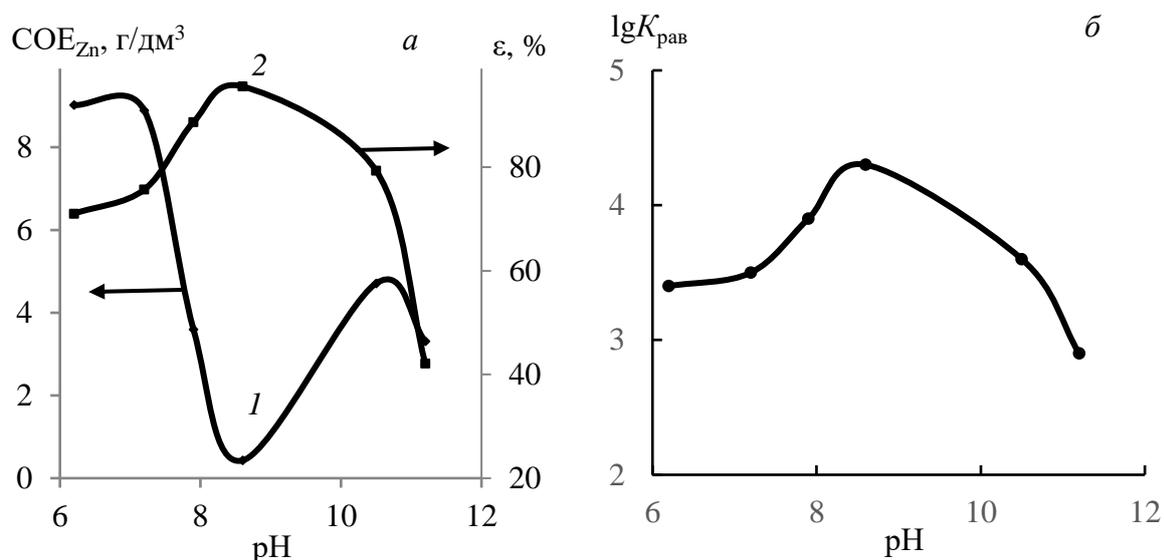


Рис. 3.19. Зависимость  $COE_{Zn}$ , (1а), извлечения (2а) цинка и коэффициента распределения (б) от величины рН

Сорбционная емкость Lewatit TP207 в  $Na^+$ -форме по Zn, Ca, и Mg из монорастворов возрастает с увеличением равновесной концентрации элементов в растворе; характер выходных кривых сорбции свидетельствует о сродстве ионита к этим металлам (рис. 3.20).

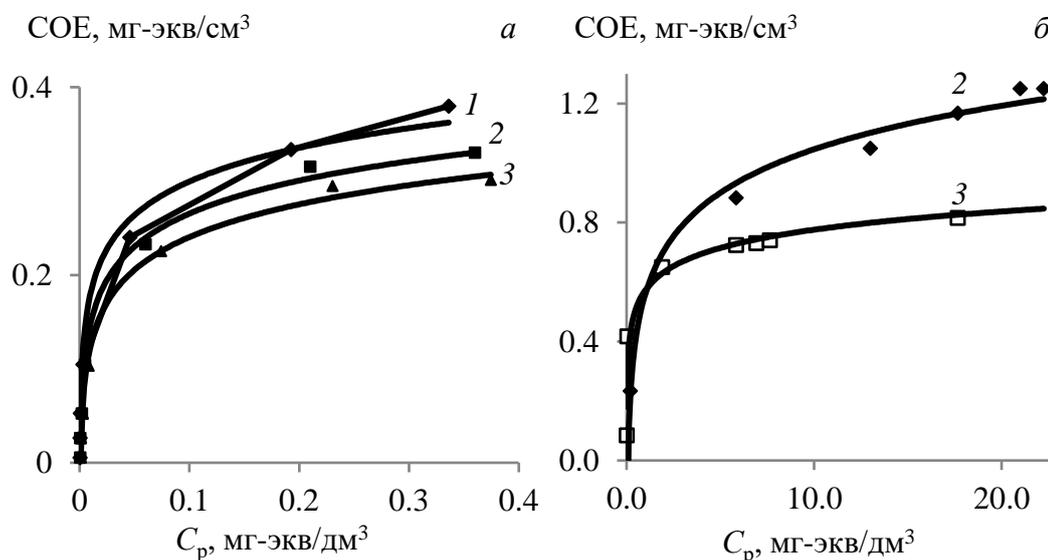


Рис. 3.20. Изотермы сорбции цинка (1), кальция (2), магния (3) с исходной концентрацией, мг-экв/дм<sup>3</sup>: 0,5 (а); 23,5 (2б); 8,5 (3б)

На рис. 3.21 представлены графические зависимости изотерм сорбции согласно моделям Ленгмюра и Фрейндлиха, которые удовлетворительно описывают экспериментальные данные, вследствие высоких значений коэффициентов корреляции (табл. 3.26).

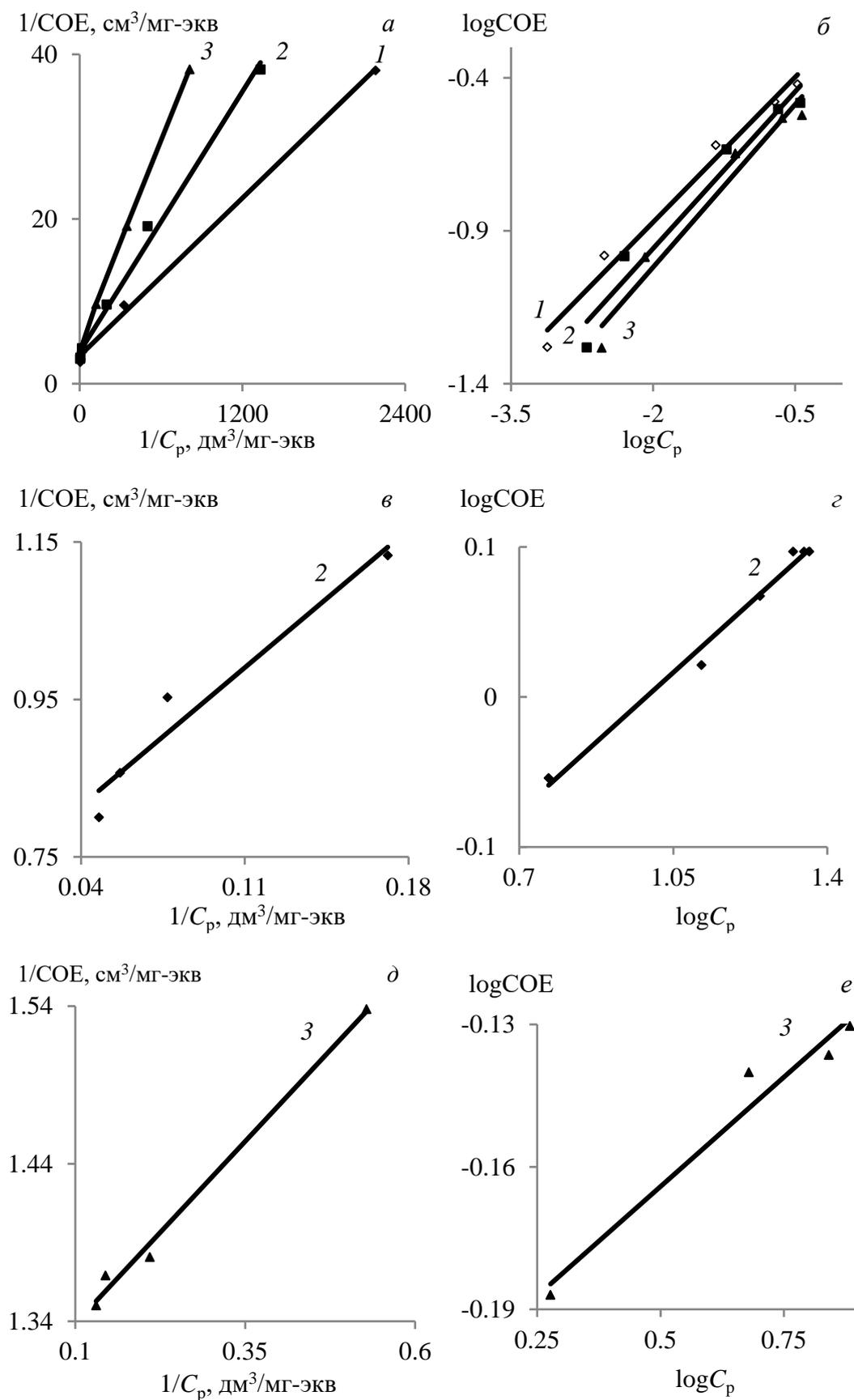


Рис. 3.21. Зависимости « $1/COE-1/C_p$ » (*a, в, д*) и « $\log COE-\log C_p$ » (*б, г, е*) для изотерм сорбции цинка (1); кальция (2); магния (3) при исходной концентрации элементов, мг-экв/дм<sup>3</sup>: 0,5 (*a, б*); 23,5 (*в, г*); 8,5 (*д, е*)

Таблица 3.26. Параметры сорбции элементов

Концентрация элемента, мг-экв/дм <sup>3</sup>	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	$Q_s$ , мг-экв/см <sup>3</sup>	$K_{ads}$	$R^2$	$K_s$	$n$	$R^2$
0,5 Zn	0,30	211,25	0,99	-0,24	0,32	0,98
0,5 Ca	0,26	146,15	0,99	-0,27	0,34	0,96
0,5 Mg	0,27	86,74	0,99	-0,3	0,35	0,96
23,5 Ca	1,41	0,28	0,95	-0,26	0,26	0,99
8,5 Mg	0,78	2,80	0,99	-0,21	0,09	0,96

При малых концентрациях элементов (0,5–25,0 мг-экв/дм<sup>3</sup>) процесс сорбции на Lewatit TP207 точнее описывается уравнением Ленгмюра.

Наибольшее значение  $K_{ads} = 211,25$  получено для цинка, что свидетельствует о высоком сродстве ионита к данному элементу, которое снижается в ряду металлов:  $Zn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ , хотя емкость амфолита по цинку сопоставима по величине с кальцием и магнием.

Значения константы  $K_s$  в уравнении Фрейндлиха позволяют дать количественную оценку меры сродства смолы к извлекаемому иону, которая близка для исследованных компонентов.

При повышении исходной концентрации в растворе (мг-экв/дм<sup>3</sup>) Ca = 0,5–23,5 и Mg = 0,5–8,5 предельная емкость ионита (мг-экв/см<sup>3</sup>) повышается: 0,26–1,41 Ca; 0,27–0,78 Mg, что обуславливает существенную конкуренцию за переход в фазу ионита при совместной сорбции катионов жесткости и цинка. При сравнении формы выходных кривых сорбционного извлечения Zn, Ca, Mg с исходной концентрацией 0,5 мг-экв/дм<sup>3</sup> каждого элемента установлена их идентичность как для моно-, так и для поликомпонентных растворов (табл.3.27, рис. 3.22).

Таблица 3.27. Параметры сорбции элементов из трехкомпонентного раствора с исходной концентрацией 0,5 мг-экв/дм<sup>3</sup>

Элемент	$Q_s$ , мг-экв/см <sup>3</sup>	$K_{ads}$	$R^2$
Zn	0,32	46,03	0,99
Ca	0,29	32,61	0,99
Mg	0,24	30,28	0,99

Из разбавленных растворов Lewatit TP207 эффективно поглощает цинк и ионы жесткости, достигая суммарной емкости  $Q_s = 0,85$  мг-экв/дм<sup>3</sup>. Уменьшение

абсолютных значений константы Ленгмюра  $K_{ads}$  в поликомпонентном растворе, по сравнению с индивидуальными растворами, является следствием конкуренции одновременно сорбирующихся ионов металлов.

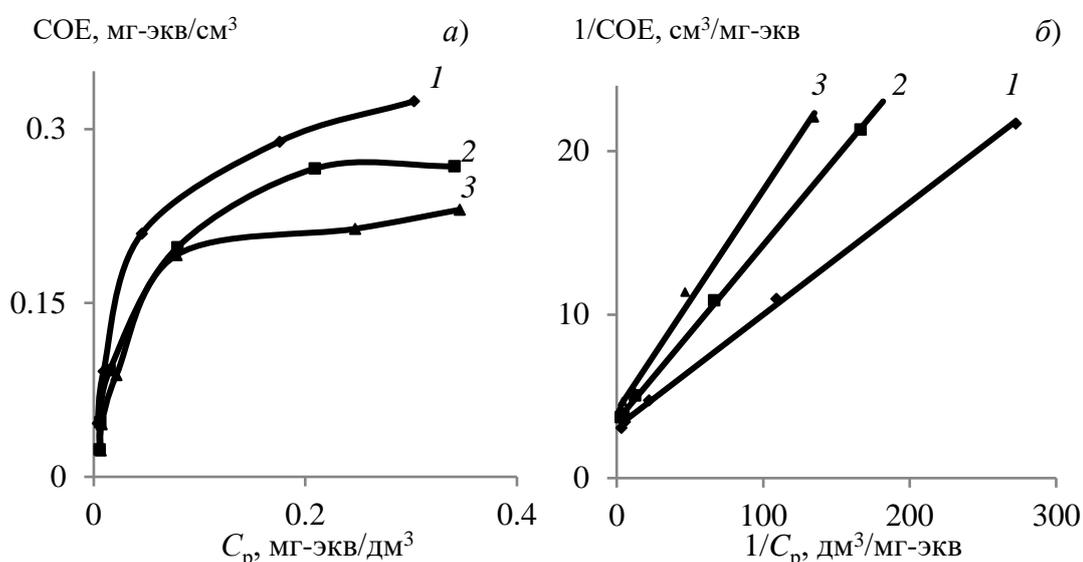


Рис. 3.22. Изотермы сорбции из 0,5 мг-экв/дм<sup>3</sup> Zn-Ca-Mg раствора (а) и их графическое решение по уравнению Ленгмюра (б) для цинка (1), кальция (2), магния (3)

При увеличении содержания ионов кальция до 17,3 и магния до 11,1 мг-экв/дм<sup>3</sup> при малом соотношении Ж:Т преимущественно сорбируются катионы жесткости (рис. 3.23), которые вытесняются из фазы смолы ионами цинка, что подтверждает вывод о большем сродстве Lewatit TP207 к данному металлу. Изучение кинетики извлечения металлов производили из растворов моно- и

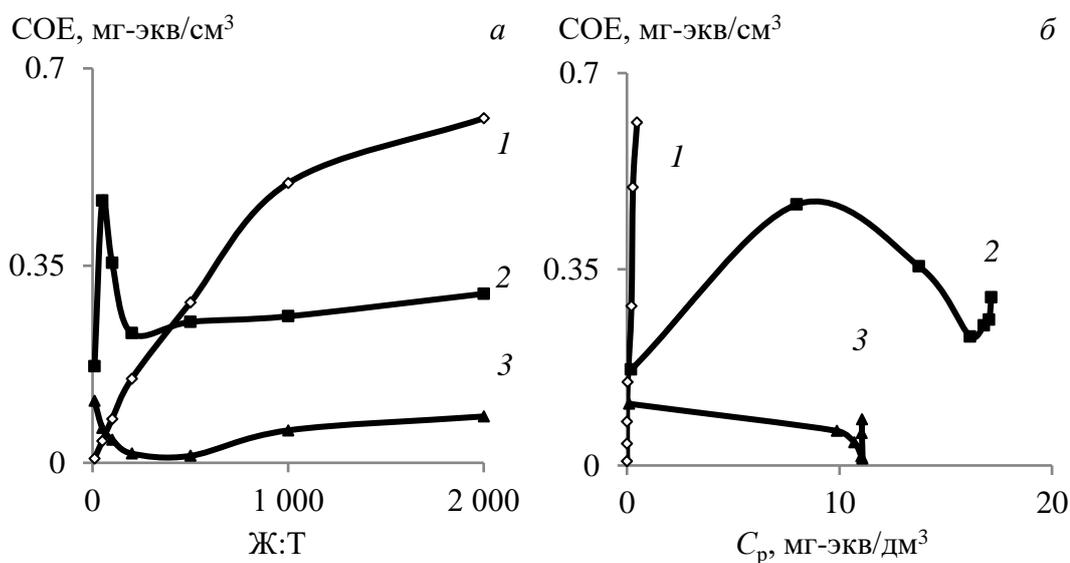


Рис. 3.23. Изотермы сорбции (а, б) цинка (1), кальция (2), магния (3) с исходной концентрацией, мг-экв/дм<sup>3</sup>: 0,5 (1); 17,3 (2); 11,1 (3)

поликомпонентных с исходным  $pH = 5,15-6,1$  в зависимости от крупности зерен сорбента, природы ионогенных групп, концентрации металлов-примесей и температуры системы.

Для оценки величины энергетического барьера исследовали сорбцию цинка, кальция и магния из растворов с исходной концентрацией  $0,05 \text{ г-экв/дм}^3$  при  $T = 298-348 \text{ K}$ , соотношении Ж:Т = 150.

Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов на Lewatit TP207 в  $\text{Na}^+$ -форме (рис. 3.24) свидетельствуют о достижении равновесия в течение 30–60 мин с начала процесса, а повышение температуры увеличивает скорость сорбции ионов.

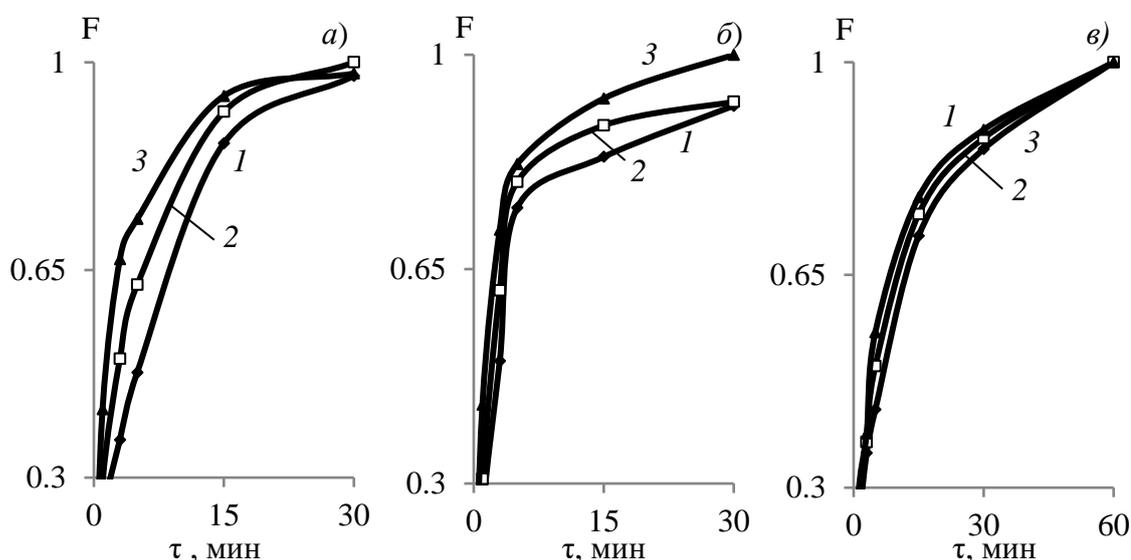


Рис. 3.24. Выходные кривые сорбции в координатах «F–τ» Zn (а), Ca (б); Mg (в) при температуре, K: 298 (1); 323 (2); 348 (3)

Опытные значения подставляли в выражения, отражающие зависимости процессов химического взаимодействия и гелевой (внутренней) диффузии.

Прямолинейные зависимости в координатах « $Q_{\tau}-\tau^{0,5}$ » (рис. 3.25) и значения коэффициентов корреляции (табл. 3.28) подтверждают, что стадия внутренней диффузии лимитирует сорбционный процесс. Для выявления вклада химического взаимодействия в фазе ионита константы скорости ( $K_1, K_2$ ) и равновесные емкости ( $Q_e$ ) вычислены как тангенсы угла наклона и пересечения с осью ординат соответствующих прямых (табл. 3.29, рис.3.26). Показано, что сорбция  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в большей степени соответствует модели второго порядка, исходя из

значений коэффициентов корреляции. Уравнение модели первого порядка идентично уравнению для пленочной диффузии, поэтому менее пригодно для описания исследованного процесса.

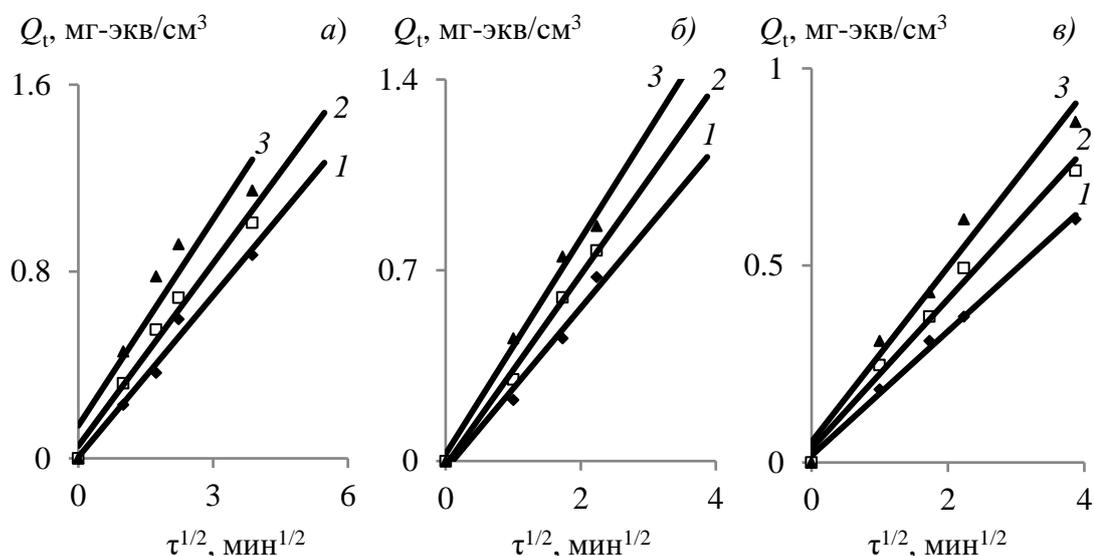


Рис. 3.25. Зависимость “ $Q_t - \tau^{1/2}$ ” для сорбции ионов цинка (а), кальция (б), магния (в) при температурах,  $K$ : 298 (1); 323 (2); 348 (3)

Таблица 3.28. Коэффициенты скорости внутренней диффузии

Элемент	Температура, $K$	$k_d$ , мг-экв/(см <sup>3</sup> ·мин <sup>1/2</sup> )	$R^2$
Zn	298	0,23	0,98
	323	0,26	0,98
	348	0,294	0,91
Ca	298	0,30	0,98
	323	0,35	0,99
	348	0,39	0,98
Mg	298	0,16	0,99
	323	0,19	0,987
	348	0,22	0,97

Таблица 3.29. Параметры кинетических моделей сорбции ионов металлов

Элемент	$T, K$	Модель первого порядка			Модель второго порядка		
		$Q_e$	$K_1, c^{-1}$	$R^2$	$Q_e$	$K_2, cm^3/(mg\text{-экв}\cdot мин)$	$R^2$
Zn	298	1,02	0,166	0,97	1,015	0,22	0,99
	323	1,06	0,195	0,98	1,07	0,31	
	348	1,1	0,244	0,95	1,25	0,48	
Ca	298	1,03	0,285	0,98	0,9	0,42	
	323	1,04	0,314	0,99	0,96	0,52	
	348	1,1	0,33	0,97	1,09	0,63	
Mg	298	1,04	0,128	0,98	0,86	0,22	
	323	1,08	0,13	0,94	0,98	0,24	
	348	1,14	0,132	0,85	1,1	0,24	

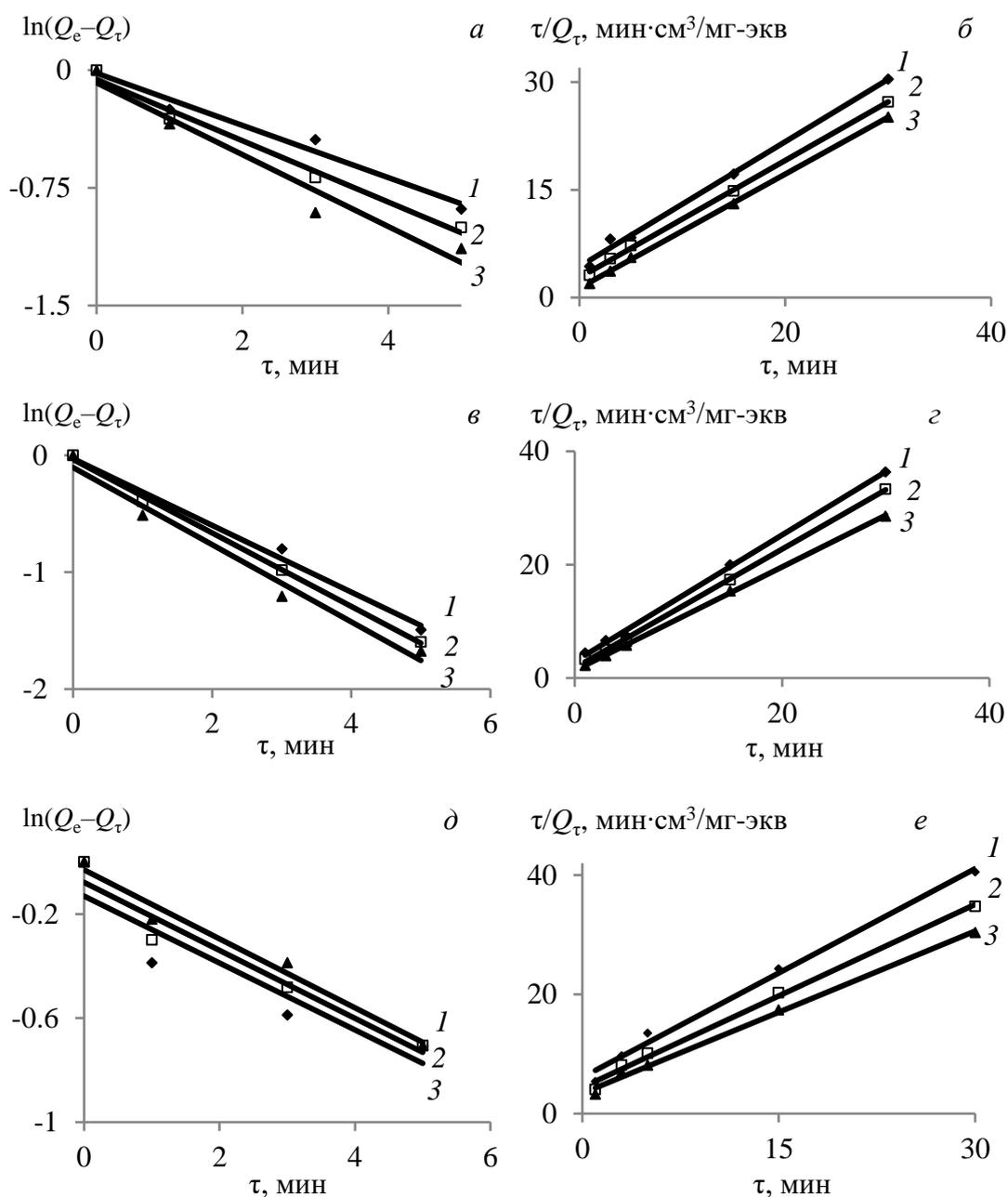


Рис. 3.26. Зависимости “ $\ln(Q_e - Q_t) - \tau$ ” и “ $\tau/Q_t - \tau$ ” для сорбции  $Zn^{2+}$  (а, б),  $Ca^{2+}$  (в, з),  $Mg^{2+}$  (д, е) при температуре,  $K$ : 298 (1), 323 (2), 348 (3)

Величина энергии активации ( $\Delta E_{\text{каж}}$ ) составила, кДж/моль ( $kT$ ): 12,96 (5,3)  $Zn$ ; 6,87 (2,8)  $Ca$ ; 1,54 (0,6)  $Mg$ . Сравнительно невысокие значения  $\Delta E_{\text{каж}} < 20$  кДж/моль (8,2  $kT$ ) свидетельствуют о том, что скорость сорбции на Lewatit TP207 лимитируется диффузионными процессами [428, 429].

При извлечении элементов из разбавленных 0,7 мг-экв/дм<sup>3</sup> растворов (рис. 3.27, табл. 3.30) в координатах « $\ln(1-F) - \tau$ » получены прямолинейные зависимости, что указывает на пленочный механизм сорбции элементов.

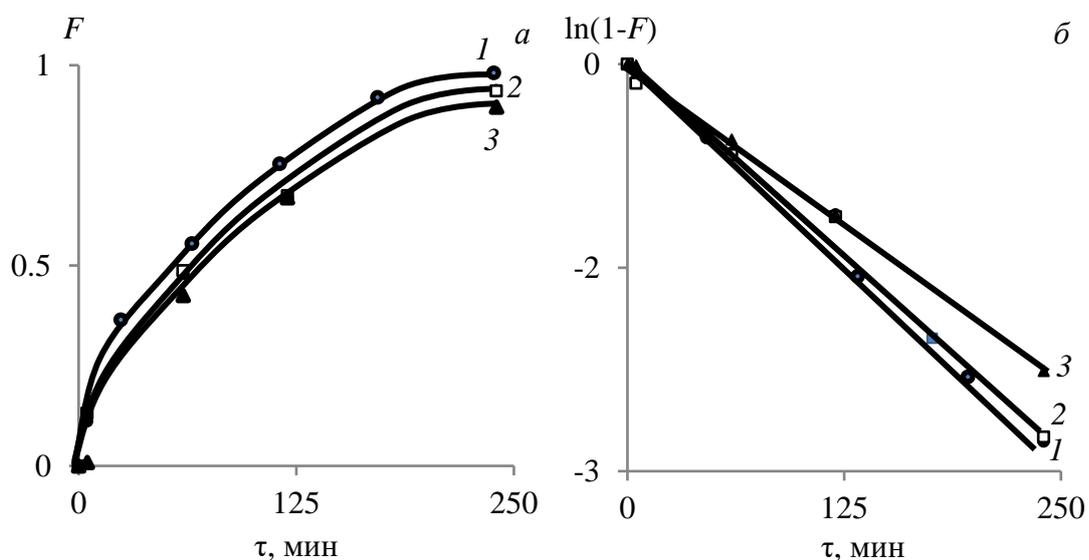


Рис. 3.27. Зависимости « $F - \tau$ » (а) и « $\ln(1-F) - \tau$ » (б) при сорбции цинка (1); кальция (2); магния (3)

Таблица 3.30. Показатели сорбции элементов из разбавленных растворов

Элемент	Форма ионита	$r_{\text{зерна}} \cdot 10^2$ , см	$B \cdot 10^3$ , $\text{с}^{-1}$	$\tau_{0,5}$ , мин	$D \cdot 10^7$ , $\text{см}^2/\text{с}$	СОЕ, мг-экв/см <sup>3</sup>
Zn <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	7,9	0,178	64,5	0,470	0,685
Ca <sup>2+</sup>			0,175	65,7	0,461	
Mg <sup>2+</sup>			0,157	73,4	0,412	
Zn <sup>2+</sup>		6,1	0,213	54,0	0,433	
		5,1	0,246	46,8	0,418	
	Ca <sup>2+</sup>	7,9	0,150	76,7	0,395	0,595
	H <sup>+</sup>		0,117	98,3	0,308	0,434

Опытные данные подтверждают меньшее сродство Lewatit TP207 к Mg<sup>2+</sup>. Сорбция Zn<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> на ионите в Na<sup>+</sup>-форме протекает практически с одинаковой скоростью, о чем свидетельствуют величины константы скорости обмена ( $B$ ) и продолжительность насыщения ионита на 50 % – время полуобмена ( $\tau_{0,5}$ ).

При увеличении радиуса зерна ионита  $r_{\text{зер}} = 0,051-0,079$  см константа скорости пленочной диффузии уменьшается  $B = (0,246-0,178) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , а время полуобмена увеличивается 46,8–64,5 мин. Существенного влияния на равновесную СОЕ размер зерна не оказывает.

Изменение ионной формы смолы в ряду Na<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-H<sup>+</sup> приводит к снижению равновесной ёмкости амфолита 0,685–0,434 мг-экв/см<sup>3</sup> и константы скорости  $B = (0,178-0,117) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , что обусловлено значительным конкурентным влиянием

ионов водорода и кальция при сорбции цинка. Показатели процесса при выделении элементов из моно- и поликомпонентных растворов могут существенно отличаться. Выходные кинетические кривые сорбции ионов цинка, кальция, магния с различной исходной концентрацией смолой Lewatit TP207 в  $\text{Na}^+$ -форме представлены на рис. 3.28, 3.29.

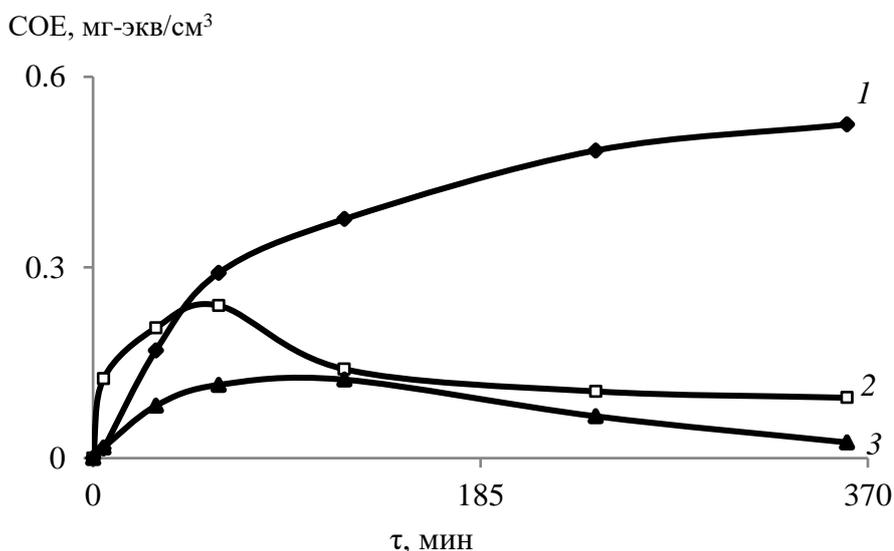


Рис. 3.28. Интегральные кинетические кривые сорбции цинка (1), кальция (2) и магния (3) из раствора (0,65 мг-экв/дм<sup>3</sup>)

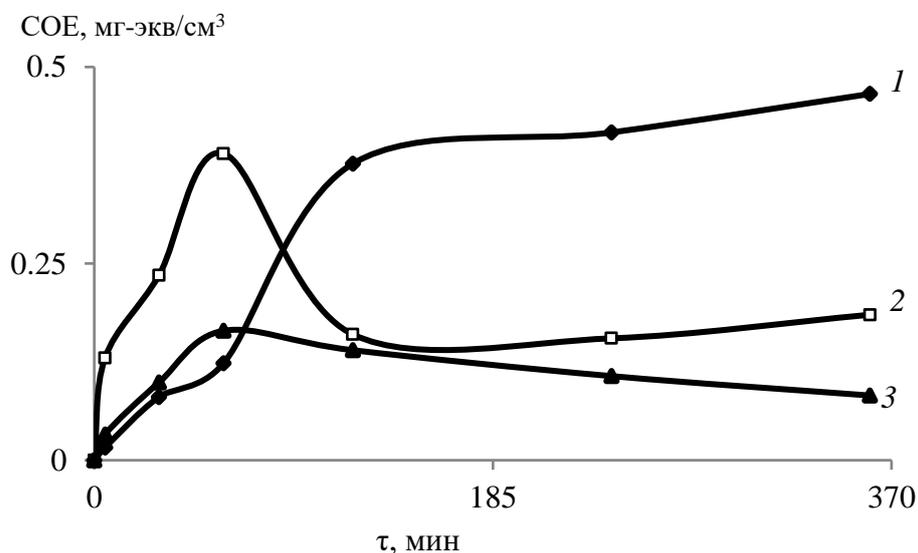


Рис. 3.29. Выходные кривые сорбции в координатах «СОЕ –  $\tau$ » из растворов ионов металлов с концентрацией, мг-экв/дм<sup>3</sup>: 0,7 Zn (1); 14,4 Ca (2); 7,2 Mg (3)

Установлено, что скорость извлечения ионов кальция из бинарных растворов с концентрацией  $\text{Ca}:\text{Zn} = 1-20$  в течение первого часа контакта со смолой Lewatit TP207 больше, чем ионов цинка. Ранее установлено, что ионит в  $\text{Na}^+$ -форме

в одинаковой степени сорбирует кальций и цинк, однако скорость установления равновесия при сорбции цинка на ионите в кальциевой форме несколько ниже, чем в натриевой. Смола в начале процесса сорбции насыщается кальцием, который затем вытесняется из фазы ионита ионами цинка. Магний поглощается сорбентом незначительно.

Статическая обменная емкость по цинку в обоих случаях составила  $COE = 0,5$  мг-экв/см<sup>3</sup>. Полная статическая обменная емкость достигается за время контакта 360 мин и увеличивается  $PCOE = 0,64-0,75$  мг-экв/см<sup>3</sup>.

Исходная форма ионита не влияет на извлечение ионов цинка из поликомпонентного Zn-Mg-Ca раствора, поскольку в процессе сорбции она приобретает Ca-форму.

Проведенными исследованиями установлено:

- оптимальное значение  $pH = 7,9-8,6$  для извлечения свыше 95 %  $Zn^{2+}$ ; в остальном цинка количественно сорбируются смолой Lewatit TP207;

- с увеличением равновесной концентрации элементов ёмкость ионита растёт, а сродство и энергия активации уменьшаются в ряду  $Zn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ ;

- в разбавленных растворах (0,05 г-экв/дм<sup>3</sup>) скорость процесса сорбции элементов на Lewatit TP207 лимитируется гелевой диффузией и химическим взаимодействием; кинетические кривые сорбции элементов соответствуют модели второго порядка ( $R_2^2 > 0,99$ );

- в поликомпонентном растворе смола насыщается кальцием, который может вытесняться цинком;

- изменение ионной формы смолы Lewatit TP207 в ряду  $Na^+ - Ca^{2+} - H^+$  приводит к снижению равновесной ёмкости амфолита и константы скорости в полтора раза, что обусловлено значительным конкурентным влиянием ионов водорода и кальция при сорбции цинка.

### 3.2.3. Сорбция Ni, Zn, Cu, Fe на Purolite S955, Lewatit TP207, TP272 в статике

Исследована возможность использования сорбционной технологии для очистки никельсодержащих растворов (табл. 3.31) от металлов-примесей на Purolite S955, Lewatit TP207 и TP272 в  $H^+$ -форме.

Таблица 3.31. Состав модельных двухкомпонентных растворов

Наименование раствора	Уд. вес, г/см <sup>3</sup>	Содержание, г/дм <sup>3</sup>				
		Ni	Zn	Cu	Fe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Ni–Cu	1,250	88,56	0,015	0,52	<0,005	4,7
Ni–Fe <sup>3+</sup>	1,193	75,87	0,012	0,0019	0,34	
Ni–Zn	1,261	85,57	7,1	0,0020	<0,002	
Технологический		147,6	2,02	0,36	0,17	9,8

При сорбции металлов-примесей из технологического раствора извлечение элементов пропорционально возрастает с увеличением отношения Т:Ж в интервале 0,01–0,1, достигая максимума при Т:Ж = 0,1 (рис. 3.30).

Определены максимальные значения степени извлечения ионов металлов из модельных поликомпонентных растворов, а также технологических состава, %: ~64 медь, 8–12 цинк и железо, ~1 никель на Lewatit TP207; ~49 железа(III), ~14 цинк и медь на Purolite S955.

Влияние конкурирующих элементов при сорбции из модельных бинарных растворах «Ni–Me» показано в табл. 3.32.

Таблица 3.32. Показатели статической сорбции ионов из модельных растворов

Ионит	Степень извлечения, %/ COE, ммоль/дм <sup>3</sup> (COE <sub>Me</sub> /ΣCOE)			
	Cu	Fe(III)	Zn	Ni
Раствор «Ni–Cu» (Т:Ж = 0,2)				
Lewatit TP207	94,2/38,5 (44,4)	-	-	3,2/48,3 (55,6)
Lewatit TP272	4,2/1,7 (27,0)			0,3/4,5 (73,0)
Purolite S940	30,8/12,6 (18,0)			3,8/57,3 (82,0)
Раствор «Ni–Fe <sup>3+</sup> » (Т:Ж = 0,4)				
Lewatit TP207	-	93,8/5,7 (4,3)	-	9,7/125,4 (95,7)
Lewatit TP272		92,7/5,6 (58,9)		0,3/3,9 (41,1)
Purolite S940		99,4/6,1 (4,7)		9,6/124,1 (95,3)
Раствор «Ni–Zn» (Т:Ж = 0,2)				
Lewatit TP207	-	-	21,1/22,9 (25,4)	4,6/67,1 (74,6)
Lewatit TP272			11,3/12,3 (89,1)	0,1/1,5 (10,9)
Purolite S940			23,8/25,8 (36,3)	3,1/45,2 (63,7)

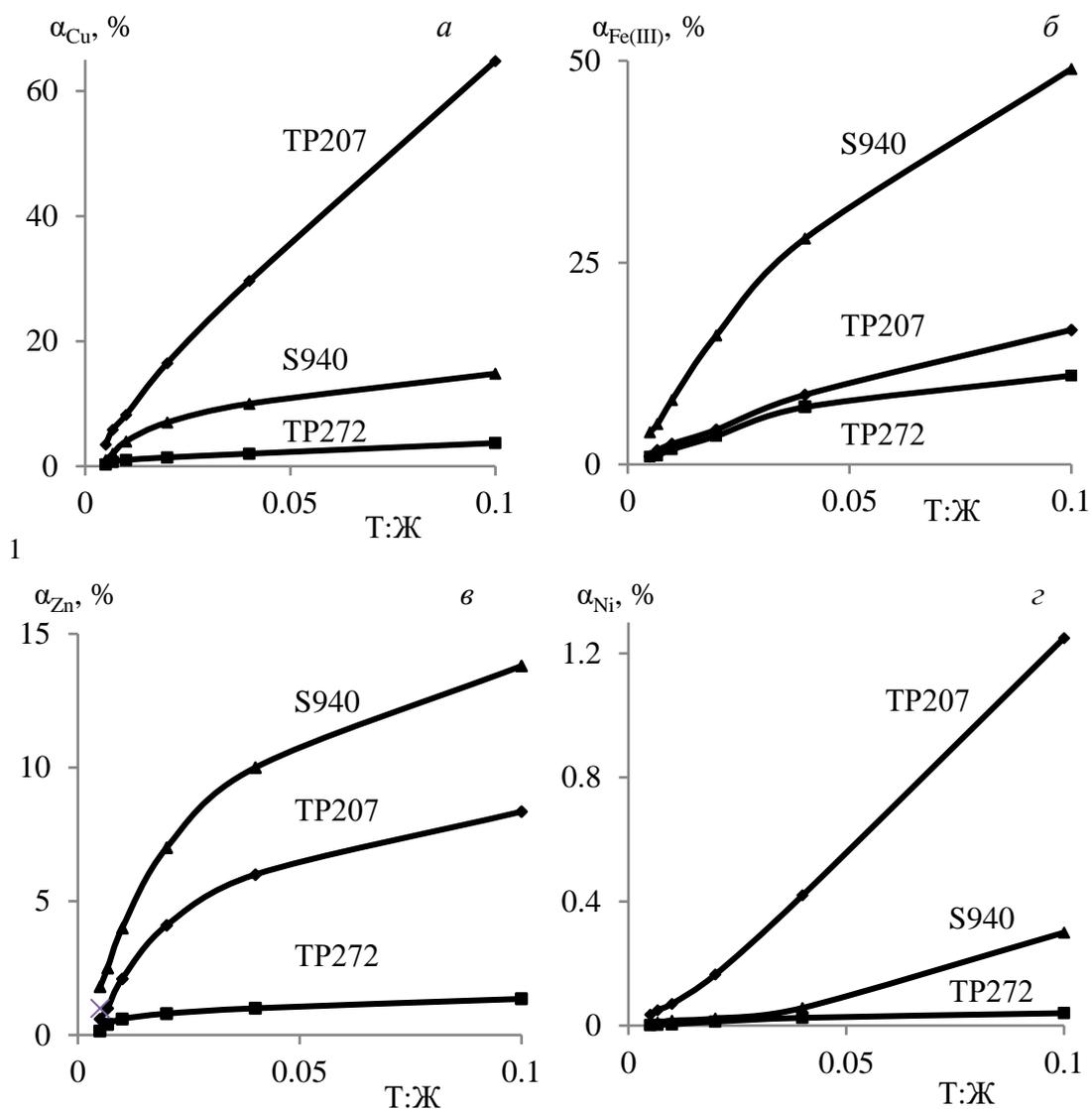


Рис. 3.30. Степень извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (а),  $\text{Fe}^{3+}$  (б),  $\text{Zn}^{2+}$  (в),  $\text{Ni}^{2+}$  (г) из технологического раствора в координатах « $\alpha - \text{T}/\text{Ж}$ »

Результаты сорбции металлов из модельных растворов подтвердили селективность смолы TP207 к ионам меди, а S940 – к ионам железа (III). Для исследованных смол сорбция железа и меди из бинарных растворов выше, чем из поликомпонентных. Степень извлечения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из двухкомпонентных Ni–Fe растворов достигает свыше 90 % для всех смол.

Значения степени извлечения металлов из модельных растворов уменьшаются в интервалах (%) и рядах сорбентов:

медь (94,2–4,2) TP207 > S940 > TP272;

железо(III) (99,4–92,7) S940 > TP207 > TP272;

цинк (23,8–11,3) S940 > TP207 > TP272.

Извлечение цинка (%) из двухкомпонентных растворов зависит от соотношения Ж/Т: 5 – 5 % Zn; 2,5 – 10 % Zn. При сорбции в статических условиях из двухкомпонентных систем большая доля емкости COE для смол TP207 (55,6–95,7 %) и S940 (63,7–95,3 %) заполнена ионами никеля.

Для смолы TP272 доля величины COE по ионам никеля (10,9 и 41,1 %) ниже, чем для цинка (89,1 %) и железа (III) (58,9 %), соответственно, и выше (73 %), чем для меди (27 %) в системе «Ni – Cu».

На рис. 3.31 представлены собственно изотермы сорбции цинка из бинарного раствора цинк–никель при соотношении Ж:Т = 5–100 и их графическое решение по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха

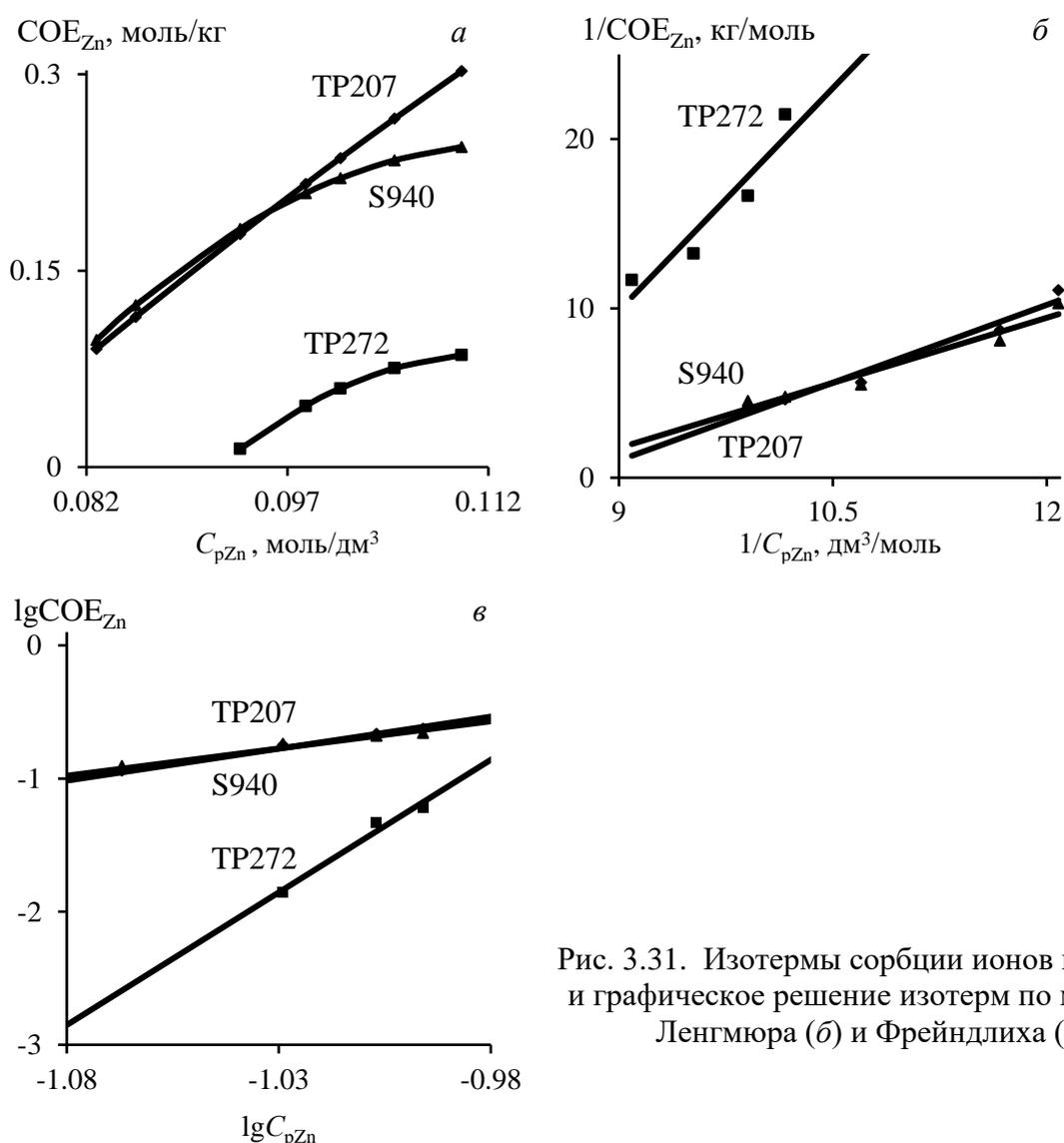


Рис. 3.31. Изотермы сорбции ионов цинка (а) и графическое решение изотерм по моделям Ленгмюра (б) и Фрейндлиха (в)

Для исследованных сорбентов и реакций ионного обмена в равновесных условиях обосновали уравнение изотермы и рассчитали константы обмена.

На начальных участках изотермы сорбции (рис. 3.31 а) величина сорбируемости цинка практически пропорциональна равновесной концентрации ионов в растворе (участок Генри), когда при малом содержании металла в растворе наблюдается количественная сорбция. Сравнение изотерм сорбции цинка на TP207, S940, TP272 позволяет утверждать, что сродство ионов металла выше к двум первым смолам, чем к TP272, поскольку изотермы расположены выше. По мере увеличения равновесной концентрации извлекаемого иона изотермы выходят на плато (постоянный уровень), когда концентрация сорбата после возрастания стабилизируется.

Для расчета величин констант Лэнгмюра и Фрейндлиха преобразовали соответствующие уравнения в линейные формы, описывающие зависимости в координатах, соответственно, « $1/COE - 1/C_p$ » и « $\lg COE - \lg C_p$ » (рис. 3.31 б, в). В табл. 3.33 приведены числовые значения параметров из моделей Лэнгмюра и Фрейндлиха, коэффициенты корреляции ( $R^2$ ).

Таблица 3.33. Параметры сорбции металлов-примесей в бинарных системах

Система	Сорбат	Сорбент	Ленгмюр			Фрейндлих		
			$Q_s$ , моль/кг	$K_{ads}$	$R^2$	$\lg K_s$	$n$	$R^2$
«Ni–Zn»	Zn	TP207	0,353	5,62	0,966	4,17	4,80	0,991
		TP272	0,107	13,76	0,898	18,67	19,93	0,972
		S940	0,174	34,64	0,949	3,44	4,09	0,975
«Ni–Cu»	Cu	TP207	0,353	123,4	0,998	0,81	0,74	0,999
		TP272	0,107	8,19	0,943	13,88	7,47	0,966
		S940	0,174	18,03	0,946	5,75	3,31	0,968
«Ni– Fe(III)»	Fe(III)	TP207	0,353	100,3	0,993	0,58	0,70	0,999
		TP272	0,107	296,6	0,995	0,02	0,54	0,998
		S940	0,174	494,1	0,993	0,05	0,45	0,998

Значения величины  $K_s$  подтверждают наибольшее сродство ионов меди и цинка к смоле TP272, занимающих 27,0–58,9 % емкости ионита при сорбции из бинарных никелевых растворов (табл. 3.33). Величина COE определяет степень сорбционного извлечения ионов металлов, наименьшее значение COE среди смол выявлено для Lewatit TP272. Сорбция исследованных ионов металлов наилучшим образом описывается моделью Фрейндлиха, исходя из значений  $R^2$ . Для модели Ленгмюра недостаточно количества активных центров с одинаковой энергией в

структуре ионитов для полного заполнения исходных функциональных центров, что может служить косвенным подтверждением применимости модели Фрейндлиха, когда адсорбция происходит на гетерогенной поверхности, и активные центры обладают разными величинами энергии адсорбции, которая непрерывно изменяется на протяжении всего процесса.

В ходе проведенных исследований установлено:

– при сорбции примесей (Zn, Cu, Fe) из технологического Ni-содержащего раствора на Purolite S940, Lewatit TP207 и TP272, извлечение элементов пропорционально возрастает с увеличением отношения твердой и жидкой фаз (Т:Ж) в интервале 0,01–0,4;

– наибольшее извлечение меди (~ 64 %) и никеля (~ 1 %) выявлено на Lewatit TP207, железа(III) (~ 49 %) – на Purolite S955, при относительно невысокой совместной сорбции Zn и Fe (~ 8–12 %), Zn и Cu (~ 14 %), соответственно;

– значения степени извлечения металлов-примесей из модельных бинарных растворов «никель – металл» уменьшаются в интервалах (%) и рядах сорбентов:

медь (94,2–4,2) TP207 > S940 > TP272;

железо(III) (99,4–92,7) S940 > TP207 > TP272;

цинк (23,8–11,3) S940 > TP207 > TP272;

– сорбция исследованных ионов металлов-примесей достоверно описывается моделями Фрейндлиха и Ленгмюра, что вполне согласуется с ранее полученными зависимостями по извлечению ионов никеля, цинка и железа.

#### **3.2.4. Сорбция Zn, Cu, Fe на Purolite S940, Lewatit TP207 в динамике**

Закономерности сорбции были также изучены в динамических условиях. Раствор считается очищенным от цинка, меди, железа, если концентрация

металлов-примесей не будет превышать следующих значений, г/дм<sup>3</sup>: 0,015 железо; 0,02 медь; 0,09 цинк [430].

Худшие показатели по извлечению цинка, железа, меди выявлены для сорбента Lewatit TP272, при использовании которого концентрация металлов-примесей сразу же после очистки превышает требования нормативов по ГОСТ 4465-74: суммарная ПДОЕ по примесям – 2,6 мг/см<sup>3</sup> (табл. 3.34, рис.3.32).

Таблица 3.34. Полная динамическая обменная емкость ионитов

Ионит	ПДОЕ <sub>Me</sub> , мг/см <sup>3</sup> / (ПДОЕ <sub>Me</sub> / ∑ ПДОЕ), %				∑ ПДОЕ, (мг/см <sup>3</sup> )/%
	Cu	Fe(III)	Zn	Ni	
TP207	9,235/12,8	1,91/2,65	2,81/3,90	58,04/80,65	72,0/100
S940	1,478/2,45	1,283*/2,1	7,105/11,8	50,4/83,65	60,27/100

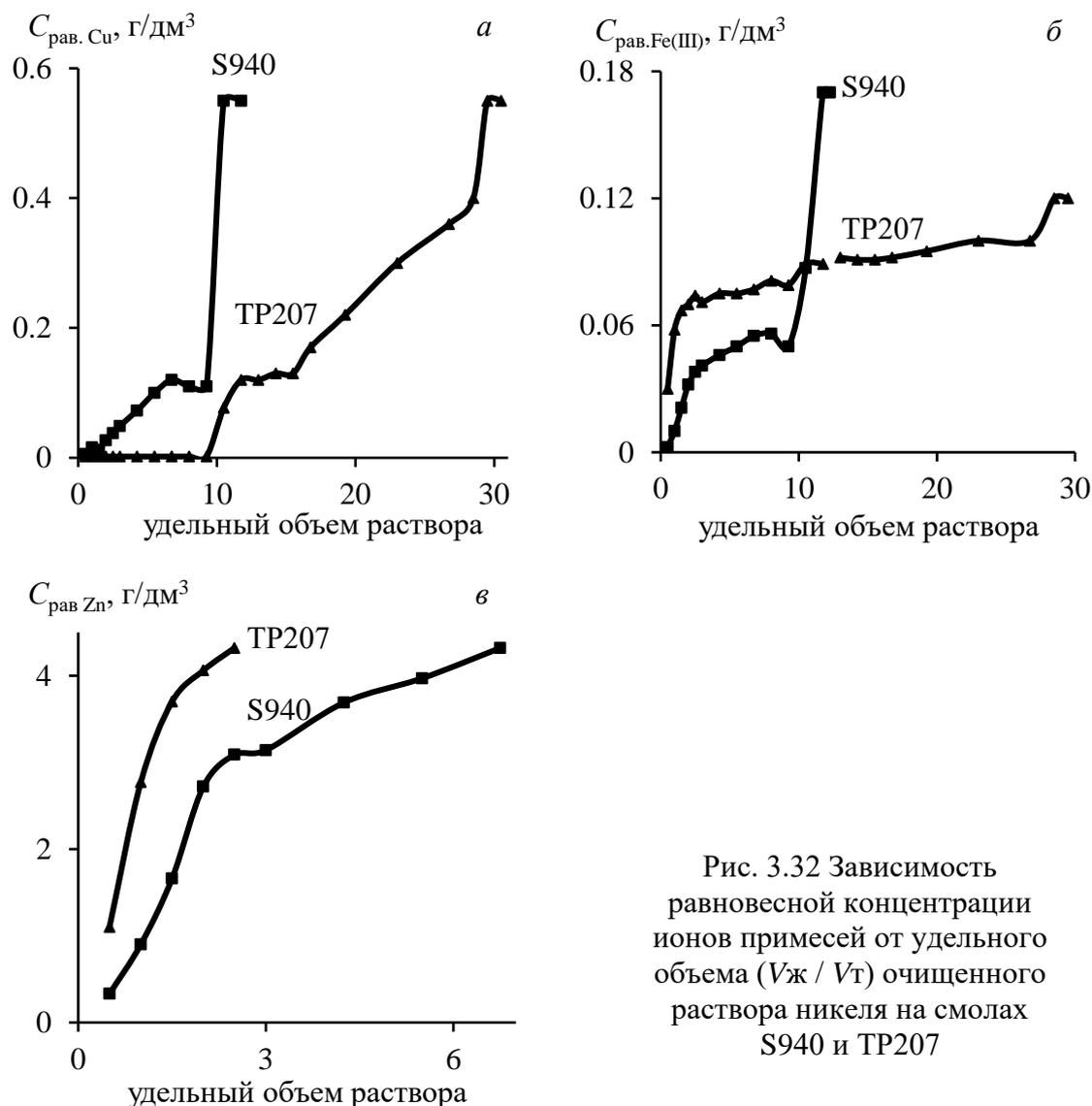


Рис. 3.32 Зависимость равновесной концентрации ионов примесей от удельного объема ( $V_{ж} / V_{г}$ ) очищенного раствора никеля на смолах S940 и TP207

В динамическом режиме Lewatit TP207 подтвердил свою высокую селективность к меди: динамическая обменная емкость (до «проскока») составила

2,09 мг/см<sup>3</sup>, величина фильтроцикла – 10,5 удельных объемов очищенного раствора никеля. Максимальную ДОЕ по железу (III) показал Purolite S940 – 0,24 мг/см<sup>3</sup> при  $V_{ж}/V_{т} = 1,5$ . Превышение ПДК по Zn происходило на протяжении всей сорбции.

В фазе смол S940 и TP207 находятся ионы железа(III) (2,10–2,65 %) и никеля (80,65–83,65 %); соотношение емкости для смол, занятых сорбатами цинк/медь: 11,8/2,45 для S940; 3,9/12,8 для TP207.

Итак, при извлечении в динамическом режиме металлов-примесей из сульфатного раствора никеля в первых порциях раствора, прошедшего через слой смолы, концентрация цинка (0,09 г/дм<sup>3</sup>) превышает ПДК для очищенной воды; «проскок» по меди наступил после прохождения через ионит ~10,5 удельных объемов исходного раствора.

Вследствие вышеизложенного были приостановлены дальнейшие испытания ионообменной технологии очистки растворов от металлов-примесей на смолах S-940, TP207, TP272, в качестве альтернативного варианта были инициированы исследования экстракционной технологии.

При испытаниях процесса сорбции в динамических условиях установлено:

– концентрация цинка в очищенном растворе (0,09 г/дм<sup>3</sup> Zn) остается на уровне «проскока»; для ионитов небольшой фильтроцикл (удельный объем)/ДОЕ (г/дм<sup>3</sup>): медь 10,5/2,09; железо 1,5/0,24;

– при отсутствии ярко выраженной селективности и низких кинетических показателях исследованных ионитов только сорбции, как правило, оказывается недостаточно при доминировании в растворе одной из примесей, вследствие чего требуется применение дополнительных технологий, например, экстракции.

### **3.2.5. Сорбция In, Zn, Fe на Purolite S955, Lewatit TP260 и TP272**

*В бинарной системе «In–Zn»* извлечение компонентов на Lewatit TP260 и Purolite S955 при Ж:Т = 5–10 составляет, %: ~5 цинк; > 96 индий (рис. 3.33).

Результаты графического решения изотерм сорбции индия представлены на рис. 3.34, табл. 3.35. Адекватность кинетических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха применительно к полученным опытным данным подтверждают коэффициенты корреляции ( $R^2 = 0,89-0,99$ ) с высокими абсолютными значениями.

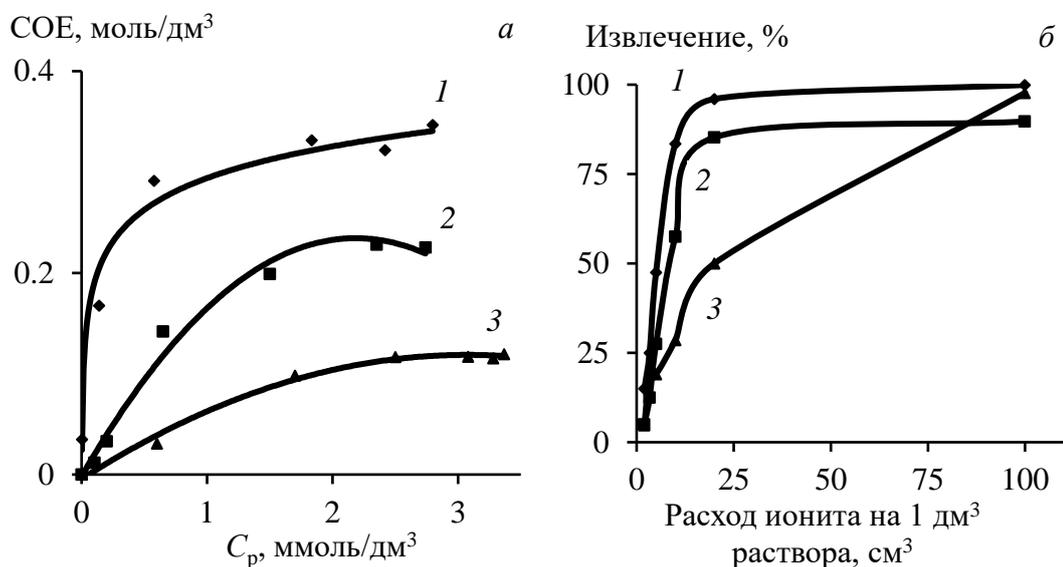


Рис.3.33. Выходные кривые сорбции индия (а) и зависимость извлечения индия (б) из бинарного раствора In/Zn от расхода ионов: 1 – Lewatit TP260; 2 – Purolite S955; 3 – Lewatit TP272

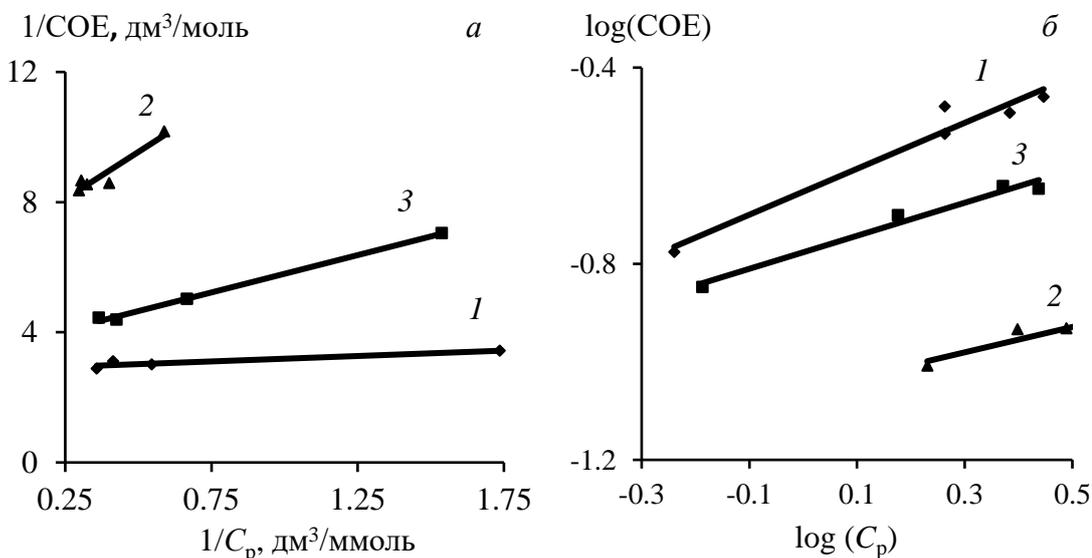


Рис.3.34. Графическое решение изотерм сорбции индия по уравнениям Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б) на ионитах: 1 – Lewatit TP260; 2 – Lewatit TP272; 3 – Purolite S955

Коэффициенты сорбции элементов (табл. 3.35) указывают на большее сродство Purolite S955 к иону индия в монорастворе, чем в бинарном растворе; Lewatit TP260, напротив, обладает большим сродством к иону индия при сорбции

из бинарного раствора «In–Zn»; для системы «In–Fe(III)» данные по индию для Lewatit TP260 и Purolite S955 соизмеримы.

Таблица 3.35. Параметры сорбции In и Fe(III) в моно- и бинарных системах

Система	Элемент	Сорбент	Ленгмюр			Фрейндлих		
			$q_s$	$K_{ads}$	$R^2$	$K_s$	$n$	$R^2$
«In–Zn»	In	S955	0,29	1,53	0,99	0,167	0,34	0,97
		TP260	0,36	6,30	0,99	0,28	0,22	0,9
		TP272	0,15	1,15	0,90	0,051	0,77	0,96
«In–Fe(III)»	In	S955	0,17	7,53	0,99	0,191	-0,05	0,99
		TP260	0,16	6,00	0,99	0,186	-0,062	0,99
		TP272	0,20	2,96	0,99	0,159	0,10	0,99
	Fe(III)	S955	0,64	3,22	0,99	0,439	0,20	0,97
		TP260	0,33	1,21	0,88	0,183	0,265	0,99
«In»	In	S955	0,53	46,89	0,98	0,52	0,15	0,89
		TP260	0,40	3,47	0,99	0,28	0,57	0,89
«Fe(III)»	Fe(III)	S955	0,56	9,13	0,95	0,44	0,20	0,99
		TP260	0,29	2,76	0,98	0,22	0,13	0,97

При сорбции индия и железа (рис. 3.35) из двухкомпонентного раствора «In–Fe(III)» и Ж:Т = 10–50 показано, что извлечение индия и железа для ионитов составляет, %: 85–98 TP260; 66–98 S955; 64–98 TP272 ( $In^{3+}$ ) и 20–90 ( $Fe^{3+}$ ) TP272.

При графическом решении изотерм сорбции индия и железа(III) из растворов (рис. 3.36) определены коэффициенты разделения (табл. 3.36), а сами изотермы удовлетворительно описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха, за исключением сорбции индия на Lewatit TP272. Сродство к иону индия у Purolite S955 выше в монорастворах, а у Lewatit TP260 – в бинарной системе «In–Fe(III)».

Таблица 3.36. Коэффициенты распределения ( $K_p$ ), и разделения ( $K_D$ )  $In^{3+}$  и  $Fe^{3+}$

Ж:Т	Purolite S955			Lewatit TP260			Lewatit TP272		
	$K_p \cdot 10^3$		$K_D$ In/Fe	$K_p \cdot 10^3$		$K_D$ In/Fe	$K_p \cdot 10^3$		$K_D$ In/Fe
	Fe	In		Fe	In		Fe	In	
10	2,79	9,39	3,37	2,09	9,39	4,49	0,08	1,26	15,18
50	0,90	0,19	0,32	0,10	0,16	1,64	0,02	0,11	6,08
100	0,25	0,08	0,32	0,06	0,07	1,32	0,02	0,07	4,20

Purolite S955 и Lewatit TP260 в большей степени сорбируют ионы железа (III) из монорастворов по сравнению с двухкомпонентными системами. Наибольшее сродство Lewatit TP260 и Purolite S955 к  $Fe^{3+}$  и  $In^{3+}$  при Ж:Т = 10 (табл. 3.37).

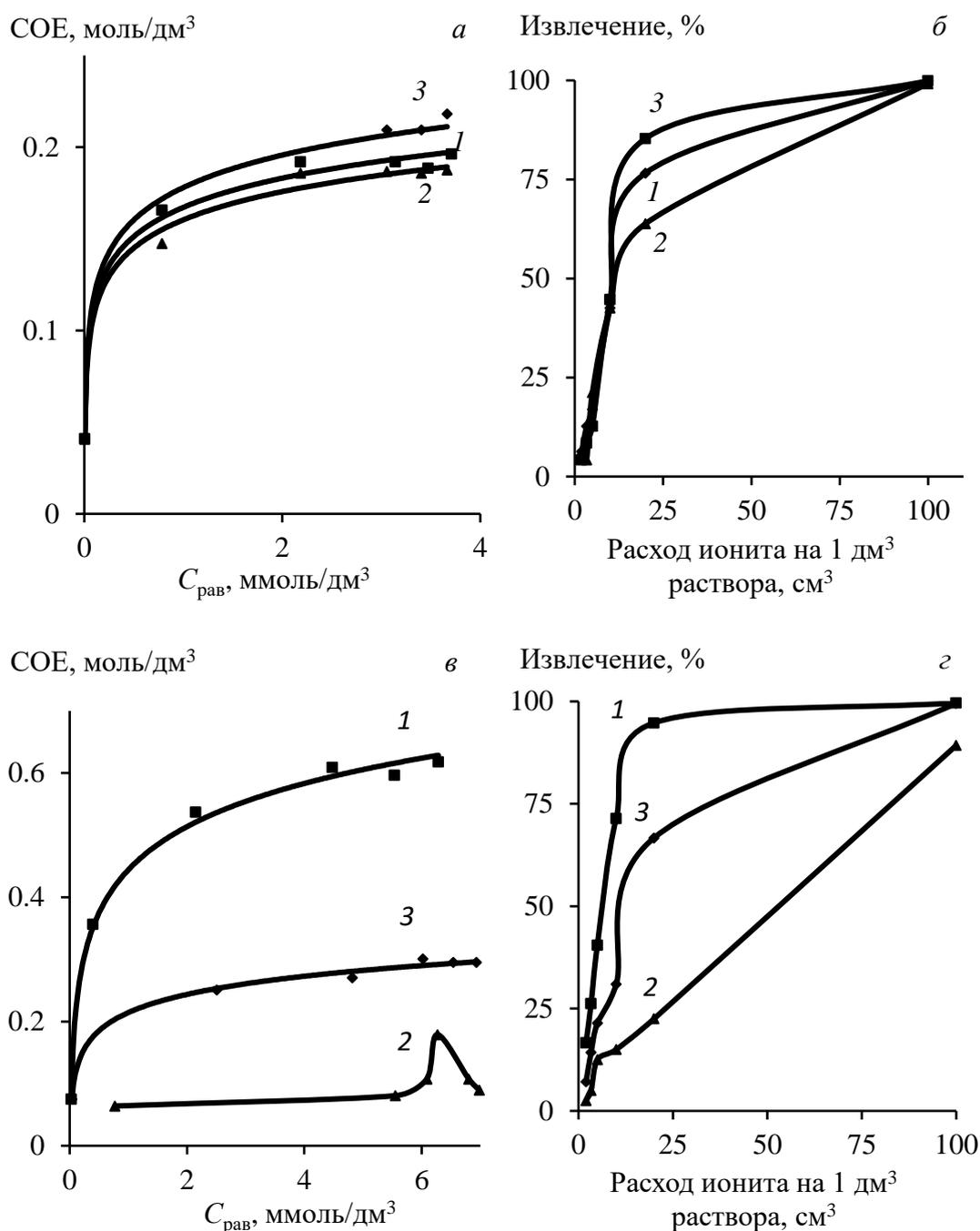


Рис.3.35. Кривые сорбции In (а), Fe (в) и зависимость извлечения In (б), Fe (г) в системе «In–Fe(III)» от расхода ионитов: Purolite S955 (1); Lewatit TP272 (2); Lewatit TP260 (3)

Низкое поглощение ионов железа смолой Lewatit TP272 делает незначительным коэффициент распределения Fe, обуславливая высокий коэффициент разделения железа и индия при Ж:Т = 10.

Из поликомпонентного раствора, содержащего макроэлемент – цинк, при Ж:Т = 10, извлечение ионов металлов на смолах составило, %: > 98 In<sup>3+</sup> (TP260, TP272, S955); ~99 Fe<sup>3+</sup> (TP260, S955); ~79 Fe<sup>3+</sup> (TP272); ~17 Zn<sup>2+</sup> (S955) (табл. 3.38).

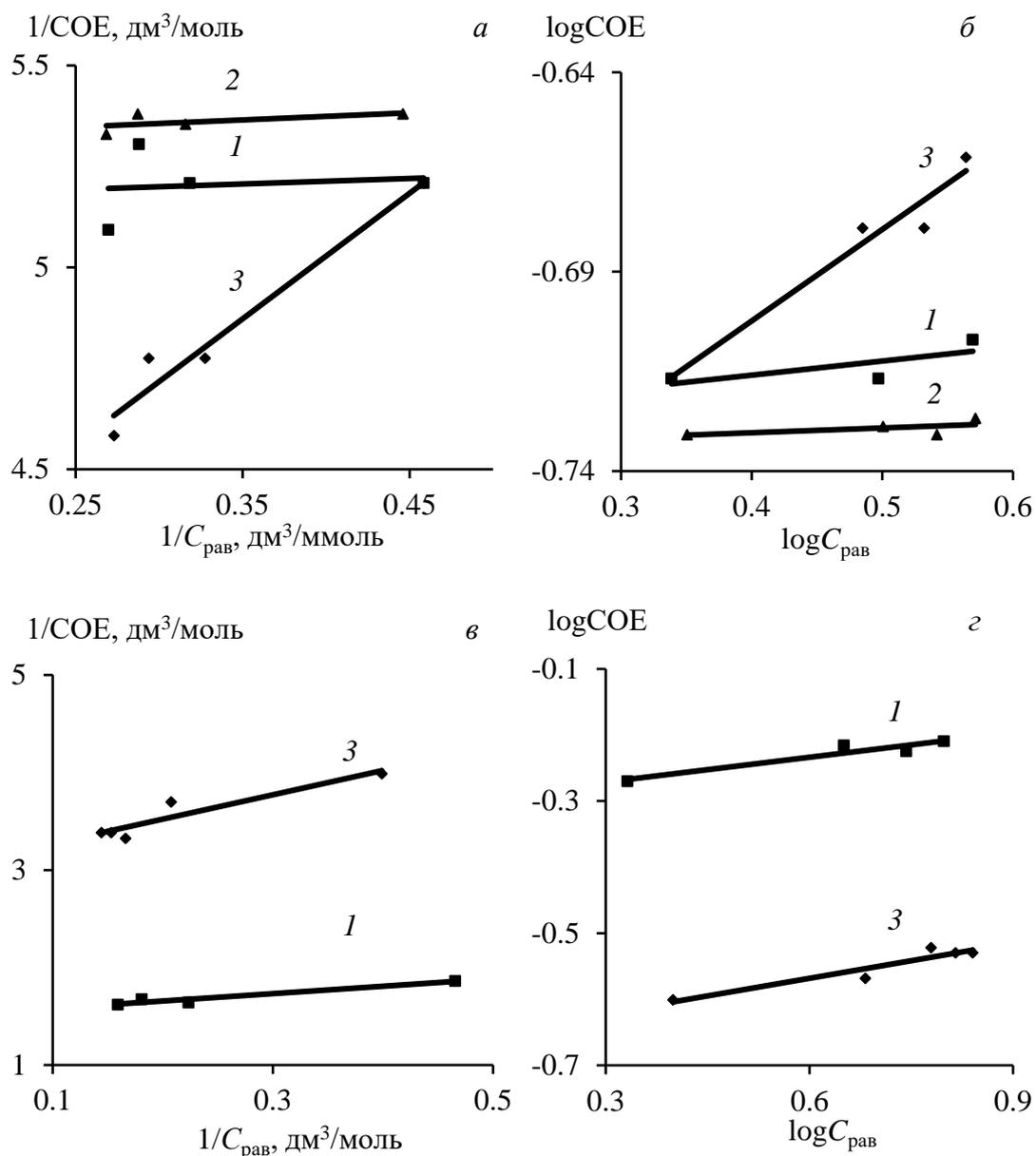


Рис.3.36. Графическое решение изотерм сорбции  $\text{In}^{3+}$  (а, б) и  $\text{Fe}^{3+}$  (в, г) по уравнениям Ленгмюра (а, в) и Фрейндлиха (б, г) на ионитах: 1 – Purolite S955; 2 – Lewatit TP272; 3 – Lewatit TP260

Таблица 3.37. Коэффициенты распределения ( $K_p$ ), и разделения ( $K_D$ )  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$

Ж:Т	Purolite S955			Lewatit TP260			Lewatit TP272		
	$K_p \cdot 10^3$		$K_D$ In/Fe	$K_p \cdot 10^3$		$K_D$ In/Fe	$K_p \cdot 10^3$		$K_D$ In/Fe
	Fe	In		Fe	In		Fe	In	
10	1,17	0,58	0,5	3,99	4,59	1,15	0,02	0,58	27,55
50	0,18	0,04	0,22	0,25	0,38	1,52	0,01	0,02	2,12
100	0,07	0,02	0,32	0,11	0,08	0,7	<0,01	0,01	1,74
200	0,13	0,01	0,11	0,11	0,12	1,09	0,01	0,02	1,74
300	0,14	0,07	0,51	0,11	0,12	1,04	<0,01	<0,01	-
500	0,21	0,12	0,57	0,15	0,14	0,96	<0,01	<0,01	-

Таблица 3.38. Зависимость извлечения металлов от расхода ионитов

Ж:Т	Извлечение, %						
	Lewatit TP260		Purolite S955			Lewatit TP272	
	Fe	In	Fe	In	Zn	Fe	In
10	99,8	99,8	99,2	98,3	16,7	78,7	98,3
50	83,5	88,5	78,0	43,5	6,9	32,6	30,2
100	52,5	43,5	40,0	17,4	2,2	26,1	7,0
200	35,0	37,0	40,0	6,5	5,1	26,1	7,0
300	27,5	28,3	32,5	19,6	6,5	23,9	0
500	22,5	21,7	30,0	19,6	2,9	21,7	0

Выходные кривые сорбции для трёхкомпонентной системы (рис. 3.37) не имеют решения по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха. Специфический вид кривых сорбции может быть обусловлен взаимным влиянием друг на друга ионов индия, железа и цинка в трехкомпонентном растворе и вытеснением одного из ионов при формировании связей сопутствующих ионов с комплексообразующими группами ионита.

Лучшее разделение железа и индия в трехкомпонентной системе ( $K_D = 1,15–1,52$ ) наблюдается для ионита Lewatit TP260 при Ж:Т = 10–50 (табл. 3.37).

В случае ионита Lewatit TP272 выявлено достаточно высокое значение коэффициента разделения между железом и индием ( $K_D = 27,6$ ), которое обусловлено низким извлечением и, соответственно, небольшим коэффициентом распределения ( $K_p = 0,02$ ) ионов  $Fe^{3+}$  из сложного по составу раствора.

В результате проведенных исследований установлено:

- степень извлечения ионов  $Fe^{3+}$  на смолах Lewatit TP260 и Purolite S955 из однокомпонентных растворов выше, чем из бинарных систем. Наибольшая степень извлечения  $Fe^{3+}$  на смолах Lewatit TP260 и Purolite S955 выявлена при значении Ж:Т = 10; для TP272 выявлен высокий коэффициент разделения In/Fe ( $K_D = 27,6$ ), вследствие низкого извлечения и, соответственно, небольшого коэффициента распределения ( $K_p = 0,02$ );

- из поликомпонентного раствора, содержащего макроэлемент – цинк, при Ж:Т = 10, извлечение ионов металлов на смолах составило, %: > 98  $In^{3+}$  (TP260, TP272, S955); ~99  $Fe^{3+}$  (TP260, S955); ~79  $Fe^{3+}$  (TP272); ~17  $Zn^{2+}$  (S955). Сорбция цинка, несмотря на его высокое содержание в исходном растворе, наблюдается

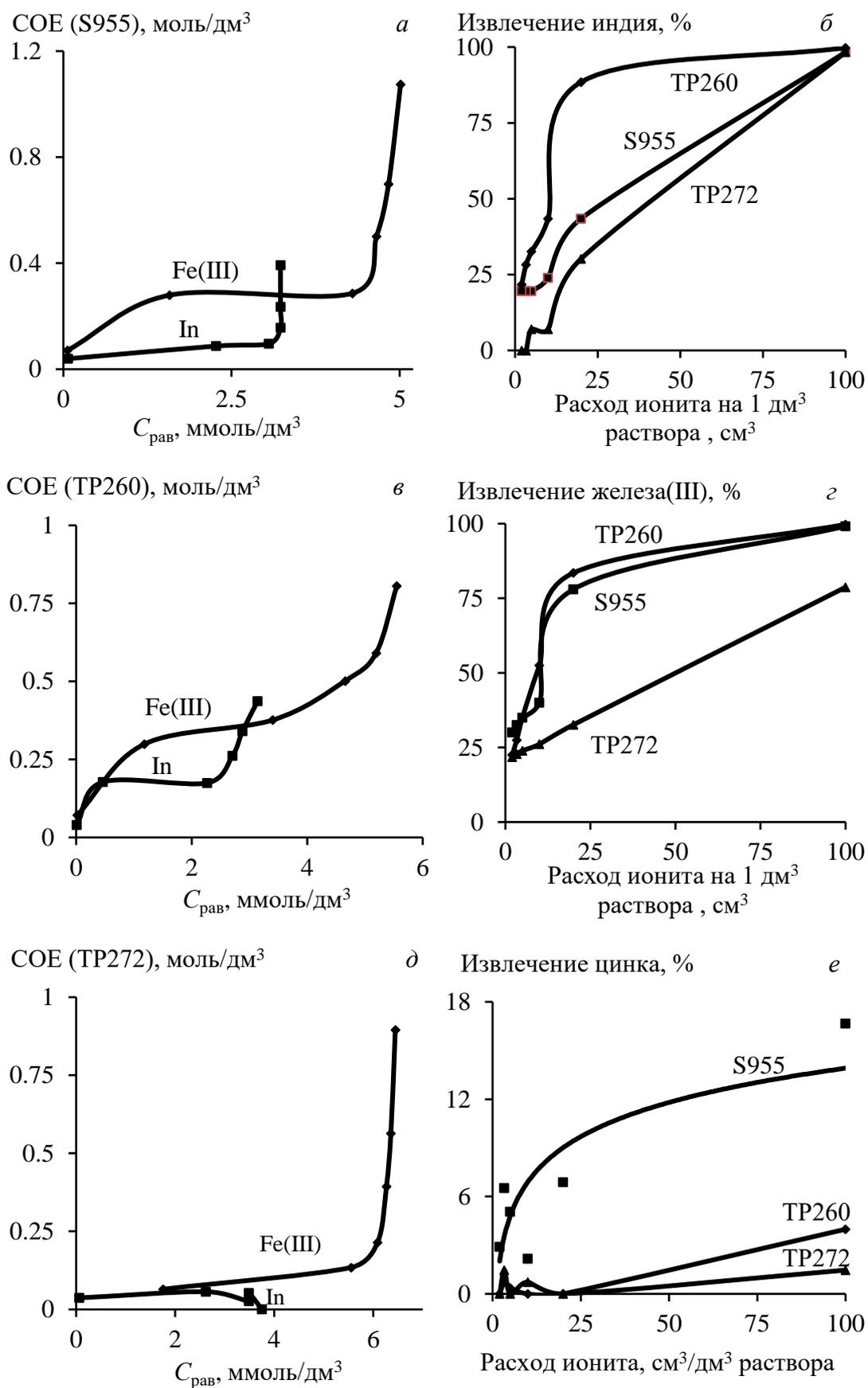


Рис.3.37. Выходные кривые сорбции индия и железа (а, в, д) и зависимость извлечения индия (б), железа (г), цинка (е) в системе «In-Fe(III)-Zn» от расхода ионитов

только на Purolite S955 и его извлечение не превышает ~17 %. Лучшее разделение железа и индия в трехкомпонентной системе ( $K_D = 1,15-1,52$ ) наблюдается для ионита Lewatit TP260;

– для сорбции индия из многокомпонентных растворов наибольший интерес представляют иониты Purolite S955 и Lewatit TP260, имеющие высокую сорбционную емкость по  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , вследствие чего актуальным является проведение исследований по кинетике извлечения индия, железа, цинка.

### 3.2.6. Кинетика сорбции индия, цинка, железа

Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов из растворов состава, мг/дм<sup>3</sup>: 110  $\text{In}^{3+}$ ; 56  $\text{Fe}^{3+}$ ; 65  $\text{Zn}^{2+}$ , на слабокислотных катионитах представлены на рис. 3.38, где  $F = \alpha_t/\alpha_\infty$  – относительная степень сорбции. Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что повышение температуры увеличивает скорость сорбции ионов. При сорбции индия и цинка равновесие концентраций сорбтива в растворе и содержания сорбата в фазе смолы ( $\alpha_\infty$ ) достигается за различные промежутки времени: обычно  $\tau = 10-15$  час с начала процесса; насыщение ионита Purolite S955 индием и цинком из монорастворов происходило в течение 0,5 час; на протяжении 72 час контакта смол TP272 и TP260 с растворами цинка сорбция металла не установлена.

Полученные экспериментальные данные обрабатывали с использованием уравнений (2.8)–(2.11) для выявления лимитирующей стадии, которая определяет общую скорость процесса. Зависимость функции  $-\ln(1 - F) = f(\tau)$  является пропорциональной, при малых значениях ( $\tau$ ) – линейной; при заполнении ионита и возрастании  $F$  на линейной зависимости появляются изломы из-за усиления внутридиффузионного массопереноса сорбтива (рис. 3.39).

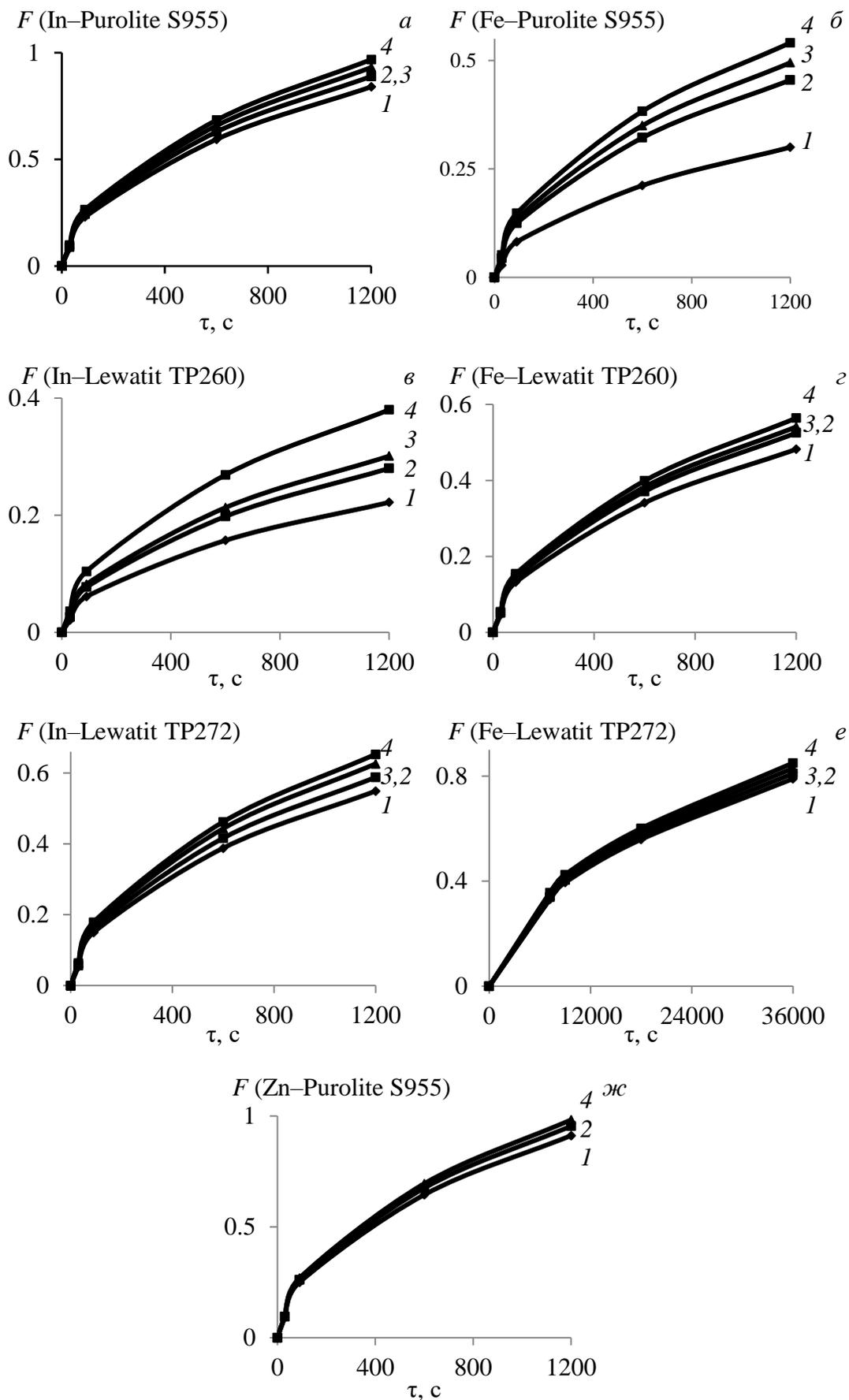


Рис.3.38. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов индия (а, в, д); железа(III) (б, г, е), цинка (ж) на смолах S955 (а, б, ж), TP260 (в, г), TP272 (д, е) при температуре, K: 1 – 308; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328

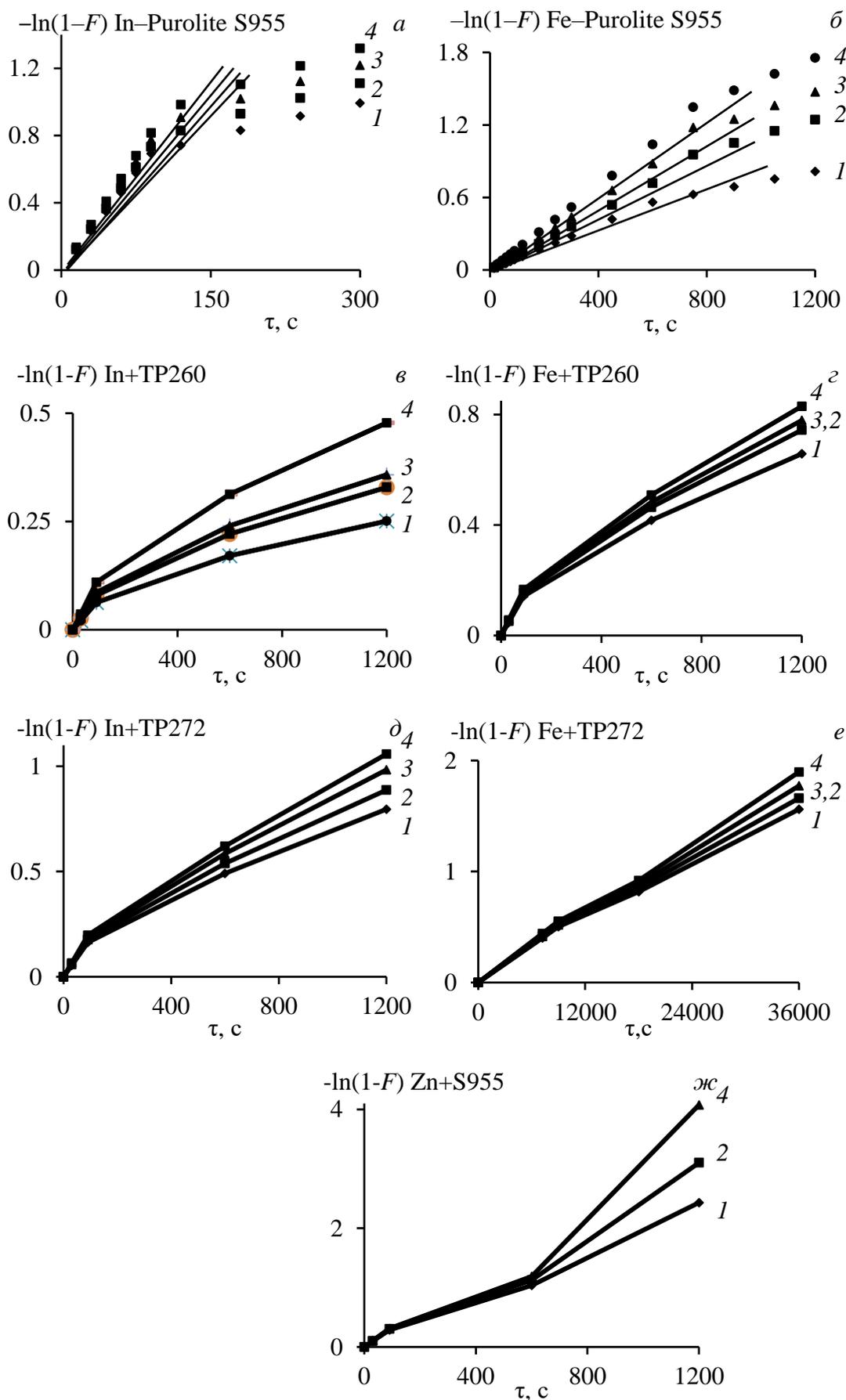


Рис.3.39. Зависимость « $-\ln(1-F) - \tau$ » для сорбции ионов индия (а, в, д); железа(III) (б, г, е), цинка (ж) на смолах S955 (а, б, ж), TP260 (в, г), TP272 (д, е) при температуре, K: 1 – 298, 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328

В целом, процесс протекает в смешаннодиффузионном режиме, когда контролируется диффузией в пленке раствора и в зерне сорбента.

Дополнительным аргументом лимитирования процесса сорбции внутренней диффузией сорбтива является наличие линейной зависимости, построенной в координатах « $F-\tau^{1/2}$ » (рис. 3.40).

Скорость гелевой диффузии определяется линейными размерами сорбтивов, а именно, величинами радиусов ( $r_r \cdot 10^8$  см), гидратированных катионов металлов, образующих возрастающий ряд по значению коэффициента диффузии  $D_r$ :



Таблица 3.39. Значения коэффициента гелевой (внутренней) диффузии

$T, K$	$D_r \cdot 10^8, \text{cm}^2/\text{c}$				
	Purolite S955			Lewatit TP272	
	In	Fe(III)	Zn	In	Fe(III)
298	3,88	0,49	4,57	3,51	0,24
308	4,34	1,14	5,01	4,02	0,25
318	4,76	1,35	–	4,56	0,27
328	5,15	1,61	5,31	4,96	0,28

Среди исследованных ионитов по совокупности величины констант скорости внешней и внутренней диффузии можно количественно отделить ионы индия и цинка от железа(III) на смоле Purolite S955; в меньшей степени этому соответствует сорбент Lewatit TP272; на ионите Lewatit TP260 константы скорости при диффузионно-контролируемом процессе, практически, одинаковы (табл. 3.40).

Таблица 3.40. Значения параметров внешней ( $\gamma$ ) и внутренней ( $B$ ) диффузии

Константы скорости	$T, K$	Purolite S955			Lewatit TP260		Lewatit TP272	
		In	Fe(III)	Zn	In	Fe(III)	In	Fe(III)
$\gamma \cdot 10^3, 1/\text{c}$	298	2,90	0,96	3,20	0,70	1,58	1,81	0,056
	328	3,42	1,78	3,48	1,22	1,86	2,19	0,061
$B \cdot 10^3, 1/\text{c}$	298	0,51	0,43	0,56	0,21	0,41	0,64	0,039
	328	0,60	0,80	0,61	0,40	0,67	0,83	0,044

Исходя из предположения, что сорбция может сопровождаться комплексообразованием, когда химическая реакция лимитирует общую скорость обмена противоионов, применили модели (табл. 2.2), позволяющие выявить вклад стадии химического взаимодействия в процесс сорбции (рис. 3.41 и 3.42). Параметры моделей псевдо- первого и второго порядка приведены в табл. 3.41.

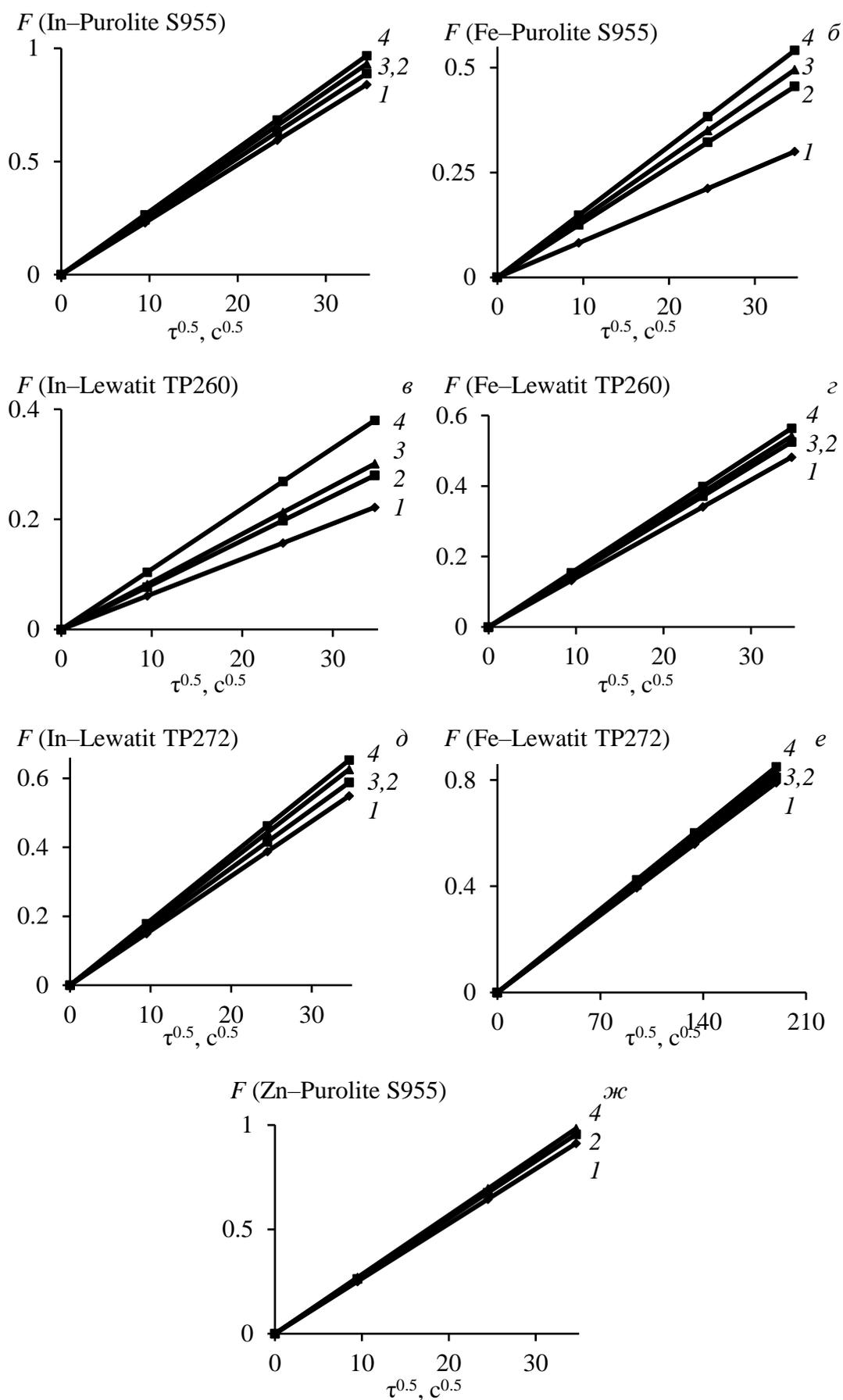


Рис.3.40. Зависимость « $F - \tau^{0.5}$ » для сорбции ионов индия (а, в, д); железа(III) (г, д, е) и цинка (ж) на смолах Purolite S955 (а, б, ж), Lewatit TP260 (в, г), Lewatit TP272 (д, е) при температуре, К: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328

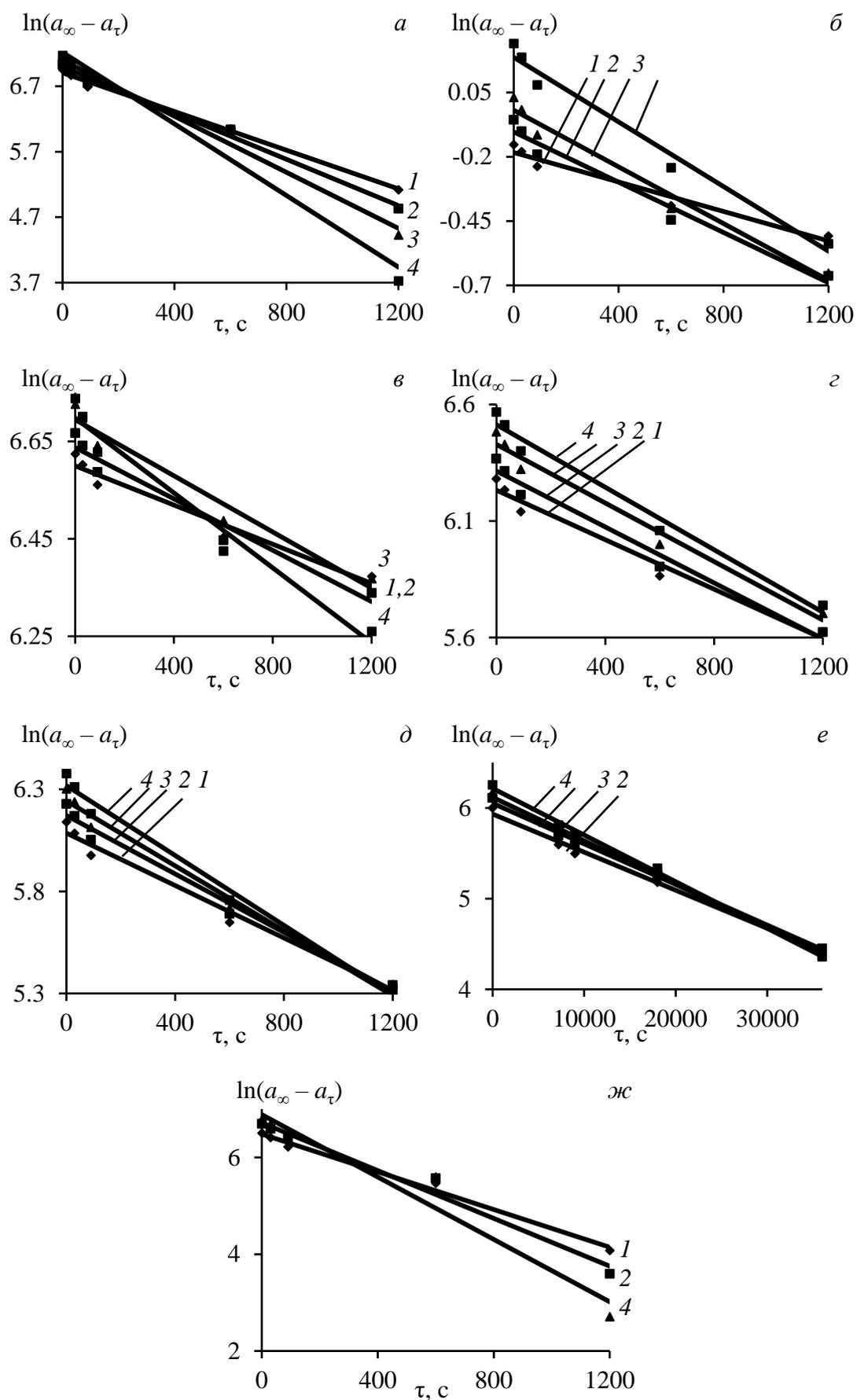


Рис.3.41. Зависимости « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ » для сорбции ионов индия (а, в, д); железа(III) (г, д, е) и цинка (ж) на смолах S955 (а, б, ж), TP260 (в, г), TP272 (д, е) при температуре, K: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328

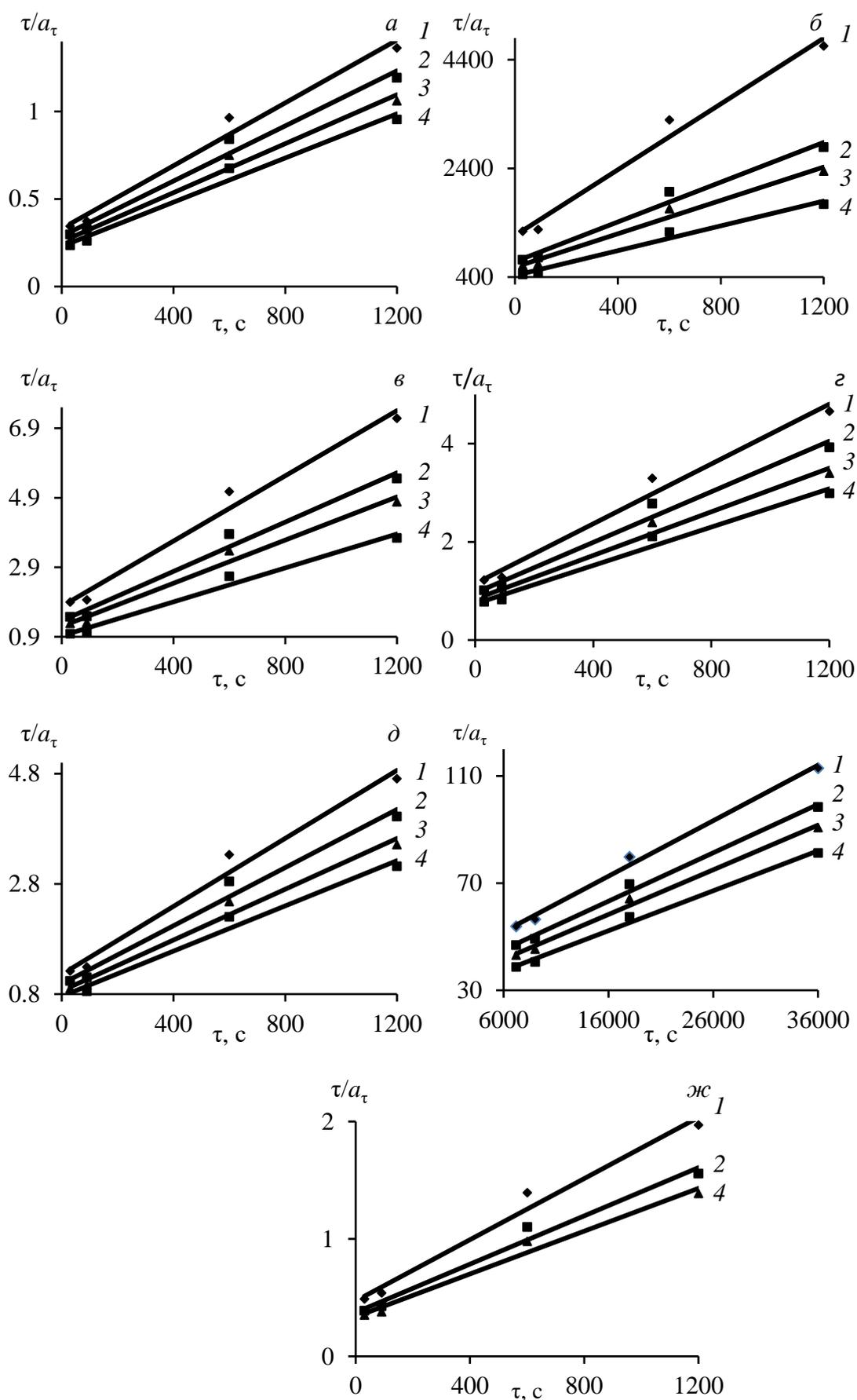


Рис.3.42. Зависимости « $\tau/a_\tau - \tau$ » для сорбции ионов индия (а, в, д); железа(III) (г, д, е) и цинка (ж) на смолах S955 (а, б, ж), TP260 (в, г), TP272 (д, е) при температуре, К: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328

Таблица 3.41. Характеристики моделей сорбции катионов сорбтивов

Ионит/сорбтив	$T, K$	$a_{\infty},$ ммоль/г	Порядок псевдопервый		Порядок псевдовторой		
			$k_1 \cdot 10^3,$ 1/с	$R_1^2$	$k_2 \cdot 10^3,$ 1/с	$R_2^2$	
S955	$In^{3+}$	298	0,836	1,20	0,983	4,74	0,995
		308	0,903	1,44	0,987	7,45	0,998
		318	0,970	1,68	0,981	11,11	0,995
		328	1,037	2,16	0,989	17,02	0,990
	$Fe^{3+}$	298	0,601	0,32	0,907	0,77	0,990
		308	0,649	0,47	0,924	0,91	0,998
		318	0,698	0,58	0,931	1,11	0,995
		328	0,746	0,63	0,928	1,26	0,993
	$Zn^{2+}$	298	0,667	1,91	0,991	8,12	0,993
		308	0,807	2,53	0,977	10,76	0,992
		328	0,881	3,24	0,953	13,77	0,989
	TP260	$In^{3+}$	298	0,752	0,201	0,956	0,229
308			0,786	0,264	0,960	0,314	0,974
318			0,834	0,288	0,963	0,349	0,977
328			0,843	0,385	0,967	0,497	0,984
$Fe^{3+}$		298	0,534	0,531	0,974	0,734	0,995
		308	0,582	0,600	0,978	0,872	0,997
		318	0,653	0,628	0,979	0,936	0,997
		328	0,712	0,671	0,980	1,03	0,998
TP272	$In^{3+}$	298	0,464	0,642	0,979	0,967	0,998
		308	0,507	0,716	0,982	1,14	0,998
		318	0,545	0,795	0,985	1,34	0,997
		328	0,588	0,855	0,987	1,51	0,995
	$Fe^{3+}$	298	0,403	0,042	0,993	0,114	0,990
		308	0,451	0,045	0,995	0,131	0,990
		318	0,477	0,048	0,996	0,152	0,990
		328	0,521	0,052	0,996	0,179	0,990

Как видно из полученных данных кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдовторого порядка достаточно удовлетворительно описывают экспериментальные данные ( $R_1^2 > 0,95$ ), а разница между коэффициентами детерминации для зависимостей « $\ln(a_{\infty} - a_{\tau}) - \tau$ » и « $\tau/a_{\tau} - \tau$ » невелика. Уравнение модели псевдопервого порядка описывает взаимодействие «сорбент–сорбат», а псевдовторого порядка – «сорбат–сорбат» при наличии в системе заметного химического взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента и между собой, вносящим вклад в общую скорость процесса.

Кажущуюся энергию активации ( $\Delta E$ , кДж/моль) сорбции определяли из зависимости  $\ln k_i = f(T^{-1})$  с использованием констант скорости моделей псевдопервого и псевдвторого порядка путем графического решения уравнений (2.14) и (2.15). Расчетным методом значения  $\Delta E$  можно определить по формуле (2.16) (табл. 3.42, рис. 3.43).

Таблица 3.42. Энергия активации кинетических моделей сорбции ионов металлов

Система		Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок		
		$k_{0(1)}$ , 1/с	$R_{(1)}^2$	$\Delta E$ , кДж/моль	$k_{0(2)}$ , 1/с	$R_{(2)}^2$	$\Delta E$ , кДж/моль
S955	$\text{In}^{3+}$	0,521	0,952	15,9	254,3	0,999	34,6
	$\text{Fe}^{3+}$	0,567	0,932	18,3	0,188	0,995	13,3
	$\text{Zn}^{2+}$	0,532	0,960	14,3	2,238	0,959	14,3
TP260	$\text{In}^{3+}$	0,161	0,963	17,6	0,661	0,963	21,0
	$\text{Fe}^{3+}$	0,0063	0,966	6,3	0,027	0,972	9,2
TP272	$\text{In}^{3+}$	0,015	0,996	7,8	0,133	0,998	12,1
	$\text{Fe}^{3+}$	0,0004	0,995	5,8	0,015	0,996	12,2

Исходя из значений изменения величины энергии активации ( $\Delta E < 50$  кДж/моль), можно предположить, что стадией, лимитирующей скорость процесса сорбции являются диффузионные процессы.

При увеличении кислотности поликомпонентного раствора до  $\sim 100$  г/дм<sup>3</sup> серной кислоты и продолжительности процесса сорбции до 0,5 час отмечен рост значений коэффициентов разделения ( $K_D = 2,8-7,15$ ) на ионите Purolite S955.

Кинетические кривые адсорбции ионов металлов на слабокислотных катионитах при различных температурах позволили определить температурную зависимость константы скорости реакции (табл. 3.41). По зависимости константы скорости реакции  $k_1$  модели псевдопервого порядка от температуры ( $T$ , K) рассчитали термодинамические характеристики процесса активации согласно теории активированного комплекса (ТАК) или переходного состояния, через которое проходят реагирующие частицы, превращаясь в продукты реакции, с помощью уравнений (2.17). После логарифмирования уравнения (2.17) получено уравнение прямой:  $\ln(k^\# / T) = \ln k_o^\# - (E_a / R) \cdot T^{-1}$  в координатах « $\ln(k^\# / T) - T^{-1}$ », из которой графическим способом определены значения  $k_o^\#$  и  $E_a$  (рис. 3.44 а),

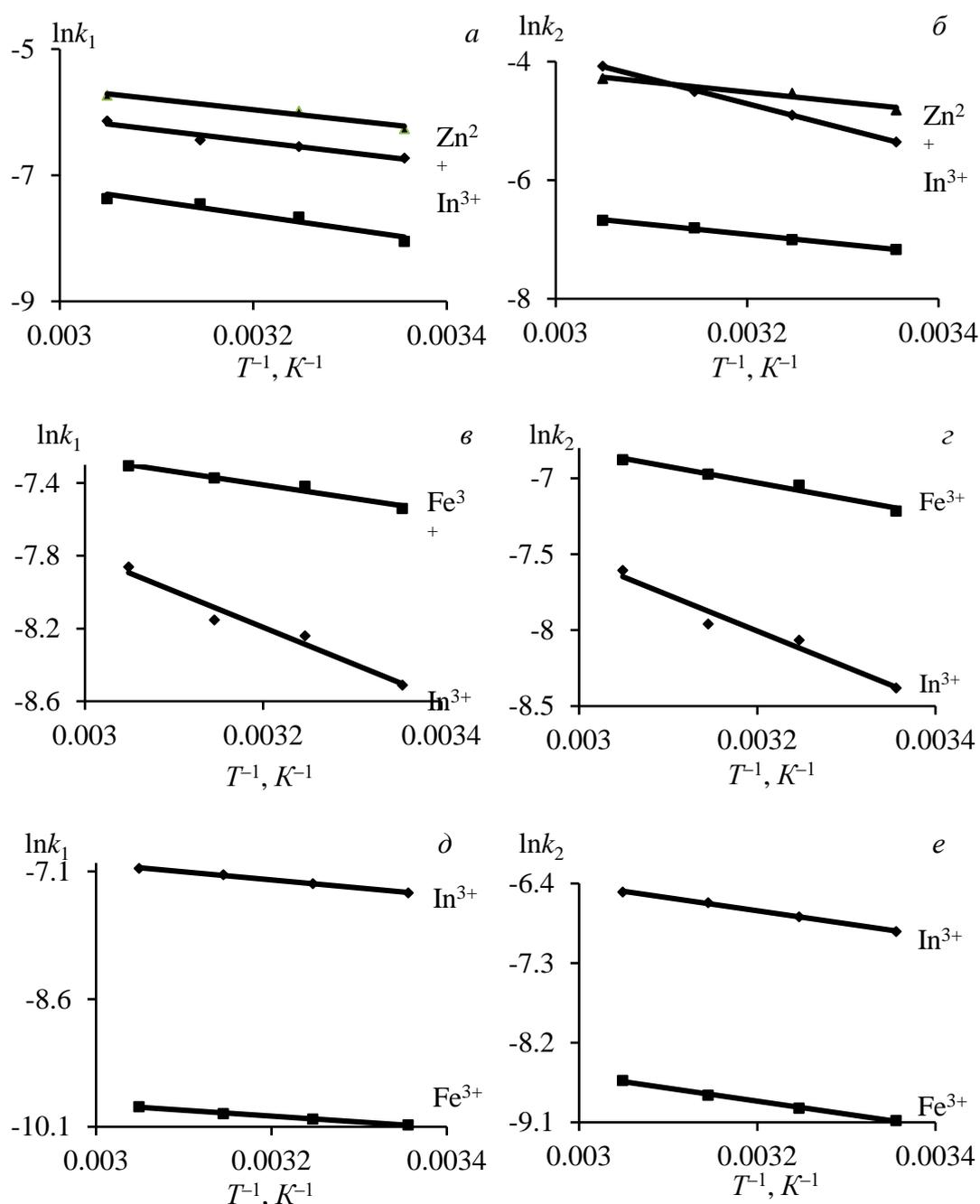


Рис. 3.43. Зависимости « $\ln k_1 - T^{-1}$ » и « $\ln k_2 - T^{-1}$ » для сорбции ионов индия, железа(III) и цинка на смолах S955 (а, б), TP260 (в, г), TP272 (д, е)

а также полиномиальные зависимости  $k^\# / T$  от  $T^{-1}$  (табл. 3.43). Зная  $k_o^\#$ , можно определить  $\Delta S^\#$  расчетным путем, а именно:  $\Delta S^\# = \ln(k_o^\# \cdot h / k \cdot e) \cdot R$ .

При сорбции ионов металлов выявлены невысокие значения энергии активации  $E_a < 15$  кДж/моль (табл. 3.43), типичные для диффузионных механизмов.

Положительные значения  $\Delta H^\#$  свидетельствуют об эндотермическом характере сорбции ионов металлов на исследованных слабокислотных катионитах.

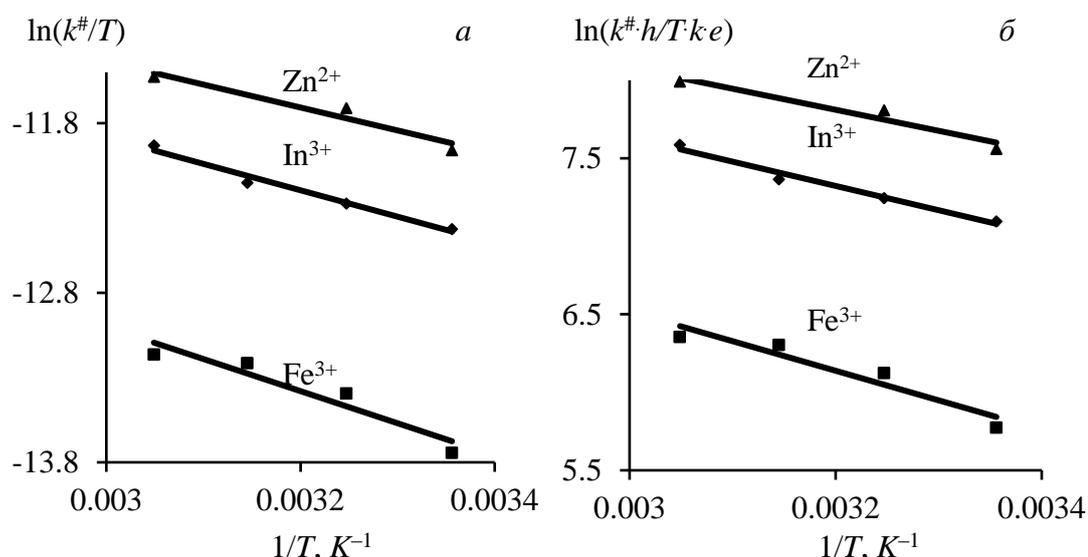


Рис. 3.44. Зависимости « $\ln(k^{\#}/T) - T^{-1}$ » (а) и « $\ln(k^{\#} \cdot h/T \cdot k \cdot e) - T^{-1}$ » (б) при сорбции ионов металлов на смоле S955

Таблица 3.43. Параметры сорбции ионов металлов

Me	$\ln(k^{\#}/T) = f(T^{-1})$	$R_i^2$	$k_o^{\#} \cdot 10^4, K^{-1} \cdot c^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
Purolite S955				
In <sup>3+</sup>	$\ln(k^{\#}/T) = -1556,587 \cdot T^{-1} - 7,215$	0,978	7,358	$12,94 \pm 0,004$
Fe <sup>3+</sup>	$\ln(k^{\#}/T) = -1894,894 \cdot T^{-1} - 7,317$	0,909	6,645	$15,75 \pm 0,005$
Zn <sup>2+</sup>	$\ln(k^{\#}/T) = -1352,698 \cdot T^{-1} - 7,379$	0,939	6,243	$11,25 \pm 0,004$
Lewatit TP260				
In <sup>3+</sup>	$\ln(k^{\#}/T) = -1676,109 \cdot T^{-1} - 8,575$	0,949	1,888	$13,94 \pm 0,006$
Fe <sup>3+</sup>	$\ln(k^{\#}/T) = -421,482 \cdot T^{-1} - 11,807$	0,899	0,0745	$3,51 \pm 0,002$
Lewatit TP272				
In <sup>3+</sup>	$\ln(k^{\#}/T) = -633,049 \cdot T^{-1} - 10,919$	0,990	0,1812	$5,26 \pm 0,006$
Fe <sup>3+</sup>	$\ln(k^{\#}/T) = -377,205 \cdot T^{-1} - 14,513$	0,987	0,005	$3,14 \pm 0,002$

Таблица 3.44. Термодинамические функции сорбции ионов металлов

Me	$y^{\#} = f(T^{-1})$	$R_i^2$	$\Delta H^{\#}, \text{кДж/моль}$	$\Delta S^{\#}, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$	$-\Delta G^{\#}, \text{кДж/моль}$
Purolite S955					
In <sup>3+</sup>	$y^{\#} = -1556,46 \cdot T^{-1} + 12,3$	0,978	10,46	102,29	20,02
Fe <sup>3+</sup>	$y^{\#} = -1895,93 \cdot T^{-1} + 12,21$	0,908	13,28	101,46	17,20
Zn <sup>2+</sup>	$y^{\#} = -1349,22 \cdot T^{-1} + 12,13$	0,938	8,74	100,88	21,74
Lewatit TP260					
In <sup>3+</sup>	$y^{\#} = -1676,233 \cdot T^{-1} + 10,94$	0,949	11,46	90,98	15,65
Fe <sup>3+</sup>	$y^{\#} = -423,440 \cdot T^{-1} + 7,718$	0,897	1,032	64,13	18,08
Lewatit TP272					
In <sup>3+</sup>	$y^{\#} = -633,049 \cdot T^{-1} + 8,599$	0,990	50,15	71,50	—
Fe <sup>3+</sup>	$y^{\#} = -377,205 \cdot T^{-1} + 5,0055$	0,987	0,658	41,62	11,74

Положительная величина изменения энтропии активации свидетельствует, что изменение величины  $\Delta S^{\#}$  связано с разрушением гидратных оболочек у ионов металлов. Для моделей сорбции псевдопервого порядка выявлена зависимость

возрастания значений  $\Delta S^\#$  в ряду:



в соответствие с увеличением радиуса гидратированного катиона,  $r \cdot 10^{-8}$  см: 3,2 ( $\text{Zn}^{2+}$ ); 4,9 ( $\text{In}^{3+}$ ).

Изменение энергии активации Гиббса ( $-\Delta G^\#$ ) колеблется в интервале 12–22 кДж/моль, и не связано с различием констант скорости сорбции для моделей псевдо-первого и -второго порядка (табл. 3.44).

Исследования по сорбции ионов металлов в системе «индий – железо(III) – Purolite S955» проводили из растворов состава, г/дм<sup>3</sup>: 0,61  $\text{In}^{3+}$ ; 0,23  $\text{Fe}^{3+}$ ; 4,0  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при соотношении Ж:Т = 200 и температуре 298–328 К. Выявленные параметры процесса сорбции и полученные графические зависимости представлены в табл. 3.45 и на рис. 3.45.

Таблица 3.45. Параметры сорбции «индий – железо(III) – Purolite S955» при 298 К

Коэффициент гелевой диффузии $D_r \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$		Константа скорости внешней диффузии $\gamma \cdot 10^3, 1/\text{с}$		Константа скорости внутренней диффузии $k_r \cdot 10^3, 1/\text{с}$	
Индий	Железо(III)	Индий	Железо(III)	Индий	Железо(III)
4,21	1,71	7,70	0,93	1,36	0,42
Элемент	$a_\infty,$ ммоль/г	Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок	
		$k_1 \cdot 10^3, 1/\text{с}$	$R_1^2$	$k_2 \cdot 10^3, 1/\text{с}$	$R_2^2$
Индий	0,8362	1,18	0,983	4,74	0,995
Железо(III)	0,6016	0,30	0,907	0,77	0,989

При сорбции из бинарного раствора металлов показатели процесса, а именно: статическая обменная емкость смолы Purolite S955, коэффициент гелевой диффузии, константы скорости внешней и внутренней диффузии, больше для индия, чем для железа(III) как и в случае монорастворов.

Кинетика сорбции ионов индия и железа(III) адекватно описывается моделями как первого, так и второго порядка, исходя из величин коэффициента детерминации ( $R_i^2 > 0,9$ ).

Значения константы скорости  $k_1$  в четыре раза выше для индия по сравнению с железом (III), а величины  $k_2$  различаются в шесть раз. В результате насыщение Purolite S955 ионами индия происходит за 90 мин, ионами железа (III) гораздо дольше – за 180 мин (рис. 3.45).

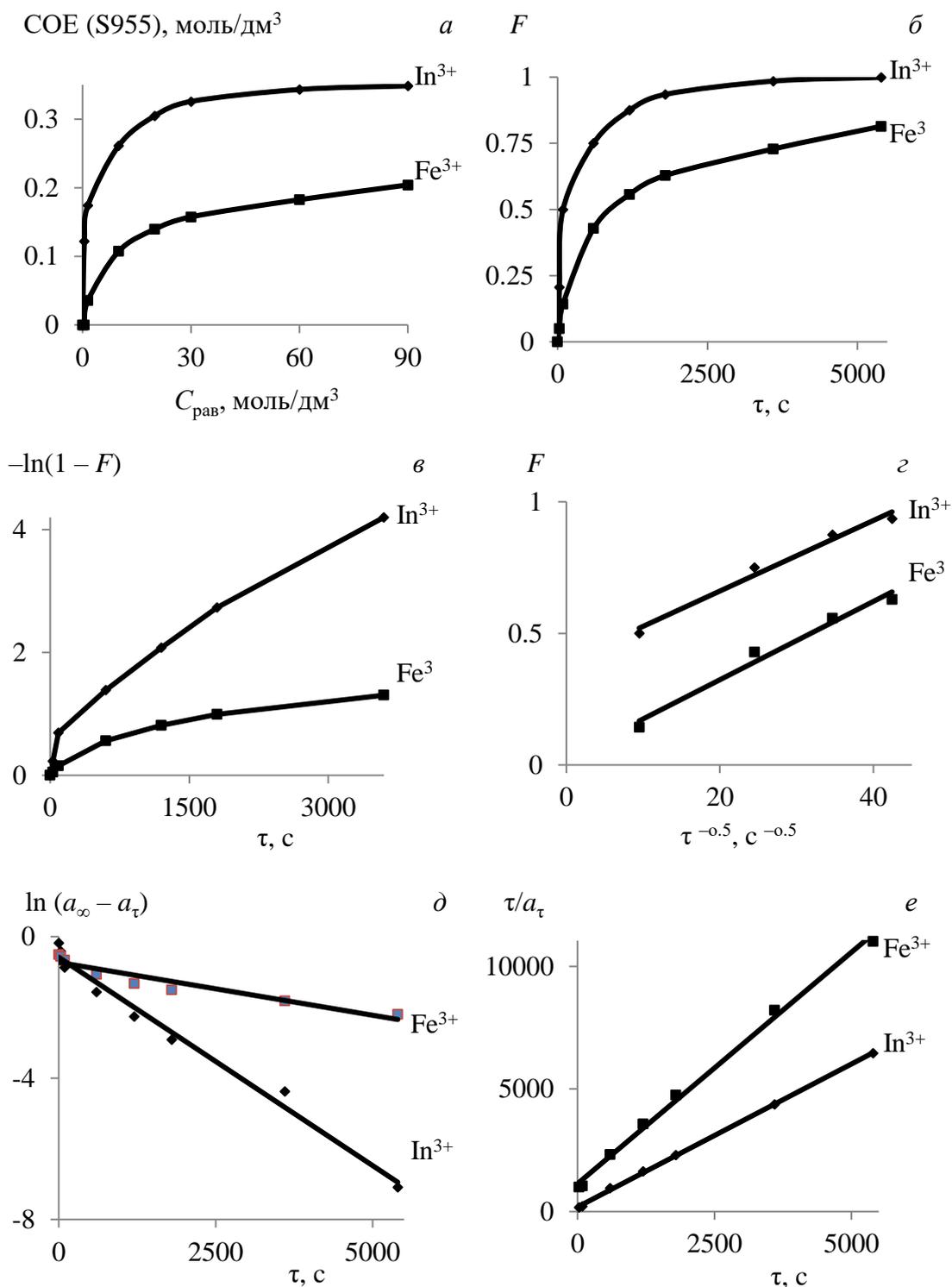


Рис.3.45. Зависимости: а – «COE – C<sub>рав</sub>»; б – «F – τ»; в – «-ln(1 - F) – τ»; г – «F – τ<sup>-0.5</sup>»; д – «ln(a<sub>∞</sub> - a<sub>τ</sub>) – τ»; е – «τ/a<sub>τ</sub> – τ», для сорбции ионов металлов в системе «In<sup>3+</sup> – Fe<sup>3+</sup> – Purolite S955» при температуре 298 K

Итак, величины констант скорости внешней и внутренней диффузии подтверждают возможность количественного отделения ионов индия и цинка от железа(III) на смоле S955. Повышение значений коэффициентов разделения ионов металлов на смоле S955 ( $K_D = 2,8-7,15$ ) может быть достигнуто за счет повышения

кислотности многокомпонентного раствора до  $\sim 100$  г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и оптимизации продолжительности проведения процесса  $\tau \approx 25$  мин. Значения константы скорости  $k_1$  в четыре раза выше для индия по сравнению с железом(III), а величины  $k_2$  различаются в шесть раз, поэтому насыщение Purolite S955 ионами индия происходит за 90 мин, ионами железа(III) – за 180 мин.

Процесс сорбции элементов из рафината после экстракции индия (табл. 3.46) и исходного раствора для экстракции индия (табл. 3.47) в динамическом режиме проводили на смоле Purolite S955 при скорости подачи раствора снизу вверх – 5 удельных объемов в час.

Таблица 3.46. Состав раствора после сорбции из рафината

Раствор, уд. объем	Содержание, г/дм <sup>3</sup>									
	In·10 <sup>3</sup>	Zn	Fe	Fe <sup>2+</sup>	Cu	As	Al	Sb	Cd	Si
0	13,5	80,4	10,6	10,07	3,18	1,2	0,84	0,06	0,98	0,045
4,53	3,0	72,5	8,78	7,93	2,57	0,83	0,46	< 0,01	0,84	0,043
10,47	10,0	90,0	10,8	9,51	3,29	-	-	0,023	-	0,042
16,95	14,0	85,2	10,4	9,62	3,17	0,88	0,77	0,025	0,96	0,043
23,97	12,2	88,7	10,6	9,68	3,28	-	-	0,026	-	0,045
32,97	12,6	92,4	10,8	9,90	3,48	0,85	0,84	0,027	1,05	0,044
42,26	13,3	90,6	10,8	9,62	3,33	-	-	0,024	-	0,045
53,90	13,0	74,9	10,3	9,94	3,13	-	-	-	-	0,045

Таблица 3.47. Состав раствора после сорбции из исходного раствора для экстракции индия

Раствор, уд. объем	Содержание, г/дм <sup>3</sup>									
	In	Zn	Fe	Fe <sup>2+</sup>	Cu	As	Al	Sb	Cd	Si
0	0,17	81,0	11,4	10,75	3,35	1,18	0,77	0,06	1,08	0,049
4,7	0,13	74,5	11,2	9,94	2,91	1,03	0,61	0,02	0,99	0,049
10,59	0,18	78,1	11,6	10,17	3,30	-	-	-	-	0,047
16,47	0,21	78,9	12,0	9,77	3,56	0,87	0,85	0,033	-	0,044
22,65	0,22	76,6	11,6	10,56	3,30	-	-	-	-	0,060
31,87	0,23	80,8	11,6	10,39	3,48	0,89	0,88	0,034	1,2	0,045
40,65	0,24	82,6	11,8	10,11	3,36	-	-	-	-	-
49,5	0,25	77,9	11,5	10,28	3,35	0,92	0,8	0,038	1,1	0,04
58,6	0,26	88,8	11,5	10,28	3,4	-	-	0,038	-	-

Несмотря более высокую степень извлечения (%) из рафината индия ( $\sim 24$ ) по сравнению с цинком (0,5) и железом (1,8), в составе элюата (%) преобладают цинк (58,1) и железо (26,7). СОЕ (ммоль/дм<sup>3</sup>) по десорбции для цинка (333,7) и железа (180) на несколько порядков выше, чем СОЕ для индия (1,5). Вероятнее всего, сорбция индия при низкой концентрации в растворе (0,013 г/дм<sup>3</sup>) подавлена конкурирующей сорбцией ионов цинка (80,4 г/дм<sup>3</sup>) и железа (10,6 г/дм<sup>3</sup>). Получено

высокое значение COE для сурьмы (98,6 ммоль/дм<sup>3</sup>) при степени ее извлечения из рафината 37,1 %.

При сорбции на S955 из исходного раствора для экстракции извлечение (%) индия (7,4), цинка (0,37) и железа (2,13) невелико, за исключением сурьмы (24,8).

В составе элюата (%) смолы также преобладают цинк (52,8) и железо (43,0) при низком (2,24) содержании индия. Значение COE (ммоль/дм<sup>3</sup>) для индия увеличилось с 1,5 до 6,46.

Итак, независимо от исходной концентрации индия в растворе (0,013 – 0,18 г/дм<sup>3</sup>) при сорбции в динамическом режиме 85–95 % обменной емкости Purolite S955 занято ионами цинка, железа и сурьмы; доля индия составляет 0,5–2,2 %.

### 3.3. Выводы

Извлечение элементов из монорастворов на ионообменных хелатных смолах Lewatit TP207, TP260, TP272, Purolite S955:

– зависимости извлечения Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> от равновесной концентрации сорбтивов описываются типичными изотермами сорбции, на которых можно выделить области применимости уравнений Генри, Фрейндлиха и Ленгмюра, Дубинина-Радускевича;

– по мере заполнения исходных функциональных центров TP207 сорбатами ( $C_{\text{рав}}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>: Ni<sup>2+</sup> ≤ 1,65; Mn<sup>2+</sup> ≤ 2,0 коэффициент распределения ( $K_{\text{рас}}$ ) снижается (521,8–338,9 Ni<sup>2+</sup>; 66,7–32,8 Mn<sup>2+</sup>), при формировании структур сорбатов ( $C_{\text{рав}}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>: 1,65–2,56 Ni<sup>2+</sup>; 2,0–3,19 Mn<sup>2+</sup>) – возрастают: ~600 Ni<sup>2+</sup>; ~518 Mn<sup>2+</sup>;

– величина степени извлечения сорбтивов ( $\beta$ , %) на TP207 обратно пропорциональна остаточной равновесной концентрации элементов и описывается линейными уравнениями:  $\beta_{\text{Ni}} = -34,527C_{\text{рав}} + 99,996$ ;  $\beta_{\text{Mn}} = -28,923C_{\text{рав}} + 100,01$ ;

– при увеличении продолжительности взаимодействия ( $\tau = 120\text{--}21600$  с) и температуры раствора ( $T = 298\text{--}328$  K) возрастают степень извлечения ( $\beta$ , %) сорбтивов ( $12\text{--}65/35\text{--}77$  Ni<sup>2+</sup>;  $5\text{--}20/5\text{--}35$  Mn<sup>2+</sup>) и коэффициент распределения ( $K_{\text{рас}}$ ): ( $24\text{--}330/98\text{--}585$  Ni<sup>2+</sup>;  $9\text{--}45/9\text{--}97$  Mn<sup>2+</sup>);

– зависимость COE Lewatit TP207 от продолжительности при температурах (K) 298/328 описывается уравнениями:  $\text{COE}_{\text{Ni}} = 56,55\ln(\tau) - 192,87/64,37\ln(\tau) - 101,45$ ;  $R^2_{\text{Ni}} = 0,94$ ;  $\text{COE}_{\text{Mn}} = 28,59\ln(\tau) - 113,55/56,3\ln(\tau) - 238,36$ ;  $R^2_{\text{Mn}} = 0,97$ ;

– при сорбции Zn<sup>2+</sup> ( $C_{\text{исх}} = 0,75$  г/дм<sup>3</sup>; Ж:Т = 50) из растворов 4–500 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлечение снижается с 20–88 до 0,1–2 % в ряду: Purolite S955 > Lewatit TP260 > TP272; на твердом экстрагенте Lewatit TP272 максимальное извлечение цинка ~ 4 % при Ж:Т = 5;

– степень извлечения марганца из раствора ( $C_{\text{исх}} = 230$  (4,187) мг(ммоль)/дм<sup>3</sup>) и значения COE для смолы Lewatit TP207 возрастают в интервалах 25–66 % и 164–430 ммоль/дм<sup>3</sup>, соответственно, при появлении мало гидратированных однозарядных отрицательных гидроксо-ионов Mn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> при значениях pH > 9, по сравнению с сорбцией сильно гидратированных двухзарядных катионов [Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]<sup>2+</sup>;

– при определении лимитирующей стадии кинетики сорбции элементов установлено, что при малой степени заполнения смолы сорбатом ( $F$ ) преобладает внешнедиффузионный механизм сорбции; по мере увеличения  $F$  – усиливается внутридиффузионный фактор; в целом, процесс протекает в смешаннодиффузионном режиме, когда контролируется диффузией в пленке раствора и в зерне сорбента;

– константы скорости внешней диффузии ( $\gamma_{\text{Ni/Mn}} \cdot 10^{-3}$ , с<sup>-1</sup>): (1,4–4,4)/(1,05–2,12), в ~6–8 раза превосходят константы скорости внутренней диффузии ( $B_{\text{Ni/Mn}} \cdot 10^{-3}$ , с<sup>-1</sup>): (0,229–0,561)/(0,187–0,351); значения коэффициента гелевой диффузии ( $D_{\text{Ni/Mn}} \cdot 10^{-12}$ , м<sup>2</sup>/с): (2,09–5,12)/(1,19–2,23) и коэффициента скорости внутренней диффузии ( $k_{\text{Ni/Mn}}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>·с<sup>0,5</sup>): (1,92–2,55)/(0,52–0,80) наряду с константами  $\gamma$  и  $B$ , увеличиваются с ростом температуры ( $T = 298\text{--}328$  K) в 1,5–2,5 раза;

– на основании величины кажущейся энергии активации на Lewatit TP207 ( $E^*_a$ , кДж/моль): 40–42 Ni<sup>2+</sup>; 22–30 Mn<sup>2+</sup>, можно предположить, что стадией,

лимитирующей скоростью сорбции элементов, являются диффузионные процессы;

– рассчитаны термодинамические характеристики процесса активации по теории активированного комплекса (ТАК) или переходного состояния, через которое проходят реагирующие частицы, превращаясь в продукты реакции:

$$-\Delta G^\# = 18-21 \text{ кДж/моль}; \Delta H^\# = 17-37 \text{ кДж/моль}; \Delta S^\# = 118-190 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K};$$

Извлечение элементов из многокомпонентных растворов на ионообменной хелатной смоле Lewatit TP207:

– в эквимолярном Ni–Mn растворе присутствие никеля в значительной степени подавляет сорбцию марганца на Lewatit TP207: так при Ж:Т = 50 извлечение никеля в 6,3 раза выше, чем марганца, а при Ж:Т = 5000 извлечения последнего практически не происходит, вследствие более низких значений энергии гидратации ионов никеля ( $\Delta G_{\Gamma(\text{Ni})} = -2074 \text{ кДж/моль}$ ), по сравнению с ионами марганца ( $\Delta G_{\Gamma(\text{Mn})} = 337 \text{ кДж/моль}$ ): емкость сорбента по никелю в 27 раз больше, чем для марганца;

– в разбавленном (0,1–0,3 мг-экв/дм<sup>3</sup>) Zn–Ca–Mg растворе при pH = 8,6 осаждаются свыше 95 % цинка; при других значениях pH компоненты раствора сорбируются на Lewatit TP207, достигая суммарной емкости  $Q_s = 0,85 \text{ мг-экв/дм}^3$ ;

– в концентрированном (Ca = 17,3; Mg = 11,1 мг-экв/дм<sup>3</sup>) Zn–Ca–Mg растворе при малом соотношении Ж:Т  $\leq 100$  преимущественно сорбируются катионы жесткости; по мере увеличения Ж:Т = 500–2000 они вытесняются из фазы смолы ионами цинка, вследствие большего сродства к Lewatit TP207;

– сорбция  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  на Lewatit TP207 соответствует моделям псевдопервого ( $R_1^2 = 0,85-0,99$ ) и псевдовторого порядка ( $R_2^2 > 0,99$ ); энергия активации ( $E_a^*$ , кДж/моль): 13 Zn; 7 Ca; 1,5 Mg, что свидетельствует о диффузионном характере протекания процесса;

– изменение ионной формы Lewatit TP207 в ряду  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{H}^+$  приводит к уменьшению равновесной ёмкости ( $Q_{\text{рав}}$ ) амфолита 0,69–0,43 мг-экв/см<sup>3</sup> и константы скорости  $(0,178-0,117) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , вследствие конкурентного влияния ионов водорода и кальция при сорбции цинка;

– в эквимольных *Ni–Zn–Cu–In–Fe* растворах на ионообменных хелатных смолах *Lewatit TP207, TP272, Purolite S940, S955* выявлена селективность *Lewatit TP207* к  $\text{Cu}^{2+}$ , *Purolite S940* к  $\text{Fe}^{3+}$ ; степень извлечения  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  из двухкомпонентных растворов  $\text{Ni}^{2+}\text{–Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}\text{–Fe}^{3+}$  выше, чем из многокомпонентных  $\text{Ni}^{2+}\text{–Zn}^{2+}\text{–Cu}^{2+}\text{–Fe}^{3+}$ ;

– все исследованные иониты показали высокие ( $> 90\%$ ) степени извлечения  $\text{Fe}^{3+}$  из бинарного раствора  $\text{Ni}^{2+}\text{–Fe}^{3+}$ ; степень извлечения сорбтивов (%) уменьшается в интервалах и рядах сорбентов: а)  $\text{Zn}^{2+}$  (23,8–11,3) *S940*  $>$  *TP207*  $>$  *TP272*; б)  $\text{Cu}^{2+}$  (94,2–4,2) *TP207*  $>$  *S940*  $>$  *TP272*; в)  $\text{Fe}^{3+}$  (99,4–92,7) *S940*  $>$  *TP207*  $>$  *TP272*;

– доля полной динамической обменной емкости (ПДОЕ, %) *Lewatit TP207* и *Purolite S940*: 81–84  $\text{Ni}^{2+}$ ; 2–3  $\text{Fe}^{3+}$ ; соотношение емкости (%)  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  находится в обратной зависимости для *Lewatit TP207* (12,8/3,9) и *Purolite S940* (2,45/11,8);

– динамическая обменная емкость (ДОЕ) *Lewatit TP207* до «проскока» меди – 2,09 мг/см<sup>3</sup>, величина фильтроцикла –  $V_{\text{ж}}/V_{\text{т}} = 10,5$  удельных объемов очищенного раствора никеля; максимальную ДОЕ по  $\text{Fe}^{3+}$  показал *Purolite S940* – 0,24 мг/см<sup>3</sup> при  $V_{\text{ж}}/V_{\text{т}} = 1,5$ ; «проскок» по  $\text{Zn}^{2+}$  наблюдался сразу после начала сорбции;

– сродство *Purolite S955* к  $\text{In}^{3+}$  выше для монорастворов, чем для двухкомпонентного *In–Zn* раствора; напротив, *Lewatit TP260* обладает большим сродством к  $\text{In}^{3+}$  при сорбции из бинарного *In–Zn* раствора; для растворов *In–Fe* данные по  $\text{In}^{3+}$  соизмеримы для *Lewatit TP260* и *Purolite S955*;

– *Lewatit TP260* и *Purolite S955* в большей степени сорбируют  $\text{Fe}^{3+}$  из монорастворов по сравнению с двухкомпонентными *In–Fe* растворами; для выделения  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  оптимально Ж:Т = 10; высокие значения коэффициента разделения  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  для *Lewatit TP272* обусловлены малыми величинами коэффициента распределения  $\text{Fe}^{3+}$  вследствие его низкой сорбции.

– извлечение ( $\beta$ , %) при Ж:Т = 10 из растворов *In–Fe–Zn*:  $\geq 98$   $\text{In}^{3+}$  на всех исследованных ионитах;  $\sim 99$   $\text{Fe}^{3+}$  на *Lewatit TP260*, *Purolite S955*; 78,7  $\text{Fe}^{3+}$  на *Lewatit TP272*;  $\sim 17$   $\text{Zn}^{2+}$  на *Purolite S955*; разделение  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $K_{\text{D}} = 1,15\text{–}1,52$ ) для *Lewatit TP260* при Ж:Т = 10–50;

– величины констант скорости внешней и внутренней диффузии позволяют количественно отделить ионы  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  от  $\text{Fe}^{3+}$  на Purolite S955; в меньшей степени этому соответствует Lewatit TP272; на Lewatit TP260 константы скорости при диффузионно-контролируемом процессе, практически, одинаковы;

– повышение значений коэффициентов разделения  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  на смоле Purolite S955 ( $K_D = 2,8-7,15$ ) может быть достигнуто за счет повышения кислотности многокомпонентного раствора ( $\sim 100$  г/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и оптимизации продолжительности проведения процесса ( $\tau \approx 25$  мин);

– кинетика сорбции  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  адекватно описывается моделями первого и второго порядка ( $R_i^2 > 0,9$ ); значения константы скорости  $k_1$  в четыре раза выше для  $\text{In}^{3+}$ , чем для  $\text{Fe}^{3+}$ , а величины  $k_2$  различаются в шесть раз; насыщение Purolite S955 ионами  $\text{In}^{3+}$  происходит за 90 мин, ионами  $\text{Fe}^{3+}$  – за 180 мин;

– независимо от исходной концентрации индия в растворе (0,013 – 0,18 г/дм<sup>3</sup>) при сорбции в динамическом режиме 85–95 % обменной емкости Purolite S955 занято ионами цинка, железа и сурьмы; доля индия составляет 0,5–2,2 %.

Полученные результаты закономерностей ионного обмена цветных и редких металлов на селективных ионообменных смолах позволили определить следующие перспективы их практического применения для реализации технологий с глубоким извлечением элементов:

- 1) разделение  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  при сорбции из растворов на Lewatit TP207;
- 2) селективное выделение и концентрирование:
  - цинка на Lewatit TP207 из растворов Ca–Mg–Zn;
  - индия на Lewatit TP260/Purolite S955 из растворов In– $\text{Fe}^{3+}$ / In–Zn;
- 3) необходимость опробования экстракционных процессов, вследствие неудовлетворительных результатов сорбционной очистки богатых Ni-растворов от примесей Zn,  $\text{Fe}^{3+}$ , Cu на ионитах Purolite S940, Lewatit TP207.

## Глава 4. Выделение металлов из растворов минеральными сорбентами

### 4.1. Адсорбция ионов металлов на поверхности нанодисперсных алюмосиликатов

Использовали опытные образцы сорбентов: ЧБ – Черкасское месторождение (Са-форма); ЧБС – Черкасское месторождение (Na-форма); КБ – Зыряновское месторождение (Са-форма); КБС – Зыряновское месторождение (Na-форма), полученных при модификация природных монтмориллонитов Черкасского / Зыряновского месторождений состава, %: 51,9/54,9 SiO<sub>2</sub>; 17,1/16,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7,9/6,3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,2/1,6 MgO; 1,5/2,2 CaO; 0,2/0,4 Na<sub>2</sub>O; 0,3/0,7 K<sub>2</sub>O; 8,8/8,5 H<sub>2</sub>O, предусматривающей несколько этапов:

– обработка растворами Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> для замещения Ca<sup>2+</sup> на Na<sup>+</sup> с окончательным содержанием, %: 1,6–2,3 Na<sub>2</sub>O; 0,25–0,45 CaO. Na-форма монтмориллонита отличается от Са-формы большим напряжением сдвига (рис. 4.1 *а*), увеличением значений удельной поверхности и дзета-потенциала частиц и, как следствие, лучшими адсорбционными характеристиками;

– интеркаляция монтмориллонитов в Na-форме (ИКБС) с помощью анионных и амфотерных прекурсоров органической и неорганической природы, в частности алюминатом натрия (рис. 4.1 *б*) [433], с последующей проверкой прочности закрепления интеркалятов в тонкопористой структуре монтмориллонита.

В соответствии со значениями констант устойчивости гидроксокомплексов рассчитано содержание ионных форм меди (рис. 4.2) и ранее никеля, цинка в зависимости от рН раствора. На рис. 4.3 дополнительно представлены зависимости содержания гидроксидов металлов ( $Y_{Me}$ , мг/дм<sup>3</sup>) в зависимости от величины рН раствора ( $X_1$ ) и исходной концентрации соответствующего металла ( $X_2$ , мг/дм<sup>3</sup>), которые удовлетворительно описываются полиномами второй степени:

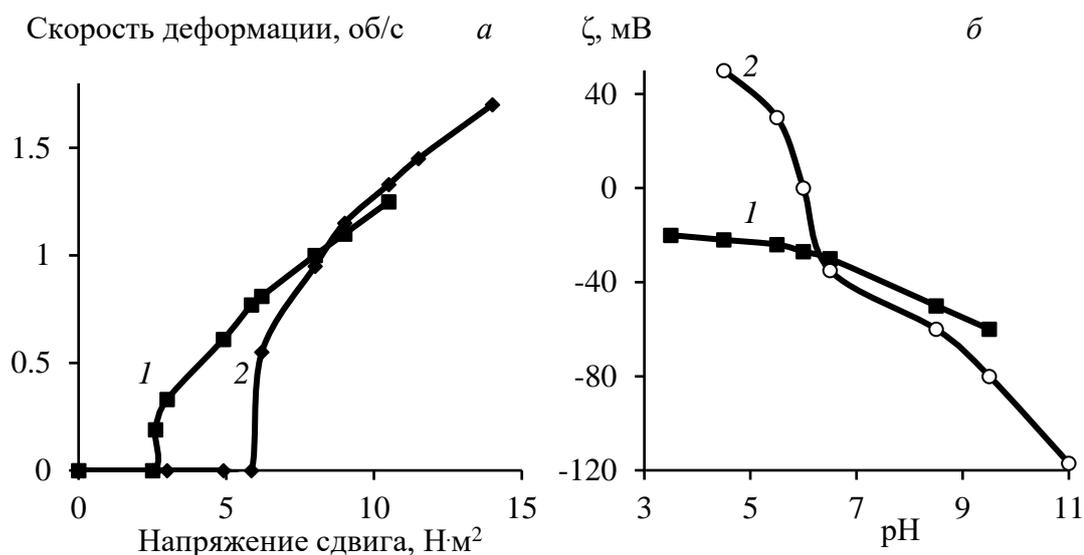


Рис. 4.1. Зависимости скорости деформации от напряжения сдвига (а) и дзета-потенциала от рН (б) для природного (1) и модифицированного (2) монтмориллонита

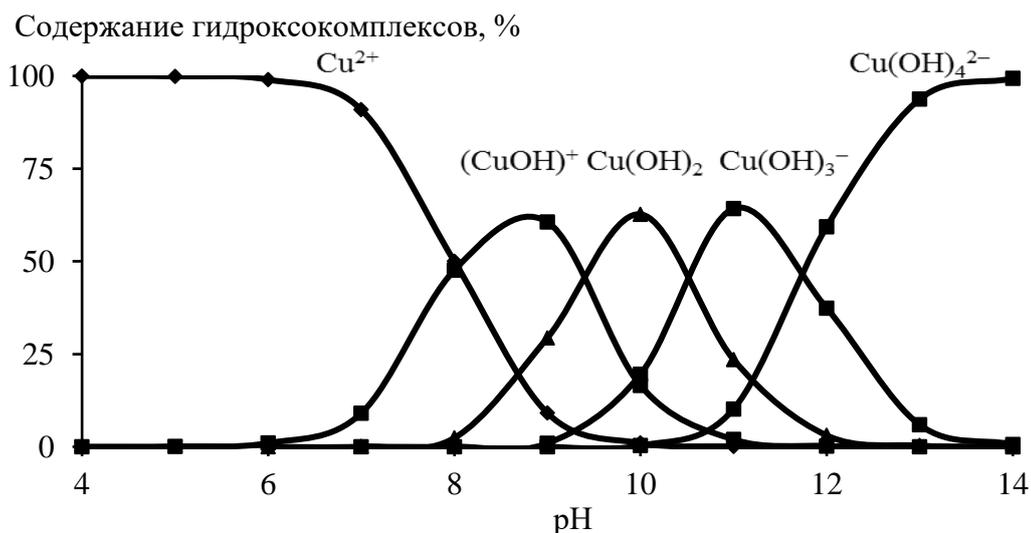


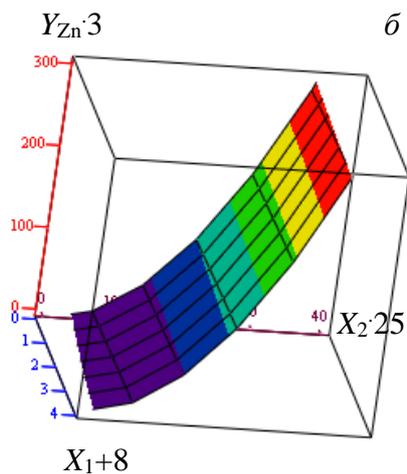
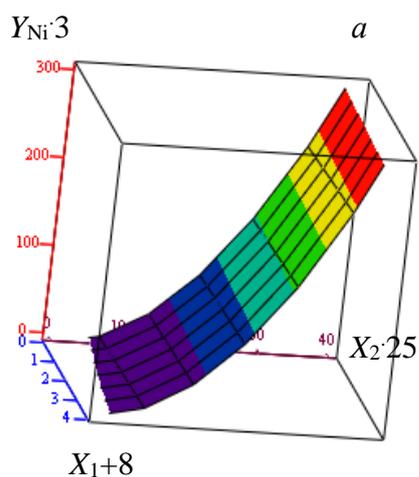
Рис. 4.2. Зависимость содержания гидроксокомплексов меди от рН раствора

$$Y_{Ni} = -7,629 + 1,371X_1 + 0,056X_1X_2 - 0,060X_1^2 + 0,215X_2^2$$

$$Y_{Zn} = -6,786 + 1,345X_1 + 0,058X_1X_2 - 0,066X_1^2 + 0,267X_2^2$$

$$Y_{Cu} = -4,188 + 0,838X_1 + 0,011X_1X_2 - 0,041X_1^2 + 0,459X_2^2.$$

Согласно диаграммам распределения гидроксокомплексов выявлены области рН существования катионных форм  $Me^{2+}$  и  $MeOH^+$ : 6,0–8,0 Zn, Cu; 7,0–8,5 Ni. Сорбция катионных форм металлов на модифицированных монтмориллонитах соответствует различным типам изотерм, а именно, S-образные и ленгмюровские (рис. 4.4).



z

z

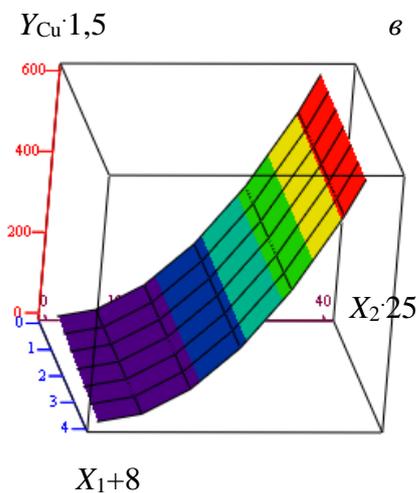
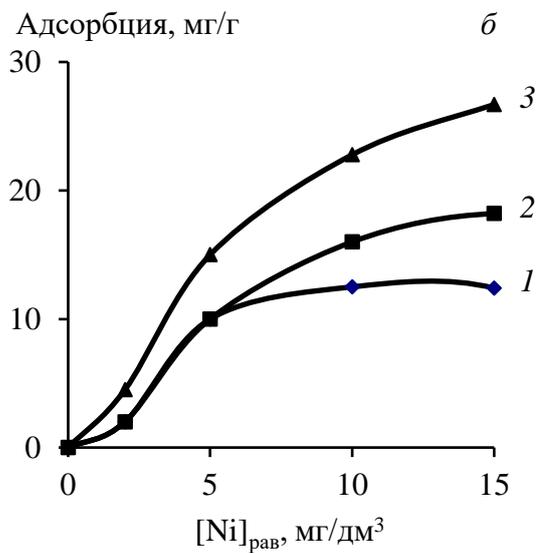
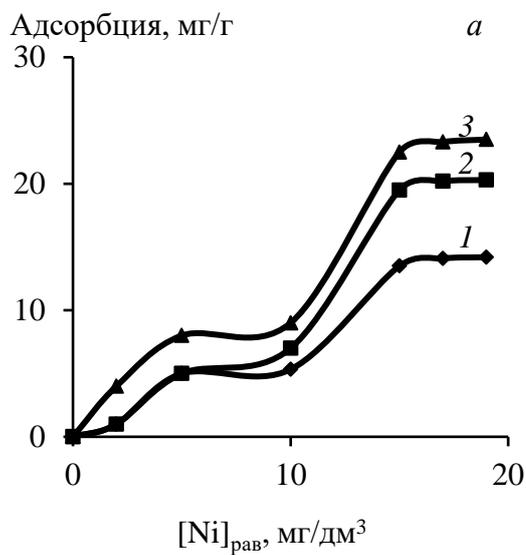
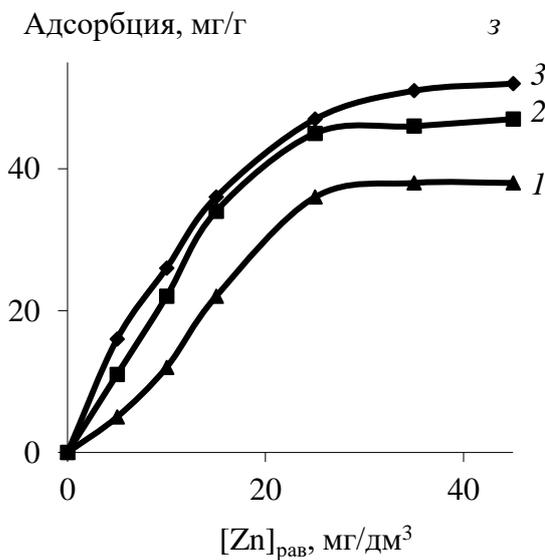
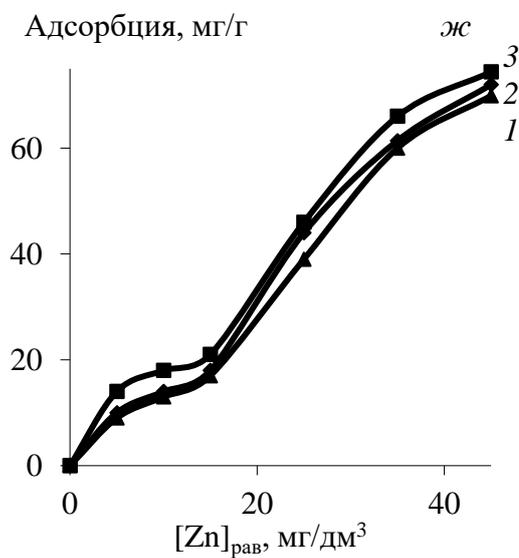
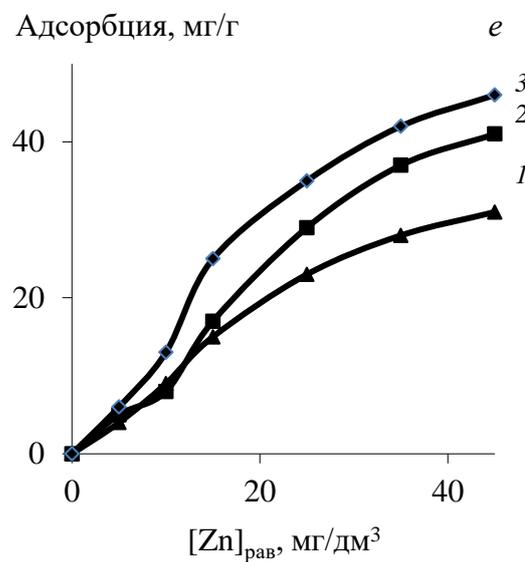
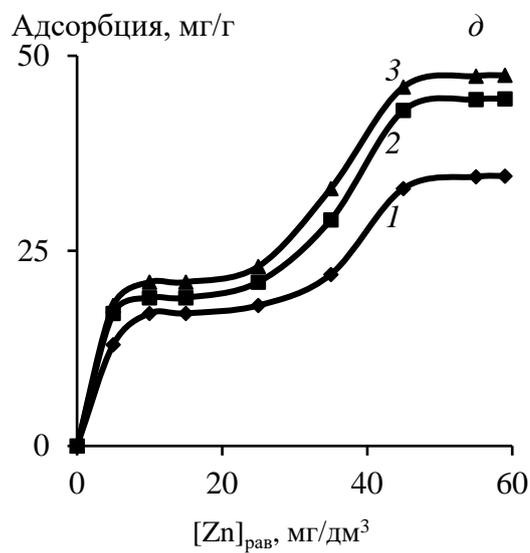
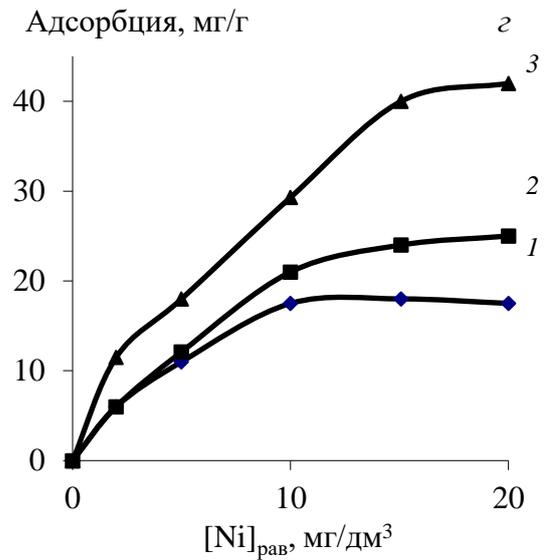
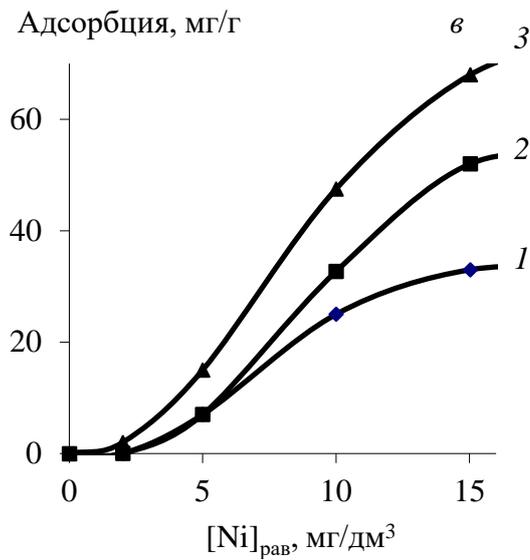


Рис. 4.3. Зависимость содержания гидроксидов металлов ( $Y_{Me}$ , мг/дм<sup>3</sup>): никеля (*a*), цинка (*б*) и меди (*в*), от величины pH растворов ( $X_1$ ) и исходной концентрации металлов ( $X_2$ , мг/дм<sup>3</sup>)

z





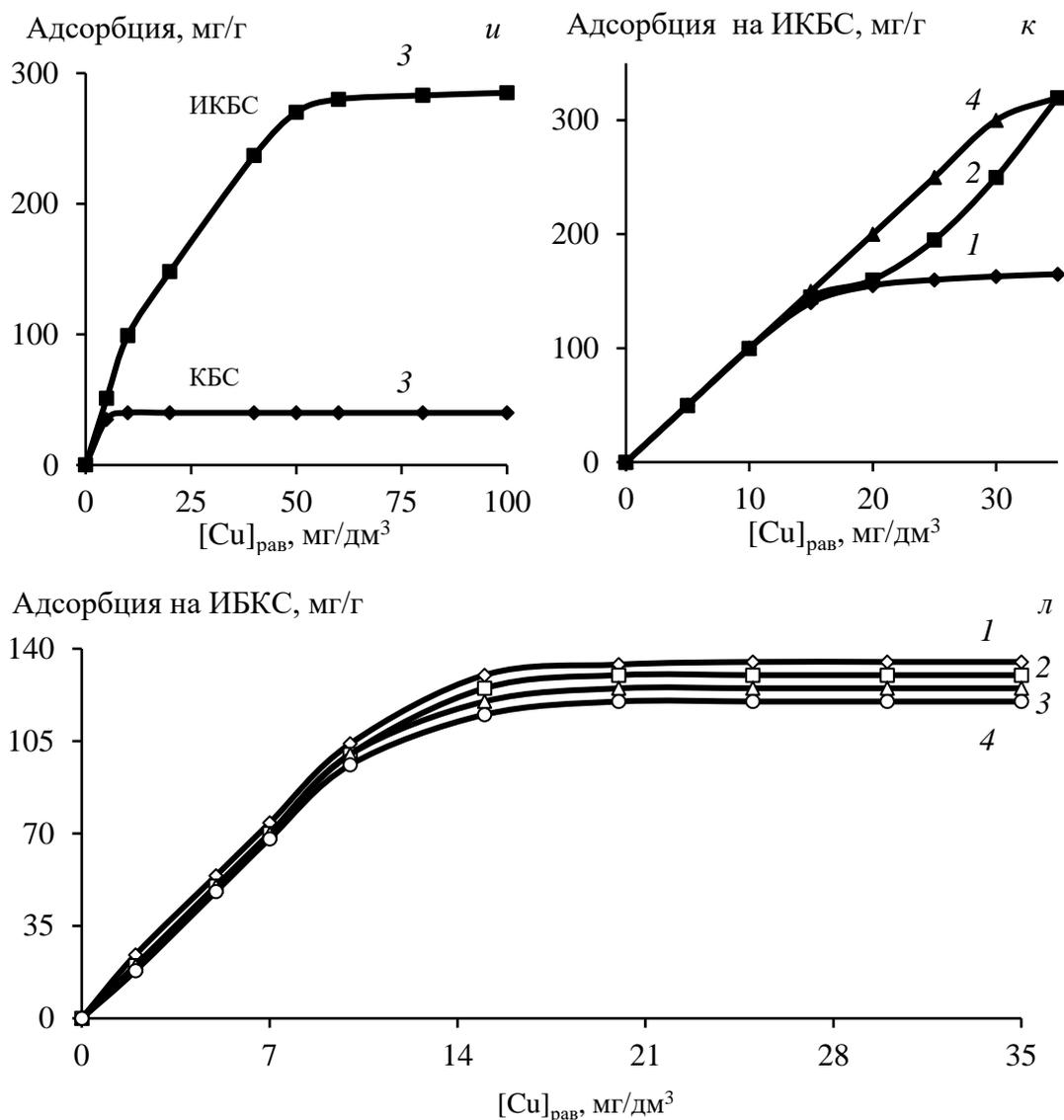


Рис. 4.4. Изотермы адсорбции никеля (а–г), цинка (д–ж), меди (и–л) на образцах: КБ (а, д), ЧБ (б, е), КБС (в, ж, и), ЧБС (г, з), после интеркаляции – ИКБС (и, к, л) при pH: 6,0 (1); 6,5 (4–7); 7,0 (2); 8,0 (3); 9,0 (4), и концентрации хлористого натрия, мг/дм<sup>3</sup>: 100 (5); 300 (6); 500 (7); 800 (8)

Характер изотерм адсорбции определяется физико-химическими свойствами поверхности адсорбентов и формами нахождения металлов в растворе. Для природных немодифицированных монтмориллонитов (рис. 4.4 а, б, д, е) характерны S-образные изотермы. Для монтмориллонитов частично (рис. 4.4 в, ж) и полностью (рис. 4.4 г, з) переведенных в Na-форму изотермы адсорбции металлов приобретают ленгмюровский вид [434–436]. Из уравнения Ленгмюра в линейном виде в координатах « $1/a-1/C$ » графически определили величины предельной адсорбции и константы адсорбционного равновесия.

В случае S-образных изотерм, в виду сложности математического

определения величин предельной адсорбции, последние определяли приближенно, как максимальную адсорбцию, полученную экспериментально (рис. 4.4 а, д).

На примере меди изучено влияние солевого фона раствора на процесс извлечения ионов металлов (рис. 4.4 л), увеличение которого ( $\leq 500\text{--}800$  мг/дм<sup>3</sup> NaCl) не оказывает существенного влияния на сорбционную емкость в сравнении с обычными ионообменными смолами. При возрастании ионной силы раствора поглощение меди селективным сорбентом СТ-1 уменьшается с 30 до 10–16 мг/г [437].

Величина предельной адсорбции ионов металлов на монтмориллоните зависит от его формы нахождения: при Na-форме монтмориллонита поглощение элементов существенно больше, чем для Ca-формы (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Значения максимальной адсорбции и вид изотермы никеля

Сорбент	Максимальная адсорбция, $A_{\infty}$ , мг/г			Вид изотермы (по БЭТ)
	Ni	Zn	Cu	
КБ	14,0 (pH 7,0)	34,0 (pH 7,0)	11,2 (pH 7,0)	S-образная
	22,0 (pH 7,5)	44,0 (pH 7,5)	17,0 (pH 7,5)	
	22,0 (pH 8,0)	44,2 (pH 8,0)	19,3 (pH 8,0)	
ЧБ	12,5 (pH 7,0)	31,0 (pH 7,0)	10,4 (pH 7,0)	S-образная
	18,0 (pH 7,5)	41,0 (pH 7,5)	16,2 (pH 7,5)	
	27,0 (pH 8,0)	46,0 (pH 8,0)	23,7 (pH 8,0)	
КБС	33,0 (pH 7,0)	69,9 (pH 7,0)	27,5 (pH 7,0)	S-образная и ленгмюровская
	54,0 (pH 7,5)	74,4 (pH 7,5)	34,4 (pH 7,5)	
	71,0 (pH 8,0)	75,0 (pH 8,0)	40,2 (pH 8,0)	
	64,0 (pH 8,5)	67,0 (pH 8,5)	35,3 (pH 8,5)	
	57,0 (pH 9,0)	60,0 (pH 9,0)	31,1 (pH 9,0)	
ЧБС	18,0 (pH 7,0)	38,0 (pH 7,0)	16,7 (pH 7,0)	Ленгмюровская
	25,0 (pH 7,5)	47,0 (pH 7,5)	22,3 (pH 7,5)	
	42,0 (pH 8,0)	52,0 (pH 8,0)	37,8 (pH 8,0)	

Это и понятно, поскольку замещение противоионов кальция на ионы никеля, цинка и меди в структуре монтмориллонита протекает с большими энергетическими затратами, по сравнению с замещением противоионов натрия на ионы металлов.

Для минеральных монтмориллонитов в неодинаковой форме (Ca, Na) разный вид изотерм объясняется энергетической неравноценностью поверхности тонких пор, с неодинаковыми по природе адсорбционными участками. В результате модификации поверхности, заключающейся в полном замещении ионов кальция на

натрий, она становится энергетически равноценной. Вследствие этого при адсорбции катионов металлов образуются мономолекулярные поверхностные слои, что характерно для изотерм типа Ленгмюра.

При переводе бентонита из кальциевой в натриевую форму меняется не только вид изотерм адсорбции, но и увеличивается максимальная адсорбция  $A_{\infty}$  с ростом pH до значения 8,0.

Дальнейшие исследования сводились к интеркаляции Na-формы монтмориллонита прекурсорами, в частности, модификацией смесью анионных ПАВ – алкилкарбокисилоксанов  $(-R_2Si_3O_5)_{70-80}$ . Результаты проведенных исследований представлены на рис. 4.4 и л – 4.5.

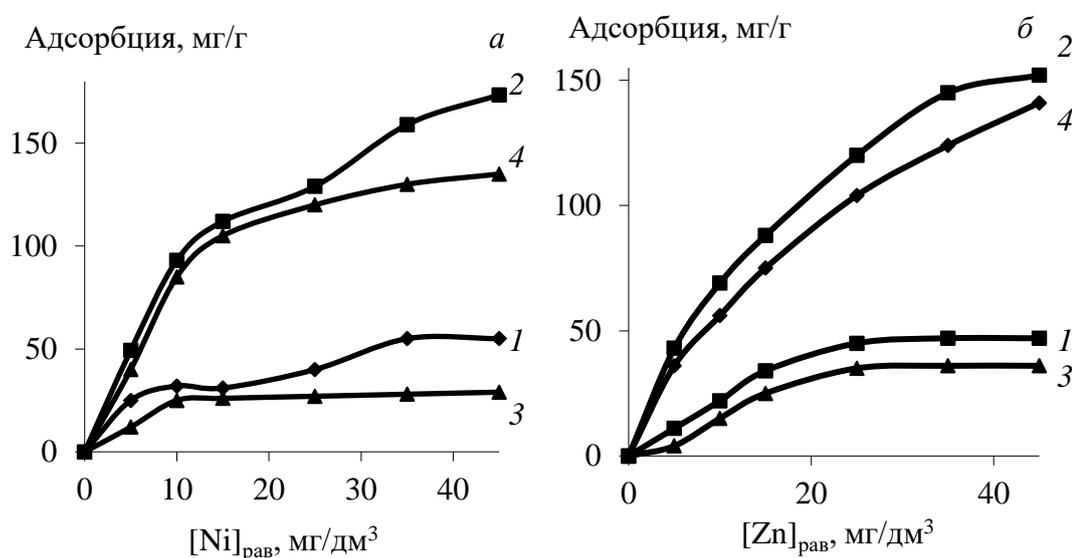


Рис. 4.5. Изотермы адсорбции металлов: никеля (а); цинка (б) из растворов на монтмориллоните: Na-форма (1, 3); модифицированном (2,4) при значениях pH: 6,0 (3,4) 7,5 (1, 2);

Показано, что в результате модификации поверхности монтмориллонита существенно увеличивается сорбционная емкость по сравнению с Na-формой монтмориллонита: предельная адсорбция металлов на сорбентах, подвергнутых интеркаляции, достигает 175 мг/г (5,96 мг-экв/г Ni), 152 мг/г (4,65 мг-экв/г Zn), 285 мг/г (8,9 мг-экв/г Cu) в то время как предельная адсорбция на сорбентах в Na-форме составляет 71 мг/г (2,41 мг-экв/г Ni), 75 мг/г (2,30 мг-экв/г Zn), 40 мг/г (1,2 мг-экв/г Cu). В сравнении с органическими смолами синтезированные минеральные нанодисперсные сорбенты обладают соизмеримой или большей

сорбционной емкостью, например, максимальная СОЕ микропористого анионита АН-401 равняется 4,5–5,6 мг-экв/г [438].

Установлено, что ленгмюровский вид изотерм наблюдается как на натриевой, так и на интеркалированной форме монтмориллонита при рН 6,0 (рис. 4.5). При повышении рН ленгмюровский вид изотерм переходит в S-образный, что может быть связано с переходом катионов металлов  $Me^{2+}$  в гидроксоформы  $MeOH^+$ , а также с интенсификацией процессов поликонденсации различных форм ионов металлов в тонких порах адсорбента и с возникновением постадийной адсорбции.

При рН > 8,0 выявлены:

- линейная изотерма адсорбции меди вследствие образования гидроксида  $Cu(OH)_2$  и его последующей взаимной коагуляции с частицами адсорбента в режиме гетерокоагуляции (рис. 4.4 к, кр. 1);

- при малых концентрациях никеля ( $\sim 5$  мг/дм<sup>3</sup>) происходит образование в фазе сорбента гидроксида  $Ni(OH)_2$ , усиливающееся по мере дальнейшего повышения значений рН (рис. 4.6 а);

- расширение области рН с высоким извлечением никеля (рис. 4.6 а, кр.5), вследствие интеркаляции монтмориллонита одним из амфотерных прекурсоров;

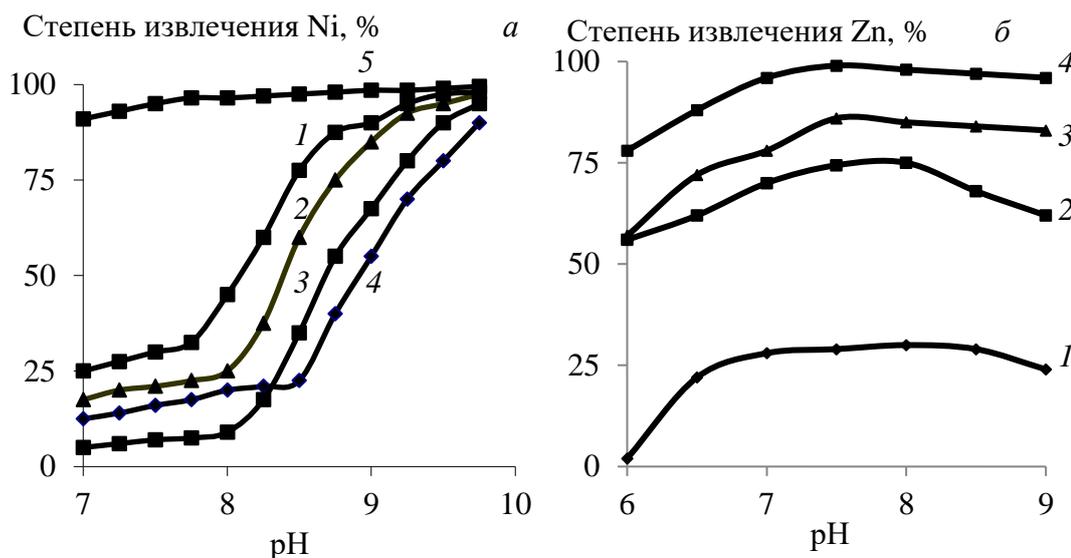


Рис. 4.6. Зависимость степени извлечения никеля (а), цинка (б) из раствора от рН для КБС (1); ЧБС (2); КБ (3); ЧБ (4) и после интеркаляции ИКБС (5)

- некоторое снижение степени извлечения цинка (рис. 4.6 б), связанное с образованием цинкат-ионов  $Zn(OH)_3^-$  в поверхностных слоях монтмориллонита,

частицы которого обработаны щелочными прекурсорами, когда цинкат-ионы десорбируются из твердой фазы в жидкую подобно амфотерным металлам (медь, алюминий и др.).

## 4.2. Кинетика сорбции ионов металлов

Кинетику сорбции никеля, меди и цинка из монорастворов исследовали на реагенте «Экозоль» при  $V_{\text{ж}}/V_{\text{т}} = 250$  и значении pH 6,0–7,5 (рис. 4.7). В целом, процесс протекает в смешаннодиффузионном режиме, когда контролируется диффузией в пленке раствора и в слоях сорбента. Сродство к сорбенту снижается с уменьшением кристаллографического размера ионов, увеличением заряда и, как следствие, с возрастанием радиуса гидратированного иона. В ряду  $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  радиусы гидратированных ионов ( $r_{\text{г}} \cdot 10^{-8}$  см) убывают: (0,68–0,74)/(0,65–0,73)/(0,63–0,69); напротив, скорость внутренней диффузии возрастает, согласно значениям коэффициента скорости гелевой диффузии при pH 6–7,5 ( $k_{\text{г}} \cdot 10^{-2}$ , ммоль/г·с<sup>0,5</sup>): 11,23–12,56/12,3–12,46/13,07–14,51. Коэффициент гелевой диффузии ( $D_{\text{г}} \cdot 10^{-16}$ , см/с) меняется незначительно: (11,6/13,5)±1,0 (табл. 4.2)

Таблица 4.2. Значения коэффициента ( $D_{\text{г}}$ ) и коэффициента скорости ( $k_{\text{г}}$ ) внутренней диффузии, константы скорости внешней ( $\gamma$ ) и внутренней ( $B$ ) диффузии

Параметр	pH 6,0			pH 7,5		
	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni
$D_{\text{г}} \cdot 10^{16}$ , см <sup>2</sup> /с	10,48	11,62	12,72	12,35	13,64	14,90
$k_{\text{г}} \cdot 10^2$ , ммоль/г·с <sup>0,5</sup>	11,23	12,30	13,07	12,56	12,46	14,51
$\gamma \cdot 10^3$ , 1/с	13,41	15,28	17,67	14,29	16,38	19,19
$B \cdot 10^3$ , 1/с	1,65	1,83	2,01	1,95	2,15	2,35

Значения  $k_{\text{г}}$  рассчитаны при эффективном радиусе элементарной ячейки  $r_0 = 25 \cdot 10^{-7}$  см и максимальной емкости сорбента ( $\alpha_{\infty}$ , ммоль/г): 2,33–2,40 цинк; 4,49–5,35 медь; 2,98–3,05 никель (табл. 4.2). Для простых гидратированных катионов металлов

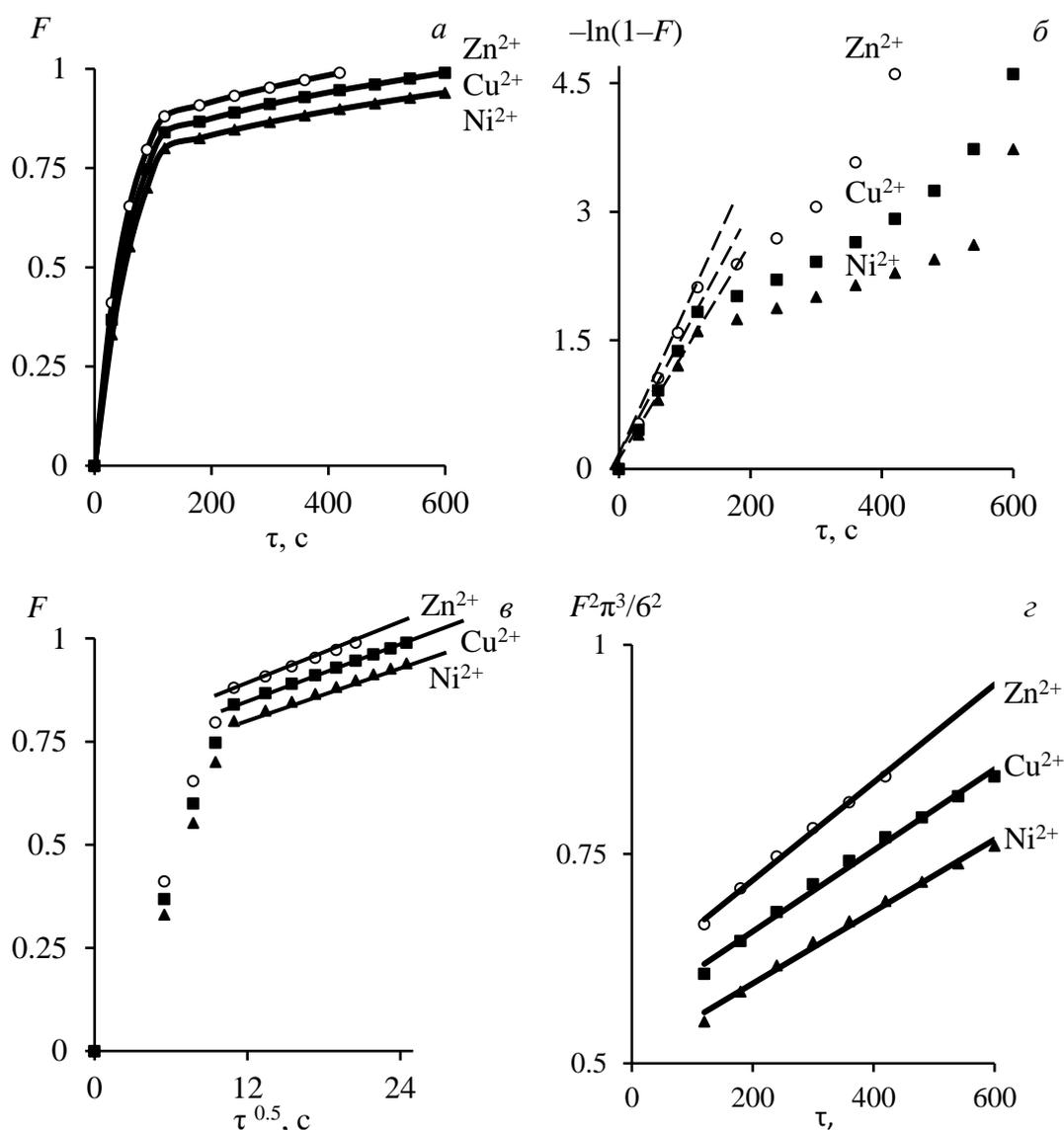


Рис. 4.7. Зависимости « $F - \tau$ », « $-\ln(1-F) - \tau$ », « $F - \tau^{0.5}$ » и « $F^2\pi^3/6^2 - \tau$ » для сорбции ионов металлов на реагенте «Экозоль» из растворов с рН 6,0 при температуре 298 K

( $\text{Me}^{2+}$ ) при рН 6,0 константы скорости внешней  $\gamma = (13,41-17,7) \cdot 10^{-3}$  и внутренней  $B = (1,65-2,0) \cdot 10^{-3}$  диффузии в целом меньше, чем для гидроксокомплексов  $\text{MeOH}^+$  при рН 7,5, где  $\gamma = (14,29-19,19) \cdot 10^{-3}$ ;  $B = (1,95-2,35) \cdot 10^{-3}$ . Для сравнения, показатели константы скорости внешней диффузии для ионов металлов на синтетических смолах гораздо ниже ( $\gamma_{\text{Zn}} = 5,11 \cdot 10^{-3}$ ), чем для минерального сорбента, а для внутренней диффузии – соизмеримы ( $B_{\text{Zn}} = 1,23 \cdot 10^{-3}$ ) [439].

Для оценки вероятности протекания процессов комплексообразования при сорбции ионов металлов на реагенте «Экозоль» использовали модели псевдо-первого и второго порядка (рис.4.8), значение параметров которых приведены в табл. 4.4.

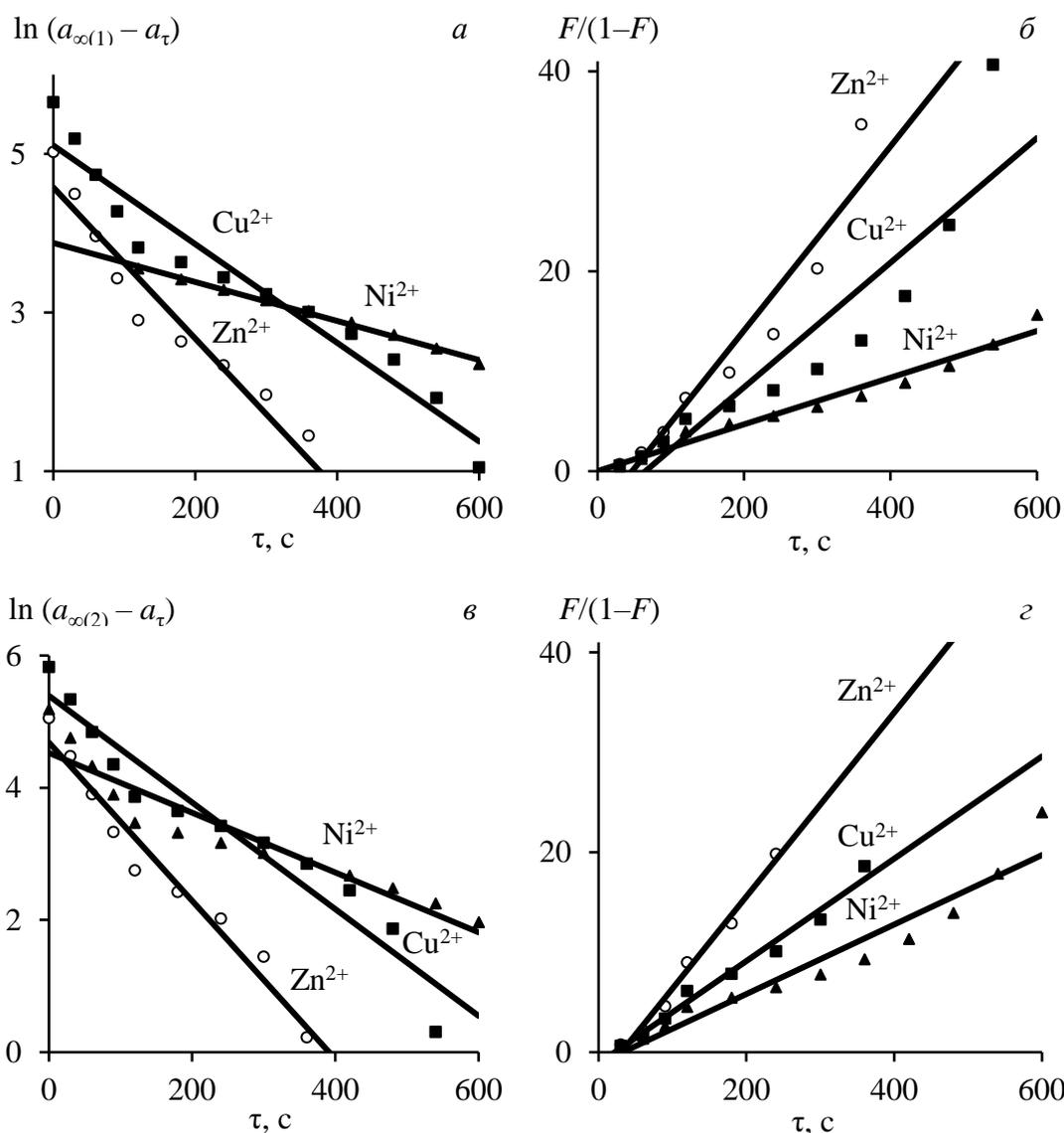


Рис. 4.8. Зависимости  $\langle \ln(a_\infty - a_\tau) - \tau \rangle$  (а, в) и  $\langle F/(1-F) - \tau \rangle$  (б, г) для сорбции ионов металлов при рН: 6,0 (а, б); 7,5 (в, г) на реагенте «Экозоль» при температуре 298 К

Таблица 4.4. Параметры кинетических моделей сорбции ионов металлов

рН	Me	$a_\infty$ , ммоль/г	Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок	
			$k_1 \cdot 10^3$ , 1/с	$R_1^2$	$k_2 \cdot 10^3$ , 1/с	$R_2^2$
6,0	Zn	2,325	9,53	0,953	92,08	0,921
	Cu	4,485	6,22	0,942	62,33	0,848
	Ni	2,98	2,46	0,995	23,36	0,970
7,5	Zn	2,40	11,97	0,963	91,99	0,987
	Cu	5,35	8,07	0,933	51,20	0,980
	Ni	3,05	4,52	0,893	34,75	0,934

Полученные экспериментальные данные по сорбции простых гидратированных катионов металлов  $Me^{2+}$  при рН = 6,0 удовлетворительно

описываются кинетическими уравнениями модели псевдопервого порядка – величины коэффициента детерминации ( $R_1^2 = 0,94–0,99$ ) константы скорости сорбции ( $k_1$ ), определенной как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости в координатах « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ », превосходят соответствующие значения для кинетических уравнений модели псевдвторого порядка ( $R_2^2 = 0,85–0,97$ ) (табл. 3.5). Модель Ленгмюра адекватно описывает механизм мономолекулярной адсорбции, когда превалирует взаимодействие типа «сорбент–сорбат», что подтверждают высокие значения коэффициента детерминации  $R_1^2$ .

При сорбции гидроксокомплексов металлов  $MeOH^+$  при pH 7,5 экспериментальные данные точнее описываются кинетическими уравнениями модели псевдвторого порядка – значения коэффициента детерминации ( $R_2^2 = 0,93–0,99$ ) константы скорости сорбции ( $k_2$ ), превышают аналогичные значения для кинетических уравнений модели псевдопервого порядка ( $R_2^2 = 0,89–0,96$ ), что приводит к выводу об усилении взаимодействия типа «сорбат–сорбат» и превалировании механизма постадийной адсорбции. В целом, большие значения констант  $k_2$  по сравнению с  $k_1$  можно объяснить возрастанием общей скорости процесса сорбции за счет дополнительного структурирования сорбата в фазе реагента «Экозоль», по типу «сорбат–сорбат».

### **4.3. Термодинамические параметры адсорбции ионов металлов**

Получены изотермы адсорбции ионов металлов на минеральных сорбентах при pH = 6,0 и значениях температур 278–353 K, которые хорошо аппроксимируются уравнениями Ленгмюра (рис. 4.9) и Гиббса (рис. 4.10).

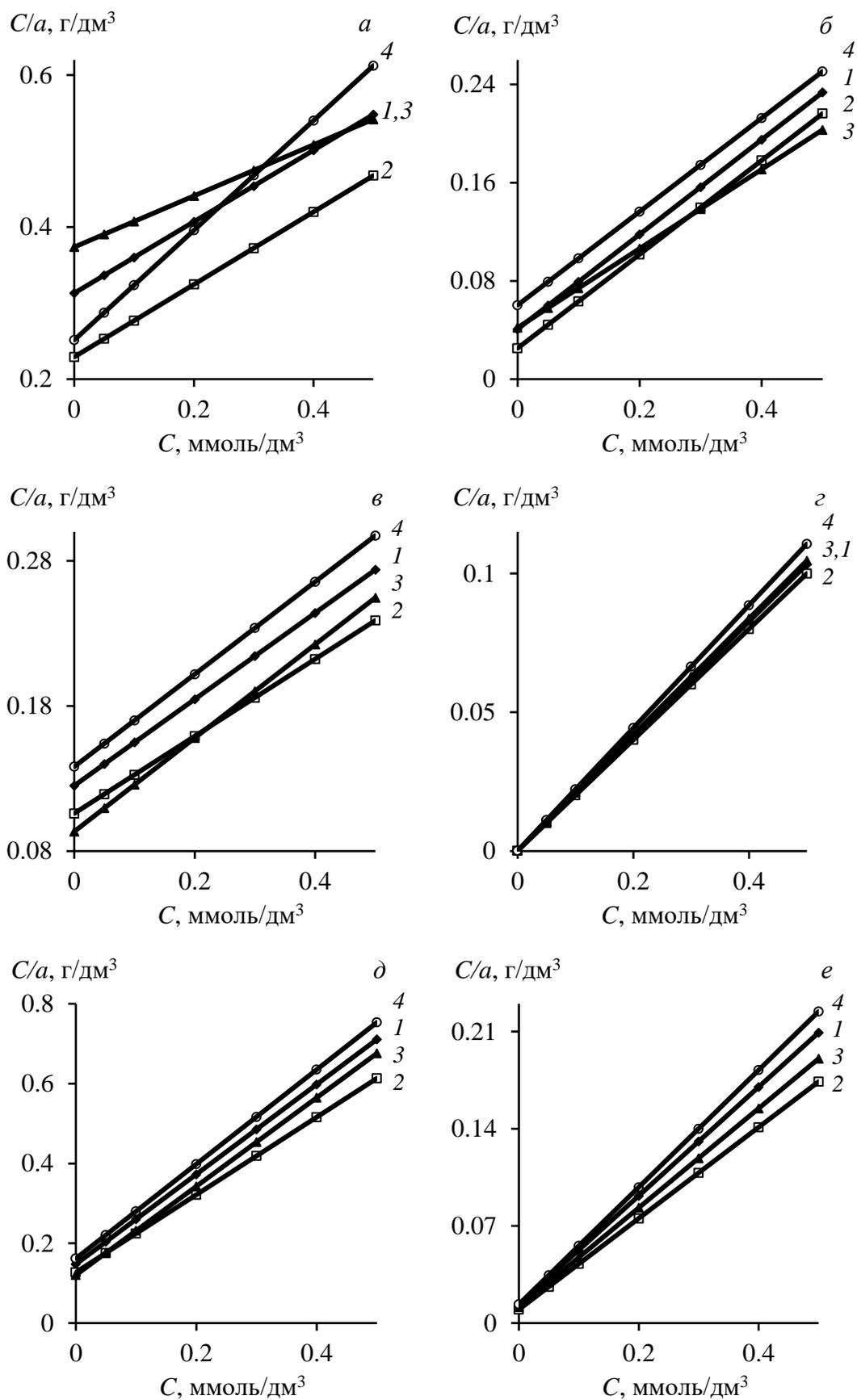


Рис. 4.9. Изотермы адсорбции цинка (а, б), меди (в, г), никеля (д, е) на природном (а, в, д) и модифицированном (б, г, е) монтмориллоните в координатах уравнения Ленгмюра при температуре,  $K$ : 278 (1), 298 (2), 313 (3), 353 (4), и  $\text{pH} = 6,0$

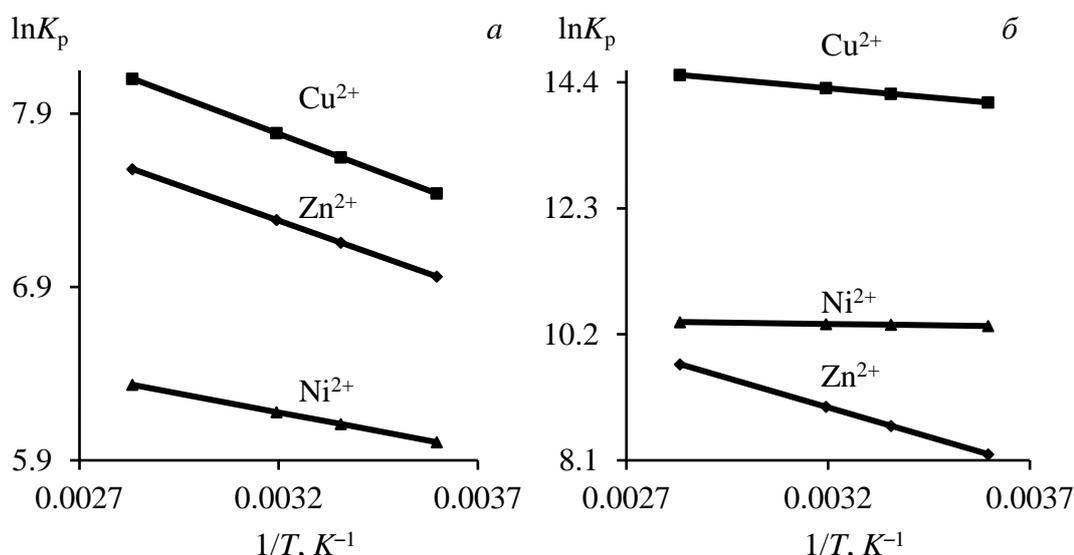


Рис.4.10. Зависимости « $\ln K_p - T^{-1}$ » при адсорбции металлов на природном (а) и модифицированном (б) монтмориллоните при pH = 6,0

Из уравнений (табл. 4.5) полученных изотерм (4.2) и Гиббса (4.3):

$$\ln K_p = -\Delta H^{eq}/RT + \Delta S^{eq}/R \quad (4.3)$$

были рассчитаны значения констант равновесия  $K_p$  и максимальных сорбционных емкостей  $a_{\infty}$ , интегральные изменения энтальпии ( $\Delta H^{eq}$ ) и энтропии ( $\Delta S^{eq}$ ) равновесного состояния (eq) при адсорбции металлов на монтмориллоните (табл. 4.6).

Таблица 4.5. Уравнения равновесного состояния при адсорбции металлов

$T, K$	Уравнение $C/a = f(C) = A \cdot (C) + B$	$R^2$
Природный монтмориллонит + $Zn^{2+}/Cu^{2+}/Ni^{2+}$ (pH 6,0)		
278	$(0,470/0,298/1,127) \cdot C + (0,313/0,125/0,148)$	0,904/0,943/0,913
298	$(0,477/0,266/0,9724) \cdot C + (0,229/0,106/0,127)$	0,998/0,821/0,901
313	$(0,336/0,322/1,111) \cdot C + (0,374/0,0935/0,12)$	0,984/0,86/0,942
353	$(0,722/0,3185/1,1835) \cdot C + (0,2515/0,138/0,162)$	0,996/0,78/0,934
278–353	$\ln K_p = -(811,33/867,7/433,57) \cdot T^{-1} + (9,88/10,56/7,56)$	$\geq 0,95$
Модифицированный монтмориллонит + $Zn^{2+}/Cu^{2+}/Ni^{2+}$ (pH 6,0)		
278	$(0,3856/0,206/0,3917) \cdot C + (0,0408/0,00011/0,0134)$	0,989/0,999/0,983
298	$(0,3823/0,1997/0,3282) \cdot C + (0,0252/0,00014/0,0098)$	0,983/0,999/0,989
313	$(0,3223/0,209/0,3579) \cdot C + (0,0419/0,00016/0,0115)$	0,996/0,998/0,984
353	$(0,3807/0,221/0,4219) \cdot C + (0,0603/0,00016/0,0135)$	0,993/0,998/0,987
278–353	$\ln K_p = -(1963,3/601,2/88,9) \cdot T^{-1} + (15,2/16,2/10,66)$	$\geq 0,95$

Таблица 4.6. Термодинамические параметры при адсорбции металлов

Параметр $T, K$	Природный монтмориллонит + $Zn^{2+}/Cu^{2+}/Ni^{2+}$ (pH = 6)			
	278	298	313	353
$a_{\infty}, \text{мМ/г}$	2,13/3,36/0,89	2,10/3,76/1,03	2,97/3,10/0,90	1,39/3,14/0,85
$K_p$	1,50/2,38/7,64	2,08/2,51/7,65	0,9/3,45/9,23	2,87/2,31/7,32
$-\Delta G^{eq}, \text{кДж/М}$	16,9/18,0/20,7	18,9/19,4/22,2	17,7/21,2/23,8	23,4/22,7/26,1
$-\Delta H^{eq}, \text{кДж/М}$	$6,75 \pm 0,05 / 7,21 \pm 0,02 / 3,605 \pm 0,015$			
$\Delta S^{eq}, \text{Дж/М}\cdot\text{К}$	$82,13 \pm 4,0 / 87,8 \pm 3,0 / 62,9 \pm 1,5$			
Модифицированный монтмориллонит + $Zn^{2+}/Cu^{2+}/Ni^{2+}$ (pH = 6)				
$T, K$	278	298	313	353
$a_{\infty}, \text{мМ/г}$	2,59/4,84/2,55	2,61/5,01/3,05	3,10/4,78/2,79	2,63/4,52/2,37
$K_p$	9,5/1827/29,2	15/1447/33,5	7,7/1340/31,1	6,3/1426/31,3
$-\Delta G^{eq}, \text{кДж/М}$	21,2/33,3/23,8	23,9/35,1/25,8	23,3/36,7/26,9	25,7/41,6/30,4
$-\Delta H^{eq}, \text{кДж/М}$	$16,32 \pm 0,15 / 5,0 \pm 0,05 / 0,74 \pm 0,01$			
$\Delta S^{eq}, \text{Дж/М}\cdot\text{К}$	$126,9 \pm 8,0 / 134,9 \pm 3,0 / 88,6 \pm 0,5$			

В общем случае изменение энтальпии при обмене ионов ( $\Delta_{об}H$ ) различной природы из водных растворов определяется энергией взаимодействия поглощаемых веществ и ионита ( $\Delta_cH$ ), гидратацией ( $\Delta_rH$ ) и дегидратацией ( $\Delta_{дг}H$ ) функциональных групп сорбента и катиона, энергией деформации полимерной сетки ( $\Delta_{конф}H$ ) при образовании сорбционных центров, кроме того существенные вклады могут вносить энергия депротонирования ионообменника ( $\Delta_{дпр}H$ ), электростатические взаимодействия депротонированного ионообменника с коионами и противоионами ( $\Delta_{э.в}H$ ) и смачивание поверхности сорбента ( $\Delta_{см}H$ ), которые сопровождаются незначительными эндотермическими эффектами. Если же сорбция ионов сопровождается комплексообразованием, то к перечисленным составляющим добавляется энергия образования комплексных соединений ( $\Delta_{ком}H$ ), а иногда и соединений хелатного типа ( $\Delta_{хел}H$ ), тогда изменение энтальпии сорбции имеет экзотермические значения.

При анализе структурной (энтропийной) составляющей адсорбции установлено: при закреплении ионов сорбата на поверхности твердого адсорбента структурная компонента обладает знаком минус ( $T\Delta S < 0$ ), из-за структурирования поглощаемых ионов на развитой поверхности адсорбента [440]. Отличительной особенностью для коллоидных слоистых сорбентов, типа монтмориллонит, являются положительные значения  $T\Delta S > 0$ , которые объясняются механизмом

разрыхления в нанометрических порах сорбента поверхностных слоев, благодаря разупорядочению диполей воды при взаимодействии сорбата с активными участками поверхности. В отличие от твердых сорбентов с жестким каркасом монтмориллонит обладает самопроизвольным расширением и сжатием слоистой структуры, а также относительным сдвигом активных участков контактирующих слоев. Внедрение в структуру прекурсоров приводит к увеличению положительных значений структурной составляющей, изменению характера изотерм адсорбции и существенному возрастанию максимальной (предельной) адсорбции.

Очевидно, что при адсорбции ионов металлов на природном монтмориллоните на первом этапе заполняются наиболее активные адсорбционные участки поверхности, а на втором этапе имеет место постадийная адсорбция за счет образования связи «металл–металл» (рис. 4.4). На модифицированном монтмориллоните наблюдается первичная адсорбция на исходных функциональных центрах, что вероятно связано с увеличением отрицательного заряда поверхности (рис. 4.1) и количества активных участков.

Кинетические кривые адсорбции ионов металлов на модифицированном монтмориллоните (реагент «Экозоль») при различных температурах позволили определить температурную зависимость константы скорости реакции (табл. 4.7). Для определения значения констант скорости использовали кинетическую модель псевдопервого порядка в координатах « $\ln(a_{\infty} - a_{\tau}) - \tau$ ».

По зависимости скорости реакции согласно модели псевдопервого порядка от температуры ( $T, K$ ) рассчитывали термодинамические характеристики процесса активации с помощью уравнений Аррениуса и Вант-Гоффа, после логарифмирования которого в координатах « $\ln(k^{\#}/T) - T^{-1}$ » графическим способом определены значения  $k_0$  и  $E_a$  (рис. 4.11), а также полиномиальные зависимости  $k^{\#}/T$  от  $T^{-1}$  (табл. 4.8). Зная  $k_0$ , можно определить  $\Delta S^{\#}$  расчетным путем:  $\Delta S^{\#} = \ln(k_0 \cdot h/k \cdot e) \cdot R$ .

В координатах « $\ln(k^{\#} \cdot h / T k e) - T^{-1}$ » получены прямолинейные полиномы (табл.4.9), из которых графическим способом определены значения  $\Delta S^{\#}$  (рис. 4.12), а затем энтальпия активации и энергия Гиббса активации.

Таблица 4.7. Параметры моделей псевдопервого порядка кинетики сорбции ионов металлов при pH = 6,0

Металл	$T, K$	$a_{\infty}, \text{ммоль/г}$	$k_1 \cdot 10^3, 1/\text{с}$	$R_1^2$
Природный монтмориллонит				
Zn	278	2,13	7,81	0,972
	298	2,10	8,74	0,983
	313	2,97	9,45	0,971
	353	1,39	11,37	0,985
Cu	278	3,36	5,27	0,979
	298	3,76	5,93	0,981
	313	3,10	6,44	0,974
	353	3,14	7,815	0,988
Ni	278	0,89	1,97	0,967
	298	1,03	2,23	0,955
	313	0,90	2,43	0,959
	353	0,845	2,98	0,969
Модифицированный монтмориллонит (реагент «Экозоль»)				
Zn	278	2,59	8,53	0,961
	298	2,61	9,53	0,953
	313	3,10	10,29	0,951
	353	2,63	12,34	0,959
Cu	278	4,84	5,54	0,956
	298	5,01	6,22	0,942
	313	4,78	6,74	0,949
	353	4,52	8,15	0,957
Ni	278	2,55	2,18	0,994
	298	3,05	2,46	0,995
	313	2,79	2,675	0,992
	353	2,37	3,26	0,996

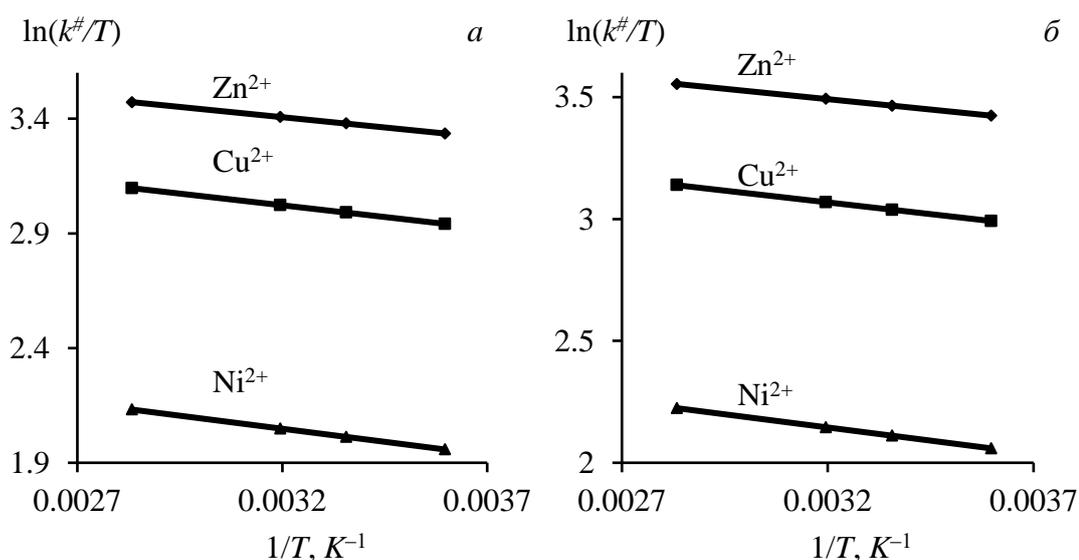


Рис. 4.11. Зависимости « $\ln(k^{\#}/T) - T^{-1}$ » при сорбции ионов металлов на природном (а) и модифицированном (б) монтмориллоните при pH 6,0

Таблица 4.8. Уравнения активации при адсорбции металлов на монтмориллоните

Me	Уравнение $\ln(k^{\#}/T) = f(T^{-1})$	$R^2$	$k_0, K^{-1} \cdot c^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
Природный монтмориллонит (pH = 6)				
Zn	$\ln(k^{\#}/T) = -179,024 \cdot T^{-1} + 3,979$	0,994	53,52	$1,490 \pm 0,002$
Cu	$\ln(k^{\#}/T) = -203,891 \cdot T^{-1} + 3,675$	0,995	39,46	$1,696 \pm 0,002$
Ni	$\ln(k^{\#}/T) = -227,618 \cdot T^{-1} + 2,777$	0,993	16,09	$1,896 \pm 0,004$
Модифицированный монтмориллонит (pH = 6)				
Zn	$\ln(k^{\#}/T) = -170,257 \cdot T^{-1} + 4,037$	0,993	56,50	$1,410 \pm 0,005$
Cu	$\ln(k^{\#}/T) = -192,480 \cdot T^{-1} + 3,684$	0,991	39,81	$1,606 \pm 0,006$
Ni	$\ln(k^{\#}/T) = -216,015 \cdot T^{-1} + 2,836$	0,992	17,06	$1,798 \pm 0,002$

Таблица 4.9. Уравнения и термодинамические функции активации при адсорбции металлов на монтмориллоните

Me	Уравнение $y^{\#} = f(T^{-1})$	$R^2$	$-\Delta H^{\#}, \text{кДж/моль}$	$\Delta S^{\#}, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$	$-\Delta G^{\#}, \text{кДж/моль}$
Природный монтмориллонит (pH = 6)					
Zn	$y^{\#} = -179,38 \cdot T^{-1} + 23,5$	0,994	0,988	195,37	59,21
Cu	$y^{\#} = -204,25 \cdot T^{-1} + 23,2$	0,995	0,782	192,84	58,25
Ni	$y^{\#} = -227,78 \cdot T^{-1} + 22,3$	0,993	0,582	185,37	55,82
Модифицированный монтмориллонит (pH = 6)					
Zn	$y^{\#} = -169,12 \cdot T^{-1} + 23,6$	0,993	1,068	195,815	59,42
Cu	$y^{\#} = -193,63 \cdot T^{-1} + 23,2$	0,991	0,872	192,92	58,37
Ni	$y^{\#} = -216,02 \cdot T^{-1} + 22,4$	0,992	0,680	185,85	56,06

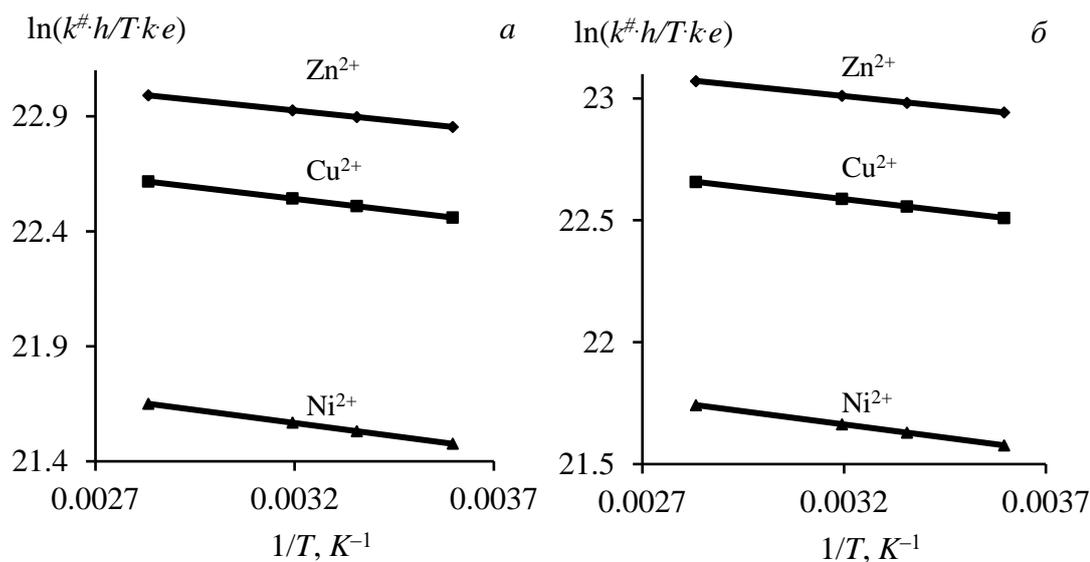


Рис. 4.12. Зависимости « $\ln(k^{\#} \cdot h / T \cdot k e) - T^{-1}$ » при сорбции ионов металлов на природном (а) и модифицированном (б) монтмориллоните при pH = 6

Поскольку активированному комплексу отвечает максимальное значение потенциальной энергии при переходе от начального состояния системы к конечному, переходное состояние рассматривают как энергетический барьер, который должны преодолеть взаимодействующие частицы для осуществления реакции. При заданной температуре скорость реакции определяется высотой этого барьера. При сорбции ионов металлов выявлены невысокие значения энергии активации  $E_a < 2$  кДж/моль (табл. 4.8), характерные для диффузионных механизмов. Скорость процесса определяется высотой потенциального барьера, который преодолевает ион при диффузионном скачке и характеризуется величиной  $\Delta H^\#$  [413]. Высота барьера обусловлена необходимостью преодоления взаимодействий иона: электростатического – с функциональными группами и вандер-ваальсового – с матрицей смолы, перестройкой установившейся гидратационной структуры и наличием стерических факторов, затрудняющих доступ ионов к функциональным группам смолы. Указанные факторы приносят разный вклад в высоту потенциального барьера. Для моделей псевдопервого порядка прослеживается четкая корреляция между значениями  $-\Delta H^\#$  и  $k_{(1)}$ , когда константа скорости процесса сорбции снижается по мере возрастания энтальпии активации при уменьшении ее отрицательных значений. В целом, отрицательные значения энтальпии активации наряду со снижением предельной адсорбции при возрастании температуры (табл. 4.7) свидетельствуют об экзотермичности процесса адсорбции ионов металлов на алюмосиликатных реагентах.

Величина  $\Delta S^\#$  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 [413]. Положительная величина  $\Delta S^\#$  свидетельствует, что большая доля общей энергии иона в сорбированном состоянии приходится на поступательную степень свободы, а изменение величины  $\Delta S^\#$  связано с разрушением гидратных оболочек у ионов металлов. Для моделей псевдопервого порядка выявлена зависимость возрастания

константы скорости сорбции  $k_{(1)}$  ионов металлов с повышением значений  $\Delta S^\ddagger$ . Вычисленные значения для энтропии активации адсорбции  $\Delta S^\ddagger$  хорошо соответствует современным представлениям о химических механизмах адсорбции ионов на поверхностях алюмосиликатов, обусловленных, в первую очередь, электростатическими явлениями и, в меньшей степени, специфическими взаимодействиями [441, 442].

Изменение энергии Гиббса активации однозначно соответствует константам скорости процесса: значения  $-\Delta G^\ddagger$  возрастают по мере увеличения  $k_{(1)}$  от никеля к цинку (табл. 4.9).

#### 4.4. Извлечение индия

##### 4.4.1. Сорбция индия в статических условиях

Для сорбции элементов использовали навеску монтмориллонита, модифицированного экстрагентом Д2ЭГФК в количестве 20 % мас. Реагент был получен реакцией взаимодействия высокодисперсного нерастворимого алюмосиликата с органическим модификатором – ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в присутствии катализатора по аналогии с методикой [140]. Ионит, в форме золя, обладает нерастворимой коллоидной структурой, состоящей из соединений кремния и модифицированной фосфорными группами, с развитой суммарной площадью поверхности, которая обеспечивается благодаря высокой дисперсности частиц реагента.

При обработке модельного раствора состава, мг/дм<sup>3</sup>: 130 In<sup>3+</sup>; 82 Zn<sup>2+</sup>; 31 Fe<sup>3+</sup>, сорбентом «Метозоль» в статическом режиме (100 см<sup>3</sup> раствора; 4 см<sup>3</sup> 5 % реагента) по мере увеличения кислотности в интервале 1–20 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлечение In<sup>3+</sup> остается неизменным ~70 %, а Fe<sup>3+</sup> – снижается с 39 до 15 % от исходного содержания. При дальнейшем увеличении кислотности до 100 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

извлечение индия уменьшается до 40 %; железа – до 14 %. В широком диапазоне кислотности сульфатных растворов сорбируемость цинка равняется 6,0–7,5 % (рис. 4.13 *a*). Достигнута статическая обменная емкость ионов металлов, ммоль/г: 0,04–0,05 цинк; 0,04–0,11 железа (III); 0,23–0,39 индий (рис. 4.13 *б*).

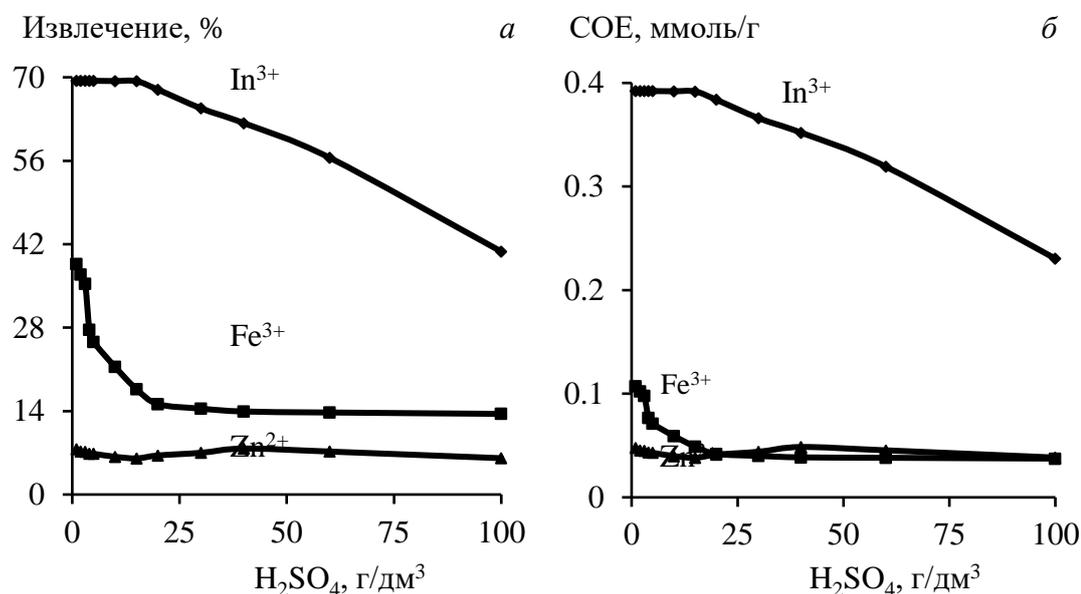


Рис. 4.13. Выделение металлов (*a*) и СОЕ (*б*) сорбента «Метозоль» от концентрации серной кислоты в производственных растворах

Как и для органических сорбентов с фосфоновыми группами (Purolite S955, Lewatit TP260) по мере увеличения концентрации кислоты подавляется ионизация полярных групп реагента «Метозоль» и снижение обменной емкости минерального сорбента в гораздо большей степени, чем, например, для ионита Lewatit TP260, у которого извлечение индия и железа (III) остается неизменно высоким (> 95 %) вплоть до концентрации 500 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 3.11).

На растворе, имитирующем по составу производственный раствор после восстановления Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup> и содержащего, г/дм<sup>3</sup>: 20 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,095 In<sup>3+</sup>; 73,1 Zn<sup>2+</sup>; 10,1 Fe<sup>2+</sup>, установлено увеличение СОЕ модифицированного алюмосиликата с ростом равновесной концентрации сорбтивов (рис. 4.14 *a–в*). Отмечено, что дополнительная характеристика процесса сорбции – отношение приращений СОЕ к равновесной концентрации сорбтива ( $\Delta\text{COE}_{\text{Me}} / \Delta C_p$ ) возрастают от цинка к индию: 0,096 Zn < 0,18 Fe < 4,63 In. Последнее обстоятельство подтверждает выраженную избирательность ионита к индию при наличии железа и цинка.

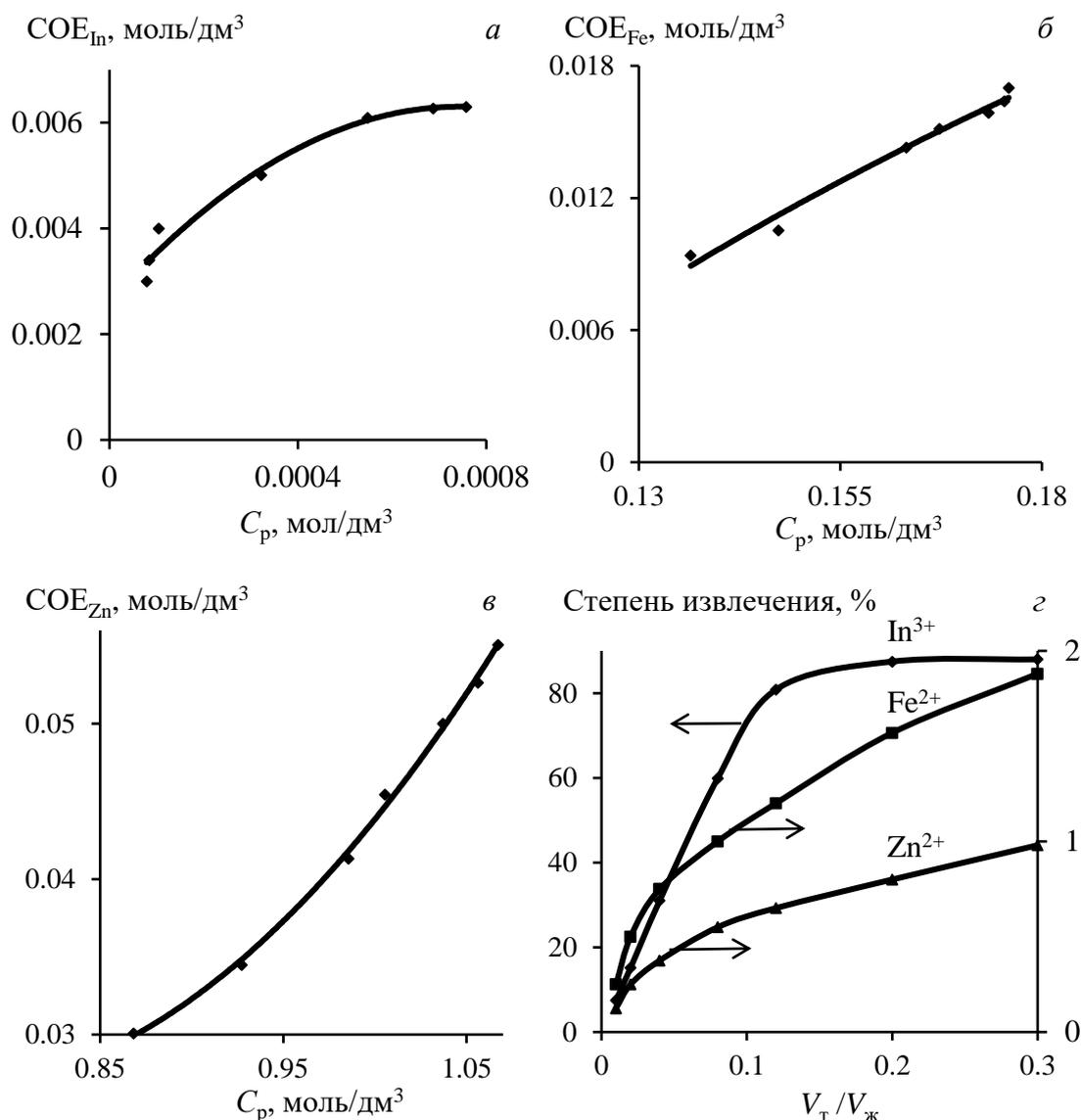


Рис. 4.14. Изотермы сорбции индия (а), железа (б), цинка (в) и зависимость извлечения металлов от соотношения объемов минерального сорбента и технологического раствора

При статической сорбции и  $V_{ж}/V_T = 5$  достигнуто извлечение металлов, %:  $\sim 0,8$   $Zn^{2+}$ ;  $\sim 1,5$   $Fe^{2+}$ ;  $\sim 87,5$   $In^{3+}$  (рис. 4.14 г).

Изотермы сорбции удовлетворительно описываются моделями Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 4.15), графический способ решения которых позволил определить некоторые характеристики процесса сорбции элементов (табл. 4.10).

Таблица 4.10. Характеристики процесса сорбции элементов на «Метозоль»

Сорбтив	Сорбент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		$Q_s$ , моль/дм <sup>3</sup>	$K_{ads}$	$R^2$	$K_s$	$n$	$R^2$
In	Метозоль	0,095	422,65	0,96	0,061	0,30	0,96
Fe(II)			1,09	0,99	1,035	2,36	0,99
Zn			0,78	0,99	0,043	3,0	0,99

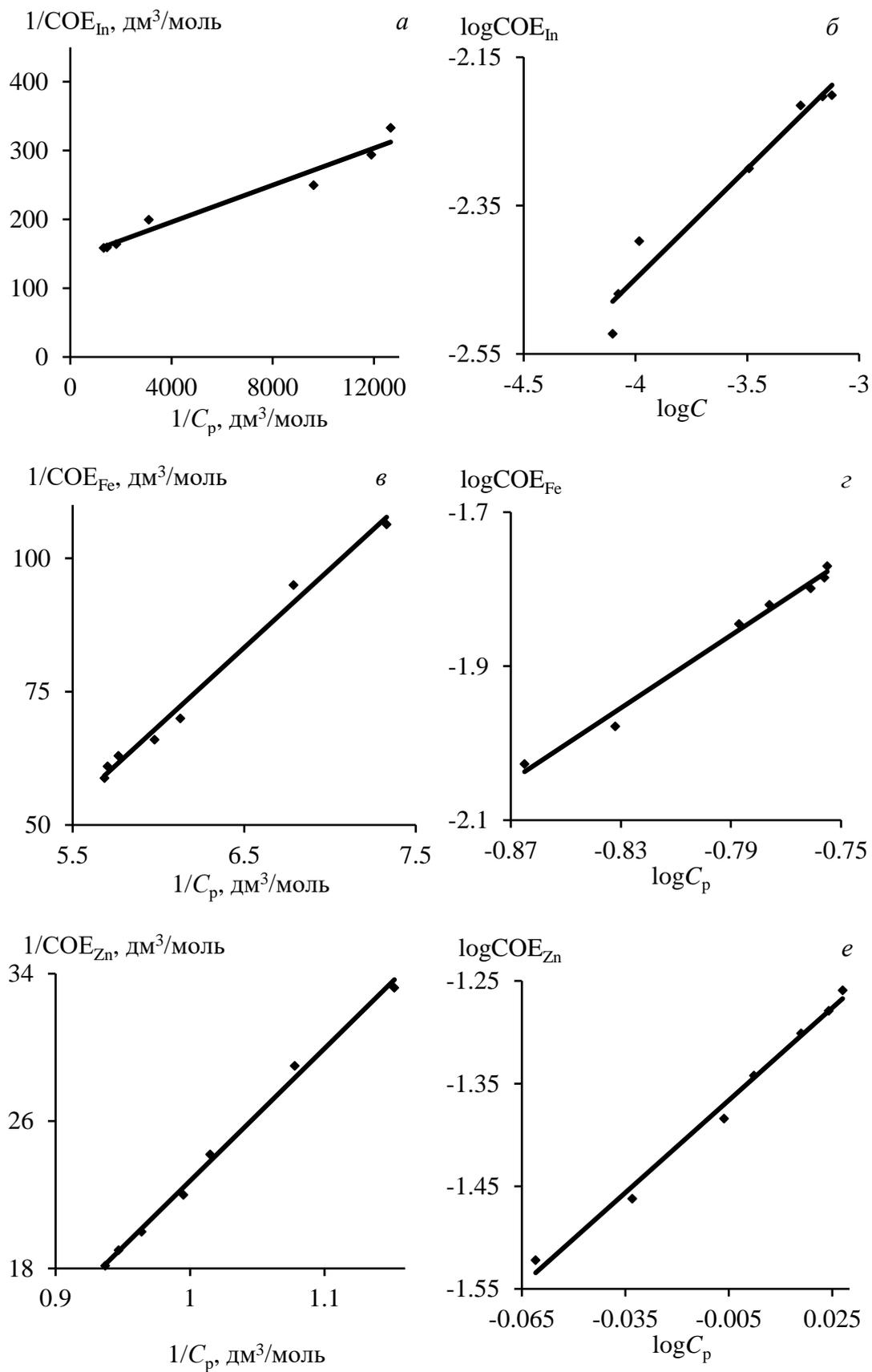


Рис. 4.15. Графическое решение изотерм сорбции ионов металлов по уравнениям Ленгмюра (а, в, д), Фрейндлиха (б, г, е) на реагенте «Метозоль»

Высокие значения коэффициентов корреляции ( $R^2 = 0,96-0,99$ ) подтверждают соответствие опытных данных моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. Константа Ленгмюра, рассчитанная для «Метозоль», максимальна для индия  $K_{\text{ads}} = 422,65$ , что характеризует высокую селективность сорбента к этому металлу; соответствующие значения для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  около единицы (табл. 4.10). На основании проведенных исследований по извлечению из раствора ионов металлов для «Метозоль» установлен следующий ряд сорбции, возрастающего слева направо:  $\text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{In}^{3+}$ , что делает возможным применение указанного сорбента для избирательной сорбции индия.

Для изучения кинетики сорбции на реагенте «Метозоль» использовали модельные монорастворы индия ( $110 \text{ мг/дм}^3 \text{ In}^{3+}$ ), железа ( $56 \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe}^{3+}$ ), цинка ( $65 \text{ мг/дм}^3 \text{ Zn}^{2+}$ ) при  $V_{\text{ж}}/V_{\text{т}} = 25$ ,  $T = 298-328 \text{ К}$ .

Интегральные кинетические кривые сорбции исследованных ионов металлов на модифицированном алюмосиликате представлены на рис. 4.16.

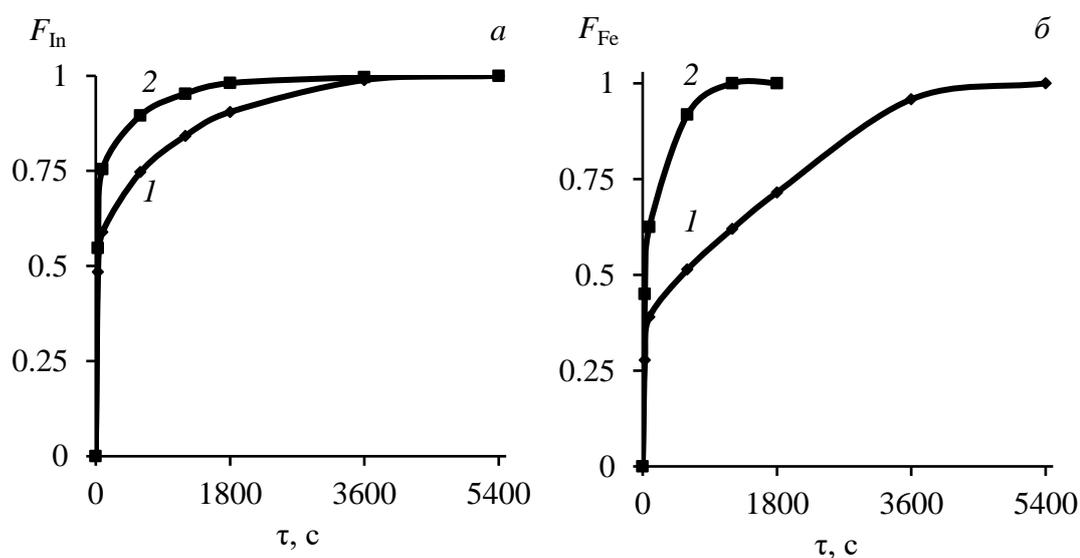


Рис. 4.16. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов индия (а) и железа (III) (б) на реагенте «Метозоль» при температуре,  $K$ : 298 (1); 328 (2)

Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что повышение температуры увеличивает скорость сорбции ионов металлов. При сорбции ионов металлов на реагенте «Метозоль» равновесие в системе «раствор–ионит» устанавливалось в течение 0,5–1,5 час и определялось температурой, аналогично, как с цинком и индием на смоле S955 (рис. 3.38).

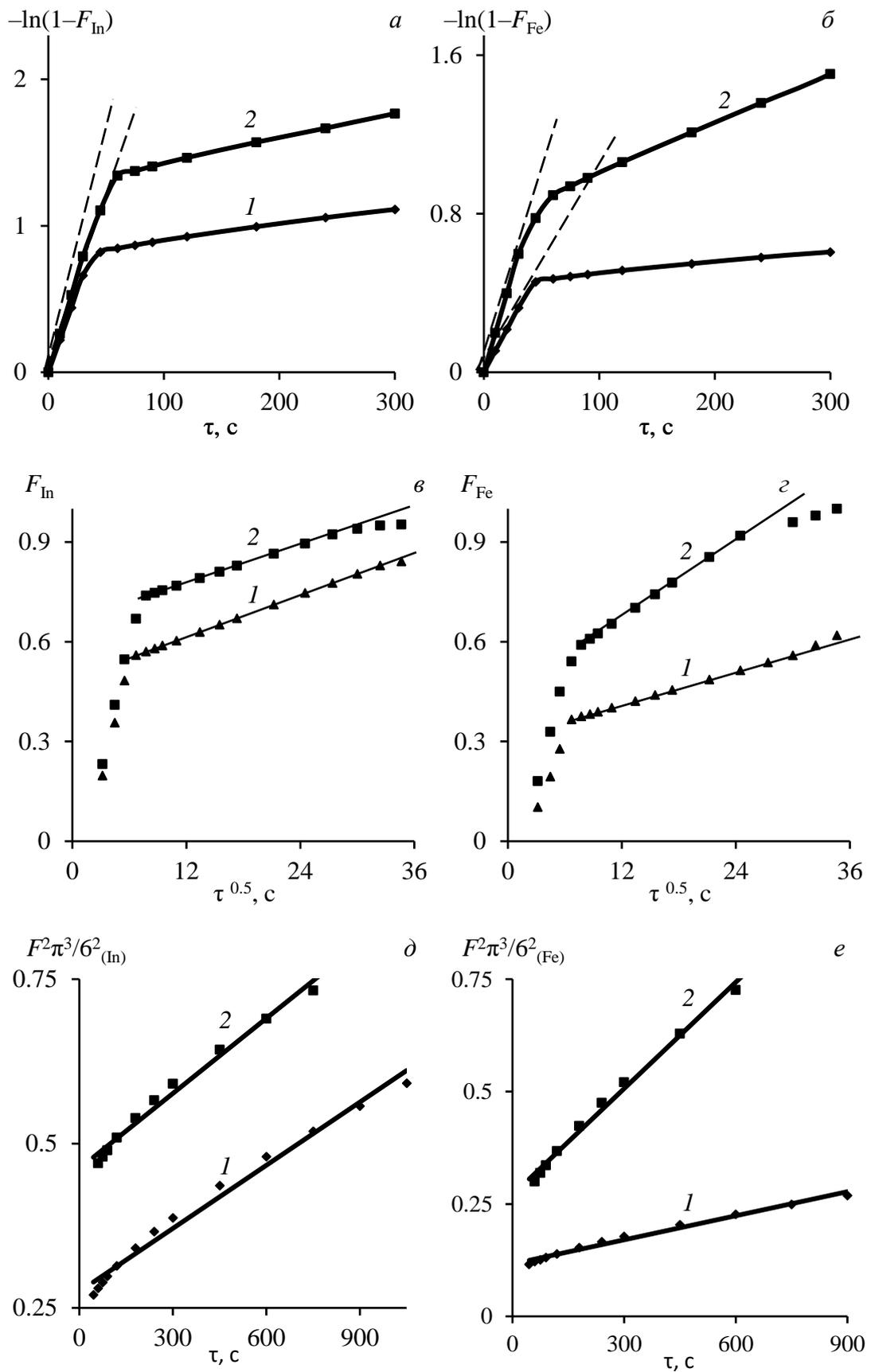


Рис. 4.17. Зависимости « $-\ln(1-F) - \tau$ », « $F - \tau^{0.5}$ » и « $F^2\pi^3/6^2 - \tau$ » для сорбции  $\text{In}^{3+}$  (а, в, д) и  $\text{Fe}^{3+}$  (б, з, е) на «Метозоль» при температуре,  $K$ : 298 (1); 328 (2)

Количественная сорбция цинка на реагенте «Метозоль» при температуре 298–328 К отсутствует. Для определения лимитирующей стадии кинетики сорбции экспериментальные данные обработали по уравнению (2.8) (рис. 4.17). Кривые зависимости  $-\ln(1 - F) = f(\tau)$  при температуре 298–328 К представлены на рис. 4.17 а, б. В начальный период (при малых  $F$ ) зависимость линейна, при увеличении  $F$  на кривых появляются изломы, вследствие усиления внутридиффузионного массопереноса. На модифицированных минеральных алюмосиликатах, как и на синтезированных ионитах, ионы исследованных металлов извлекаются из растворов в режиме смешанной диффузии, когда общая скорость процесса определяется как внешней диффузией в пленке раствора на границе «жидкость-твердое», так и внутренней диффузией в фазе ионита – соответствующие зависимости на рис. 4.17.

Значения коэффициента диффузии ионов металлов внутри зерна минерального сорбента ( $D_r$ , см<sup>2</sup>/с) рассчитывали по формуле (2.9), а коэффициент скорости внутренней диффузии ( $k_r$ , ммоль/г·с<sup>0,5</sup>) – по формуле (2.10). при эффективном радиусе зерна  $r_0 = 25 \cdot 10^{-7}$  см и максимальной емкости сорбента ( $\alpha_\infty$ , ммоль/г): 0,413–0,461 индий; 0,257–0,286 железо (III) (табл. 4.11).

Таблица 4.11 Значения коэффициента ( $D_r$ ) и коэффициента скорости ( $k_r$ ) гелевой (внутренней) диффузии для реагента «Метозоль»

Т, К	$D_r \cdot 10^{16}$ , см <sup>2</sup> /с		$k_r \cdot 10^2$ , ммоль/г·с <sup>0,5</sup>	
	In	Fe(III)	In	Fe(III)
298	5,07	2,40	1,26	0,54
308	5,77	3,83	1,40	0,71
318	6,51	5,59	1,54	0,88
328	7,29	7,67	1,69	1,07

Сорбция гидратированных ионов на ионитах уменьшается с ростом размера последних при уменьшении кристаллографического радиуса и увеличении заряда.

Приведенные в табл. 4.11 данные показывают, что скорость внутренней диффузии зависит от величин гидратированных радиусов ( $r_r \cdot 10^8$  см), а коэффициент диффузии  $D_r$  снижается от In<sup>3+</sup> (4,6–4,9) к Fe<sup>3+</sup> (5,1–5,4).

По уравнениям (2.8) и (2.10) рассчитаны константы скорости внешней ( $\gamma$ , с<sup>-1</sup>) и внутренней ( $B$ , с<sup>-1</sup>) диффузии ионов металлов с реагентом «Метозоль» (табл. 4.12).

Таблица 4.12. Параметры процессов внешней ( $\gamma$ ) и внутренней ( $B$ ) диффузии

Константы	Температура, $K$	Сорбент «Метозоль»	
		$In^{3+}$	$Fe^{3+}$
$\gamma \cdot 10^3, 1/c$	298	16,13	9,27
	308	16,88	11,22
	318	17,55	13,14
	328	18,23	15,0
$B \cdot 10^3, 1/c$	298	0,80	0,38
	308	0,91	0,60
	318	1,03	0,88
	328	1,15	1,21

Для ионов индия константы скорости внешней ( $\gamma_{In} = 16,13-18,23$ ) и внутренней диффузии ( $B_{In} = 0,8-1,03$ ) больше, чем для  $Fe^{3+}$  ( $\gamma_{Fe} = 9,27-15,0$ ;  $B_{Fe} = 0,38-0,88$ ). Для гелевой диффузии константы скорости для минеральных и органических ионитов соизмеримы ( $B_{In} = 0,51-0,60$ ), а для внешней диффузии – ниже для синтетических смол ( $\gamma_{In} = 2,9-3,42$ ).

Поскольку сорбент «Метозоль» модифицирован комплексообразующим реагентом – ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой, можно предположить, что сорбция сопровождается комплексообразованием, поэтому при обработке кинетических кривых использовали модели псевдопервого и псевдвторого порядка, позволяющие выявить вклад стадии химического взаимодействия в процесс сорбции. Кинетические уравнения моделей графически представлены на рис.4.18, а их параметры – в табл. 4.13.

Таблица 4.13. Показатели моделей сорбции

Элемент	$T, K$	$a_{\infty},$ ммоль/г	Порядок псевдопервый		Порядок псевдвторой	
			$k_1 \cdot 10^3, 1/c$	$R_1^2$	$k_2 \cdot 10^3, 1/c$	$R_2^2$
$In^{3+}$	298	0,413	0,93	0,981	3,39	0,992
	308	0,429	1,18	0,983	5,07	0,990
	318	0,445	1,46	0,980	7,32	0,989
	328	0,461	1,81	0,978	10,56	0,982
$Fe^{3+}$	298	0,257	0,52	0,955	0,80	0,994
	308	0,267	0,96	0,969	2,02	0,989
	318	0,276	1,67	0,981	4,67	0,985
	328	0,286	2,92	0,991	10,81	0,971

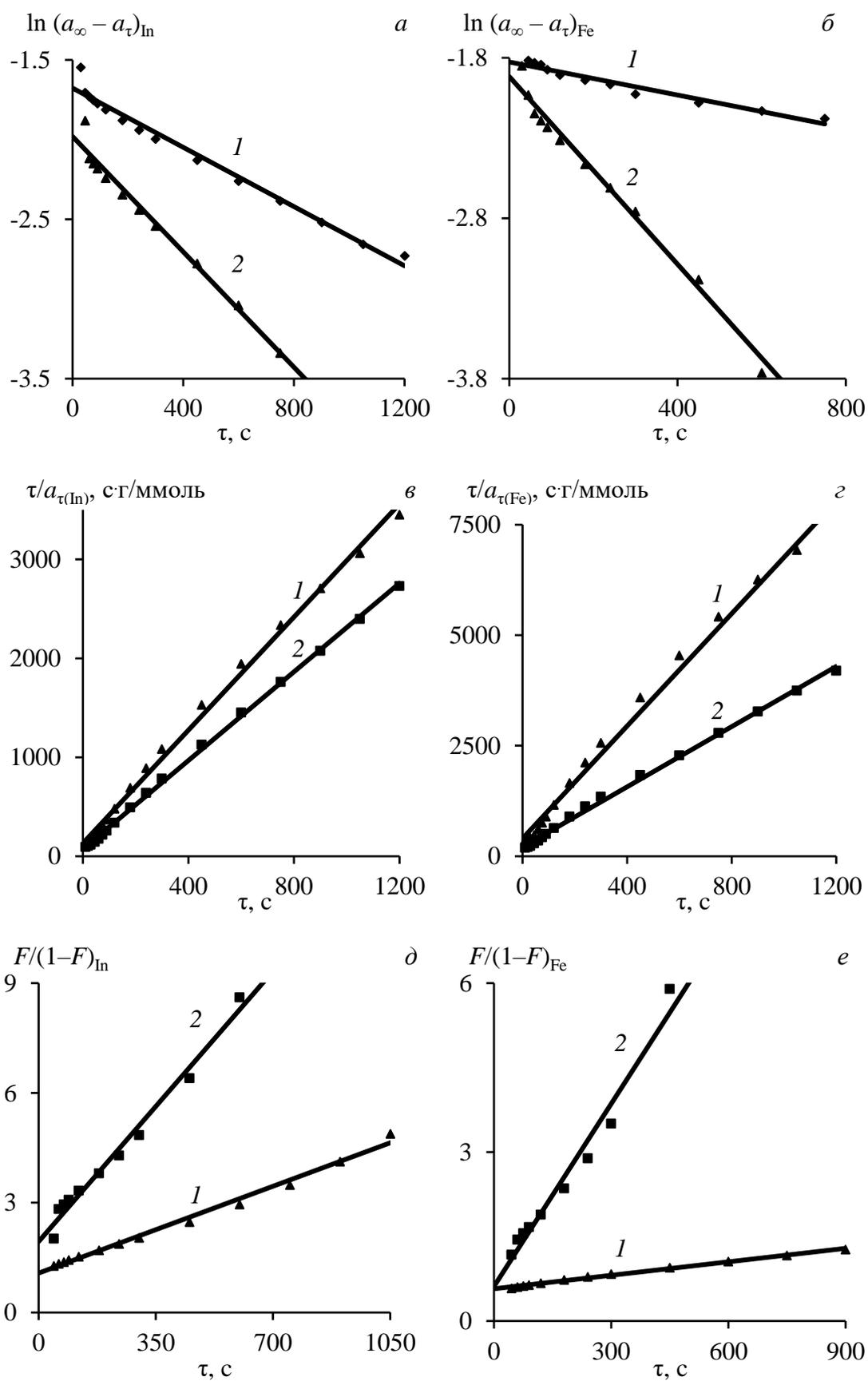


Рис. 4.18. Зависимости « $\ln(a_{\infty} - a_{\tau}) - \tau$ », « $\tau/a_{\tau} - \tau$ » и « $F/(1-F) - \tau$ » для сорбции  $\text{In}^{3+}$  (а, в, д) и  $\text{Fe}^{3+}$  (б, г, е) на «Метозоль» при температуре, К: 298 (1); 328 (2)

Полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями модели псевдопервого порядка – значения коэффициента детерминации ( $R_1^2$ ) константы скорости сорбции ( $k_1$ ), определенной как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости в координатах « $\ln(a_\infty - a_t)$ – $t$ » (рис. 4.18 а, б), в основном, свыше 0,95 (табл. 4.13), что позволяет сделать вывод о большей термодинамической выгоде взаимодействий типа «сорбат–сорбент».

Опытные данные также были соотнесены с кинетическим уравнением модели псевдвторого порядка (рис. 4.18 д, е), характеризующем константу скорости сорбции ( $k_2, c^{-1}$ ).

Полученные высокие значения коэффициентов детерминации ( $R_i^2 > 0,95$ ) (табл. 4.13) позволяют судить в пользу применимости как модели псевдопервого, так и псевдвторого порядка для описания химической стадии процесса сорбции ионов металлов на минеральном реагенте «Метозоль». При больших значениях констант  $k_2$  по сравнению с  $k_1$  можно предположить, что общая скорость процесса сорбции возрастает за счет дополнительного структурирования сорбата в фазе реагента «Метозоль», особенно усиливающегося с ростом температуры.

Как для синтетических смол (табл. 3.42), так и для минерального сорбента «Метозоль» константы скорости моделей псевдопервого и псевдвторого порядков являются соизмеримыми величинами одного порядка.

Кажущуюся энергию активации ( $\Delta E$ , кДж/моль) сорбционного процесса определяли из зависимости  $\ln k_i = f(T^{-1})$  с использованием констант скорости моделей псевдопервого и псевдвторого порядка.

При сорбции ионов металлов на реагенте «Метозоль» определены значения кажущейся энергии активации (табл. 4.14, на рис. 4.19).

Таблица 4.14. Предэкспоненциальный множитель и энергия активации кинетических моделей

Сорбент–сорбат		Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок		
		$\ln k_{1(0)}$	$R_1^2$	$\Delta E$ , кДж/моль	$\ln k_{2(0)}$	$R_2^2$	$\Delta E$ , кДж/моль
«Метозоль»	$\text{In}^{3+}$	0,28	0,995	18,03	6,69	0,994	30,76
	$\text{Fe}^{3+}$	11,25	0,996	46,72	21,25	0,997	70,49

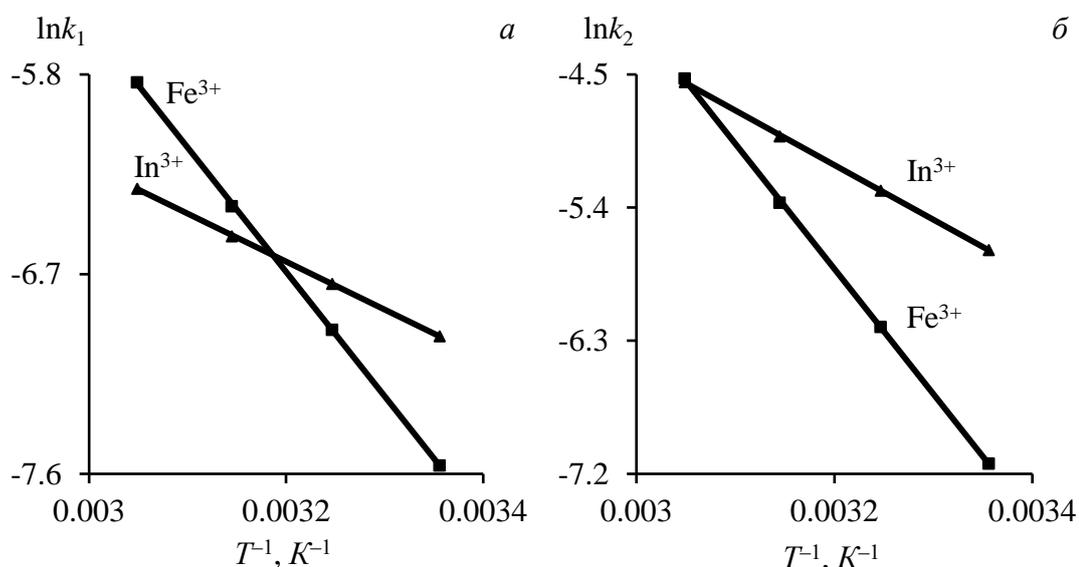


Рис. 4.19. Зависимости « $\ln k_1 - T^{-1}$ » (а) и « $\ln k_2 - T^{-1}$ » (б) для сорбции ионов металлов на реагенте «Метозоль»

Исходя из значений изменения величины энергии активации, можно предположить, что для  $\text{In}^{3+}$  стадией, лимитирующей скорость процесса сорбции являются диффузионные процессы ( $\Delta E < 50$  кДж/моль), в то время как для  $\text{Fe}^{3+}$ , наряду с диффузионными процессами, возможно и химическое взаимодействие с функциональными группами модифицированных алюмосиликатов ( $\Delta E \geq 50$  кДж/моль).

Выявлено некоторое увеличение значений энергии активации по модели псевдвторого порядка (30,76–70,4 кДж/моль), по сравнению с моделью псевдопервого порядка (18–46,72 кДж/моль).

Исследовали кинетику сорбции металлов на реагенте «Метозоль» при  $V_{\text{ж}}/V_{\text{т}} = 25$  и температуре 298 K из модельных растворов состава, г/дм<sup>3</sup>: 18–20  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

– № 1 (эквимолярный): 0,028  $\text{Fe}^{3+}$ ; 0,079  $\text{Zn}^{2+}$ ; 0,12  $\text{In}^{3+}$ ;

– № 2 (технологический): 3,49  $\text{Fe}^{2+}$ ; 100,0  $\text{Zn}^{2+}$ ; 0,12  $\text{In}^{3+}$ .

Выявленные зависимости представлены далее (рис. 4.20, табл. 4.15).

Равновесные концентрации элементов в поликомпонентных растворах и в фазе реагента «Метозоль» ( $\alpha_{\infty}$ ) устанавливались быстрее (0,3–1,0 час), чем для монорастворов (рис. 4.20 а, б).

Количественная сорбция цинка из растворов № 1 и № 2 на минеральном сорбенте также отсутствует.

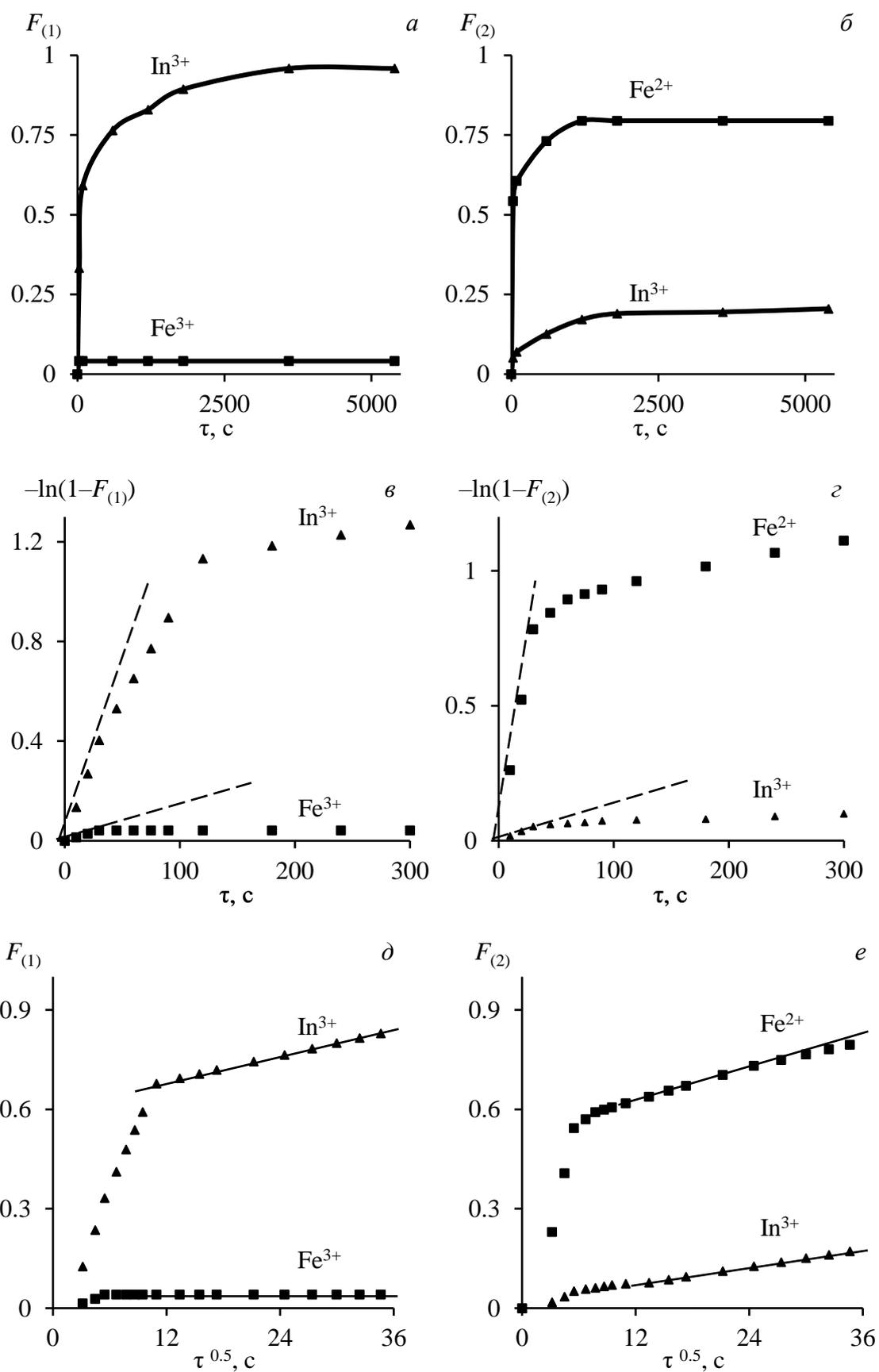


Рис. 4.20. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов (а, б) из модельных растворов №№1-2 на реагенте «Метозоль» и зависимости « $-\ln(1-F) - \tau$ » (в, г) « $F - \tau^{0.5}$ » (д, е) при температуре 298 K

Таблица 4.15. Значения коэффициента ( $D_r$ , см<sup>2</sup>/с) и коэффициента скорости ( $k_r$ , ммоль/г·с<sup>0,5</sup>) гелевой (внутренней) диффузии для реагента «Метозоль»

Раствор №1				Раствор №2			
In		Fe(III)		In		Fe(II)	
$D_r \cdot 10^{16}$	$k_r \cdot 10^2$						
5,31	0,653	<0,001	<0,001	0,145	0,457	4,86	2,64

Процесс сорбции ионов металлов из поликомпонентных растворов протекает в смешаннодиффузионном режиме, так как контролируется диффузией в пленке раствора на границе раздела фаз «жидкость-твердое» и в фазе сорбента. Доказательством этого служат выявленные линейные зависимости: при малых значениях  $F$  в координатах « $-\ln(1-F) - \tau$ » (рис. 4.20 в, г) и при некоторой степени заполнения реагента «Метозоль» в системе « $F - \tau^{0,5}$ » (рис. 4.20 д, е).

Значения коэффициентов диффузии ( $D_r$ , см<sup>2</sup>/с) и скорости внутренней диффузии ( $k_r$ , ммоль/г·с<sup>0,5</sup>) ионов металлов рассчитывали при эффективном радиусе зерна  $r_0 = 25 \cdot 10^{-7}$  см и максимальной емкости сорбента ( $\alpha_\infty$ , ммоль/г): 0,209 раствор №1; 0,885 раствор №2 (табл. 4.15).

Сродство к сорбенту снижается с уменьшением кристаллографического размера ионов, увеличением заряда и, как следствие, с возрастанием радиуса гидратированного иона. В ряду  $Fe^{3+}/In^{3+}/Fe^{2+}$  радиусы гидратированных ионов ( $r_r \cdot 10^{-8}$  см) убывают: (5,1–5,4)/(4,6–4,9)/(3,2–3,3); напротив, скорость внутренней диффузии возрастает, согласно значениям коэффициента гелевой диффузии ( $D_r \cdot 10^{-16}$ , см/с): 0,001/0,15/4,86 (табл. 4.15).

При сорбции из поликомпонентных растворов на реагенте «Метозоль» значения констант скоростей внешней ( $\gamma$ , с<sup>-1</sup>) и внутренней ( $B$ , с<sup>-1</sup>) диффузии для ионов индия выше, чем для железа (III), но меньше, чем для железа (II) (табл. 4.16) и сопоставимы по величине с показателями для однокомпонентных растворов (табл. 4.12). Кинетические уравнения моделей графически представлены на рис. 4.21, а их параметры приведены в табл. 4.17.

Полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями модели псевдопервого порядка – значения

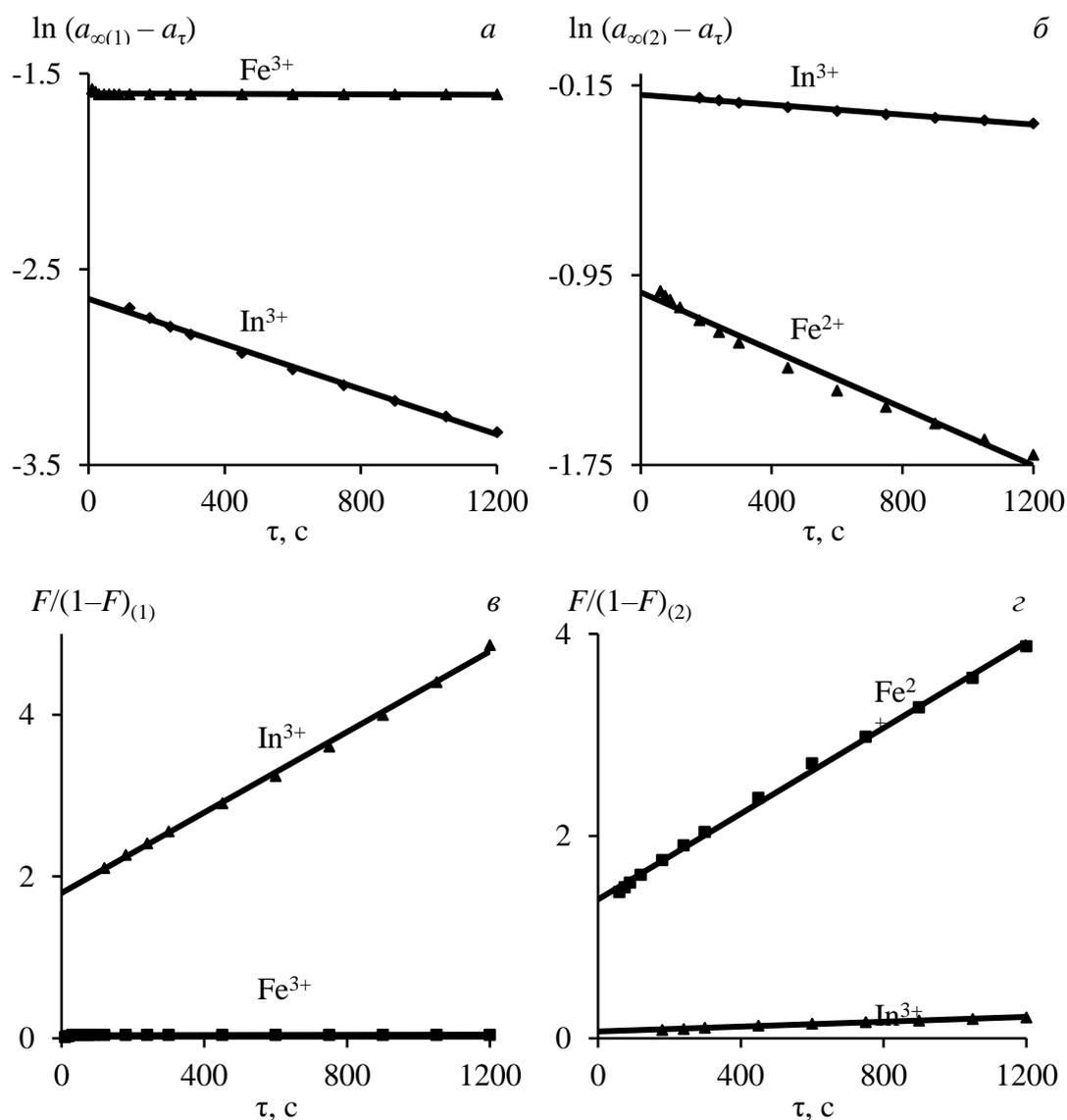


Рис. 4.21. Зависимости « $\ln(a_{\infty} - a_{\tau}) - \tau$ » (а, б), « $F/(1-F) - \tau$ » (в, г) для сорбции ионов металлов на «Метозоль» из растворов №1 (а, в), №2 (б, г) при 298 K

Таблица 4.16 Значения констант скорости внешней ( $\gamma$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) и внутренней ( $B$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) диффузии

Раствор №1				Раствор №2			
In		Fe(III)		In		Fe(II)	
$\gamma 10^3$	$B 10^3$						
13,47	0,838	1,40	<0,001	1,77	0,023	26,10	0,766

Таблица 4.17. Параметры кинетических моделей сорбции ионов металлов из растворов №№1–2

Раствор	$a_{\infty}$ , ммоль/г	Ион	Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок	
			$k_1 10^3$ , 1/с	$R_1^2$	$k_2 10^3$ , 1/с	$R_2^2$
№1	0,2093	$\text{In}^{3+}$	0,577	0,997	2,489	0,998
		$\text{Fe}^{3+}$	0,006	0,097	0,006	0,096
№2	0,8852	$\text{In}^{3+}$	0,104	0,988	0,120	0,991
		$\text{Fe}^{2+}$	0,609	0,983	2,120	0,998

коэффициента детерминации ( $R_1^2$ ) константы скорости сорбции ( $k_1$ ), определенной как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости в координатах « $\ln(a_\infty - a_t) - \tau$ » (рис. 4.21 а, б) выше 0,98, за исключением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (табл. 4.17), что свидетельствует о большей термодинамической выгоде взаимодействий типа «сорбат–сорбент».

Более высокие значения коэффициента детерминации ( $R_2^2 > 0,99$ ) константы скорости сорбции ( $k_2 = \sigma a_\infty, c^{-1}$ ), равной тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости в системе « $F/(1 - F) - \tau$ » (рис. 4.21 в, г). установлены для модели псевдвторого порядка, что позволяет судить о возможности применения как модели псевдопервого, так и псевдвторого порядка для описания химической стадии процесса сорбции ионов металлов на минеральном реагенте «Метозоль» из поликомпонентных растворов.

Исследовали кинетику сорбции металлов на реагенте «Метозоль» при  $V_{\text{ж}}/V_{\text{т}} = 5$  и температуре 298 K из производственного раствора (№3) после восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  состава, г/дм<sup>3</sup>: 19,3  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 10,09  $\text{Fe}^{2+}$ ; 73,04  $\text{Zn}^{2+}$ ; 0,093  $\text{In}^{3+}$ .

Установленные значения приведены далее (табл. 4.18, рис. 4.22).

Таблица 4.18. Значения коэффициента ( $D_r, \text{см}^2/\text{с}$ ) и коэффициента скорости ( $k_r, \text{ммоль}/\text{г}\cdot\text{с}^{0,5}$ ) гелевой (внутренней) диффузии для реагента «Метозоль»

Раствор №3			
In		Fe(II)	
$D_r \cdot 10^{16}$	$k_r \cdot 10^2$	$D_r \cdot 10^{16}$	$k_r \cdot 10^2$
0,0212	0,176	7,673	3,341

Равновесные концентрации элементов в производственном растворе и в фазе реагента «Метозоль» ( $\alpha_\infty$ ) устанавливались в течение 0,2–1,0 час (рис. 4.22 а), что соответствует продолжительности процесса для поликомпонентных растворов №№ 1–2. Количественная сорбция цинка из раствора № 3 не установлена.

Процесс сорбции ионов металлов из поликомпонентных растворов протекает в смешаннодиффузионном режиме (рис. 4.22 б, в, г). Значения коэффициентов диффузии ( $D_r, \text{см}^2/\text{с}$ ) и скорости внутренней диффузии ( $k_r, \text{ммоль}/\text{г}\cdot\text{с}^{0,5}$ ) ионов металлов

рассчитывали при  $r_0 = 25 \cdot 10^{-7}$  см и максимальной емкости сорбента ( $\alpha_\infty$ , ммоль/г) 0,8904 для раствора №3 (табл. 4.18).

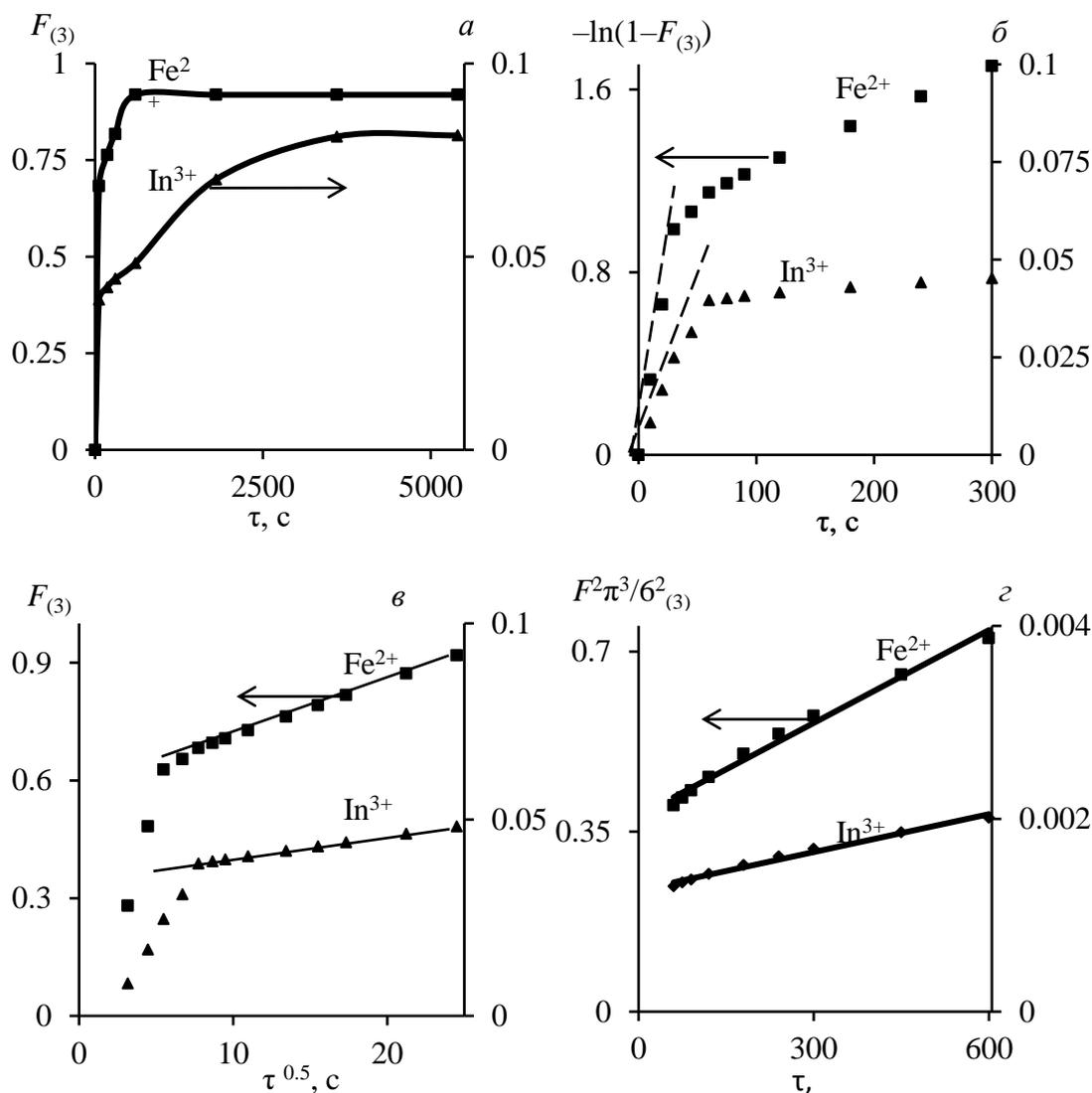


Рис. 4.22. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов (а) из производственного раствора на реагенте «Метозоль» и зависимости « $-\ln(1-F) - \tau$ » (б), « $F - \tau^{0.5}$ » (в), « $F^2 \pi^3 / 6^2 - \tau$ » (г) при температуре 298 К

При сорбции скорость гелевой диффузии определяется величиной гидратированных радиусов ( $r_r \cdot 10^8$  см), значения коэффициента диффузии ( $D_r$ ) которых возрастают от  $\text{In}^{3+}$  (4,6–4,9) к  $\text{Fe}^{2+}$  (3,2–3,3). Значения констант скоростей внешней ( $\gamma, \text{c}^{-1}$ ) и внутренней ( $B, \text{c}^{-1}$ ) диффузии для  $\text{Fe}^{2+}$  выше, чем для  $\text{In}^{3+}$  (табл. 4.19) и сопоставимы по величине с аналогичными показателями для поликомпонентного раствора № 2 (табл. 4.16).

Таблица 4.19. Константы скорости внешней и внутренней диффузии для раствора №3

In		Fe(III)	
$\gamma 10^3$	$B 10^3$	$\gamma 10^3$	$B 10^3$

0,83	0,0033	32,97	1,211
------	--------	-------	-------

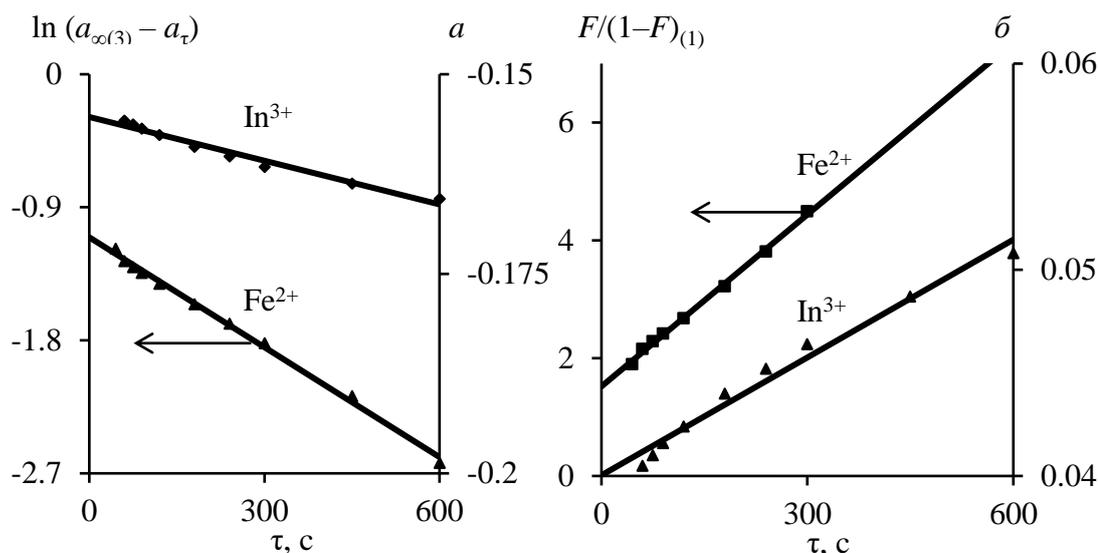


Рис. 4.23. Зависимости « $\ln(a_{\infty} - a_t) - \tau$ » (а), « $F/(1-F) - \tau$ » (б) для сорбции ионов металлов на реагенте «Метозоль» из раствора № 3 при температуре 298 K

Таблица 4.20. Характеристики моделей сорбции

№ раствора	$a_{\infty}$ , ммоль/г	Элемент	Порядок псевдопервый		Порядок псевдвторой	
			$k_1 \cdot 10^3$ , 1/с	$R_1^2$	$k_2 \cdot 10^3$ , 1/с	$R_2^2$
3	0,8904	$\text{In}^{3+}$	0,018	0,976	0,019	0,978
		$\text{Fe}^{2+}$	2,479	0,997	9,726	0,997

Кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдвторого порядка графически представлены на рис. 4.23, а их параметры приведены в табл. 4.20.

Опытные данные описываются кинетическими уравнениями моделей псевдопервого и псевдвторого порядка – значения коэффициента детерминации ( $R_i^2$ ) констант скорости сорбции ( $k_i$ ) (рис. 4.23) выше 0,97, значит они применимы для описания химической стадии процесса сорбции ионов металлов на «Метозоль» из производственных растворов.

При сорбции ионов металлов из производственного раствора № 3 на реагенте «Метозоль» в течение 10 мин извлечение  $\text{In}^{3+}$  составило  $\sim 47\%$ ,  $\text{Fe}^{3+} \sim 4,8\%$  (табл. 4.21, рис. 4.24.).

Таблица 4.21. Коэффициенты распределения ( $K_p$ ), и разделения ионов ( $K_D$ ) при сорбции на реагенте «Метозоль» из раствора № 3

«Метозоль» + раствор № 3		
$K_p$		$K_D (\text{In}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{In}^{3+}$	

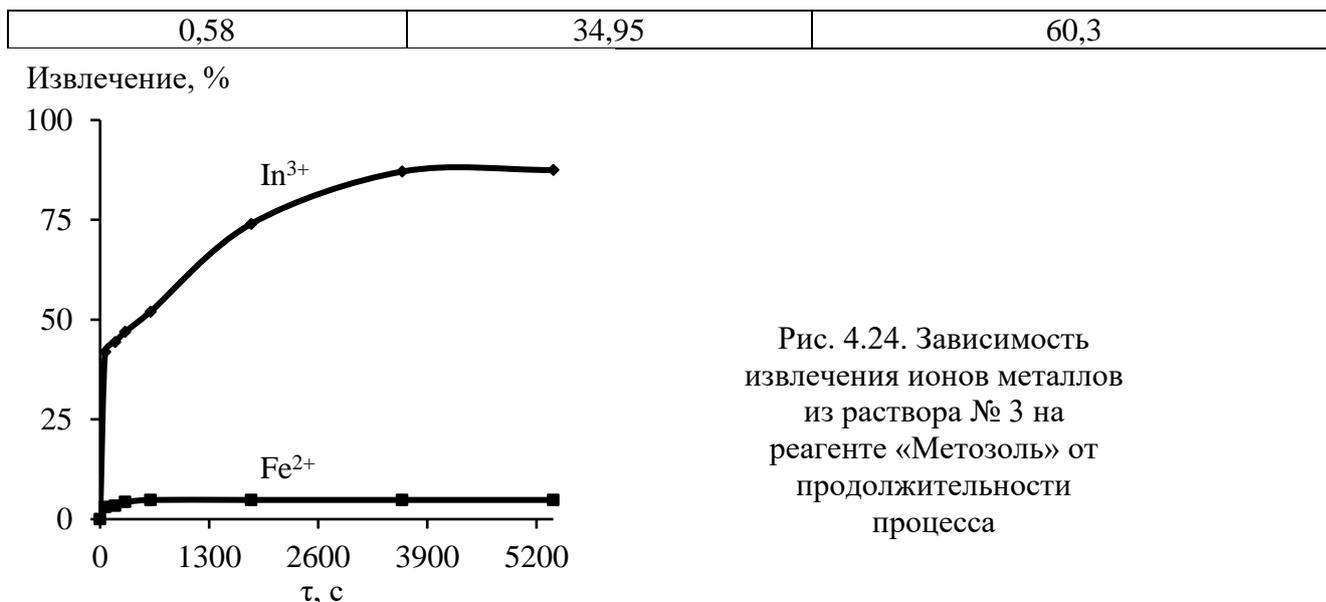


Рис. 4.24. Зависимость извлечения ионов металлов из раствора № 3 на реагенте «Метозоль» от продолжительности процесса

При высоких значениях коэффициента распределения ( $K_p$ ) индия между сорбентом и раствором (34,95) по сравнению с ионами  $Fe^{2+}$  (0,58) коэффициент разделения ( $K_D$ ) указанных металлов гораздо больше единицы (60,3), несмотря на значительное превышение концентрации ионов железа в исходном растворе ( $C_{Fe}/C_{In} \sim 100$ ). Рассчитанные значения термодинамических функций для кинетических моделей псевдопервого порядка при сорбции ионов металлов при температурах 298–328 K (табл. 4.12) приведены на рис.4.25 и в табл. 4.22–4.23.

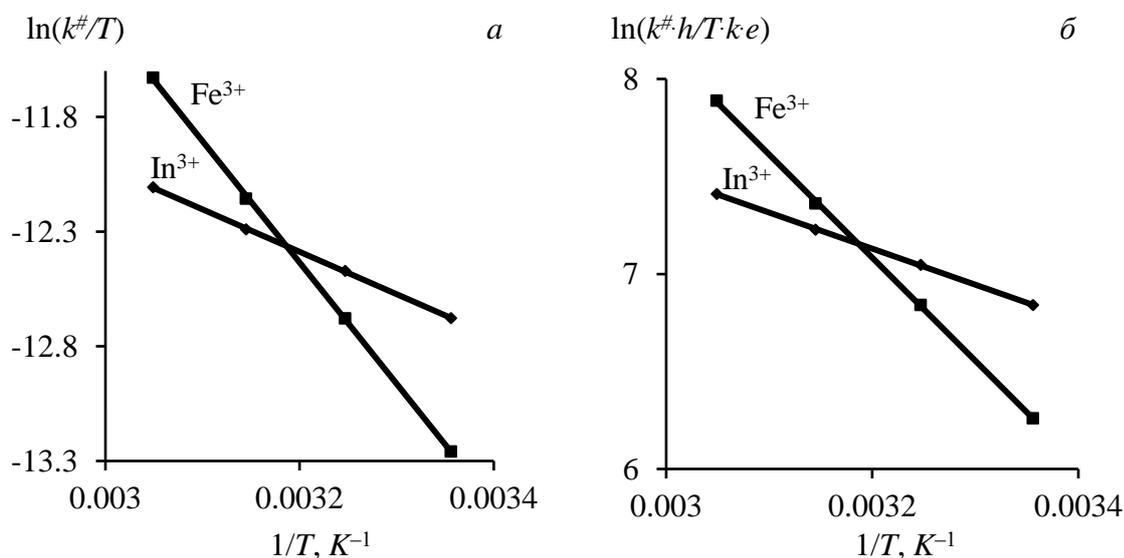


Рис. 4.25. Зависимости « $\ln(k^\# / T) - T^{-1}$ » (*a*) и « $\ln(k^\# \cdot h / T \cdot k e) - T^{-1}$ » (*б*) при сорбции ионов металлов на реагенте «Метозоль»

Таблица 4.22. Уравнения активации при сорбции металлов на реагенте «Метозоль»

Me	Уравнение $\ln(k^\# / T) = f(T^{-1})$	$R^2$	$k_o^\# \cdot 10^4, K^{-1} \cdot c^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
$In^{3+}$	$\ln(k^\# / T) = -1848,321 \cdot T^{-1} - 6,474$	0,978	15,44	$15,37 \pm 0,004$

Fe <sup>3+</sup>	$\ln(k^{\#}/T) = -5289,338 \cdot T^{-1} + 4,491$	0,909	892020	43,98 ± 0,005
------------------	--	-------	--------	---------------

Таблица 4.23. Термодинамические параметры при сорбции на «Метозоль»

Ион	$y^{\#} = f(T^{-1})$	$R^2$	$\Delta H^{\#}$ , кДж/моль	$\Delta S^{\#}$ , Дж/моль·К	$-\Delta G^{\#}$ , кДж/моль
In <sup>3+</sup>	$y^{\#} = -1848,321 \cdot T^{-1} + 13,045$	0,978	12,89	108,45	19,43
Fe <sup>3+</sup>	$y^{\#} = -5285,433 \cdot T^{-1} + 23,997$	0,908	41,46	199,56	18,01

Энергия активации взаимодействия «Метозоль» с ионами железа (III) в три раза превышает аналогичный показатель для ионов индия, что предполагает преимущественно не ионообменный, а химический механизм взаимодействия.

Положительные значения  $\Delta H^{\#}$  свидетельствуют об эндотермическом характере сорбции ионов металлов на реагенте «Метозоль». Положительная величина  $\Delta S^{\#}$  обусловлена процессом разрушением гидратных оболочек у ионов металлов. Изменение энергии Гиббса активации ( $-\Delta G^{\#}$ ) в интервале 18–20 кДж/моль соответствует незначительным различиям в величинах констант скорости процесса сорбции ионов In<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> для моделей псевдопервого порядка.

#### 4.5. Выводы

1. При значениях pH (7,0–8,5 Ni; 6,0–8,0 Zn, Cu), в которых металлы находятся в виде катионов Me<sup>2+</sup> и MeOH<sup>+</sup> процесс их выделения из растворов на высокодисперсных монтмориллонитах описывается двумя различными видами изотерм адсорбции – лэнгмюровскими и S-образными. Характер изотерм адсорбции определяется также физико-химическими свойствами поверхности адсорбентов: для природных немодифицированных монтмориллонитов характерны S-образные изотермы. Для монтмориллонитов, частично и полностью переведенных в Na-форму, изотермы адсорбции металлов приобретают лэнгмюровский вид.

2. Увеличение солевого фона раствора (100–800 мг/дм<sup>3</sup> NaCl) не оказывает существенного влияния на сорбционную емкость при извлечении ионов меди (120–130 мг/г) в сравнении с обычными ионообменными смолами.

3. Адсорбция катионов никеля, цинка и меди при pH 7–8 на монтмориллоните в Ca-форме (11–46 мг/г) ниже, чем в Na-форме (17–75 мг/г), что обусловлено большими энергетическими затратами при замещении Ca<sup>2+</sup> на противоионы металлов, по сравнению с Na<sup>+</sup>.

4. При последующей интеркаляции Na-формы монтмориллонита прекурсорами, в частности, модификацией смесью анионных ПАВ – алкилкарбокисилоксанов (–R<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)<sub>70-80</sub> увеличивается емкость минерального сорбента с 40–71 до 152–285 мг/г, а также расширяется область значений pH, соответствующих высокой степени извлечения металлов, что обусловлено интенсификацией процессов адсорбции и поликонденсации в тонких порах сорбента за счет увеличения энергетического сродства между активными участками поверхности и ионами адсорбтива.

5. В слабощелочной области (pH > 8) установлено:

– наличие линейной формы изотермы адсорбции меди вследствие образования гидроксида Cu(OH)<sub>2</sub> и его последующей взаимной коагуляции с частицами адсорбента в режиме гетерокоагуляции;

– при малых концентрациях никеля (~5 мг/дм<sup>3</sup>) происходит поликонденсация, приводящая к образованию в фазе сорбента гидроксида Ni(OH)<sub>2</sub> и усиливающаяся по мере дальнейшего повышения значений pH;

– расширение области pH с высокой степенью извлечения никеля вследствие интеркаляции монтмориллонита одним из амфотерных прекурсоров;

– снижение степени извлечения цинка, связанное с образованием цинкат-ионов Zn(OH)<sub>3</sub><sup>–</sup> в поверхностных слоях монтмориллонита, частицы которого обработаны щелочными прекурсорами, когда цинкат-ионы десорбируются из твердой фазы в жидкую подобно амфотерным металлам (медь, алюминий и др.).

6. Процесс сорбции ионов металлов на модифицированном алюмосиликате протекает в смешаннодиффузионном режиме, когда контролируется диффузией в

пленке раствора и в зерне сорбента. Сродство к сорбенту снижается с уменьшением кристаллографического размера ионов, увеличением заряда и, как следствие, с возрастанием радиуса гидратированного иона. В ряду  $Zn^{2+}/Cu^{2+}/Ni^{2+}$  радиусы гидратированных ионов ( $r_{г} \cdot 10^{-8}$  см) убывают: (0,68–0,74)/(0,65–0,73)/(0,63–0,69); напротив, скорость внутренней диффузии возрастает, согласно значениям коэффициента скорости гелевой диффузии при pH 6–7,5 ( $k_{г} \cdot 10^{-2}$ , ммоль/г·с<sup>0,5</sup>): 11,23–12,56/12,3–12,46/13,07–14,51. Коэффициент гелевой диффузии ( $D_{г} \cdot 10^{-16}$ , см<sup>2</sup>/с) меняется незначительно: (11,6/13,5)±1,0.

7. Сорбция простых гидратированных катионов металлов  $Me^{2+}$  (pH~6,0) адекватно описывается кинетическими уравнениями модели псевдопервого ( $R_1^2 = 0,94–0,99$ ), не зависит от концентрации сорбтива и осуществляется, с большой вероятностью, по механизму ионного обмена типа «сорбат–сорбент». При сорбции гидроксокомплексов металлов  $MeOH^+$  (pH~7,5) экспериментальные данные точнее описываются кинетическими уравнениями модели псевдovторого порядка – значения коэффициента детерминации ( $R_2^2 = 0,93–0,99$ ) константы скорости сорбции ( $k_2$ ), превышают аналогичные значения для кинетических уравнений модели псевдопервого порядка ( $R_1^2 = 0,89–0,96$ ), зависят от концентрации сорбата, вследствие, очевидно, преимущественного взаимодействия типа «сорбат–сорбат».

8. Рассчитанные значения термодинамических параметров равновесного состояния сорбции ( $\Delta S^{eq}$ ,  $\Delta H^{eq}$ ,  $\Delta G^{eq}$ ) и процесса активации ( $E_a$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ) показали:

– энергетическая составляющая адсорбции  $\Delta H$  имеет отрицательные значения, свойственные для экзотермического процесса; абсолютные величины  $\Delta H$  не превышают 10–30 кДж/моль, характерных для физической адсорбции;

– структурная (энтропийная) составляющая адсорбции  $\Delta S$  обладает положительными значениями, что обусловлено, разрыхляемостью поверхностных слоев в нанометрических порах сорбента, вследствие разупорядоченности диполей воды при взаимодействии ионов металлов с активными участками поверхности;

– изменение энергии Гиббса активации соответствует константам скорости процесса адсорбции по модели псевдопервого порядка ( $k_1$ ): значения  $-\Delta G^\#$  возрастают в ряду: никель < медь < цинк по мере увеличения  $k_1$ .

9. При сорбции в статике из модельного раствора «In–Fe(III)–Zn» по мере увеличения кислотности 1–20 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлечение индия остается неизменным ~70 %, а железа – снижается с 39–15 % от исходного содержания. При дальнейшем увеличении кислотности до 100 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлечение индия уменьшается до 40 %; железа – до 14 %. Извлечение цинка из раствора составляет 6,0–7,5 % в широком интервале концентрации серной кислоты.

10. При сорбции в статике из технологического раствора после восстановления Fe<sup>3+</sup> показано, что статическая обменная емкость модифицированного алюмосиликата (COE<sub>Me</sub>, моль/дм<sup>3</sup>) возрастает с увеличением равновесной концентрации металлов в растворе (рис. 4.2 а–в), а величина отношения приращений обменной емкости сорбента к равновесной концентрации металла ( $\Delta\text{COE}_{\text{Me}}/\Delta C_p$ ) уменьшается от индия к цинку:  $4,63 \text{ In}^{3+} > 0,18 \text{ Fe}^{2+} > 0,096 \text{ Zn}^{2+}$ , что свидетельствует о высокой селективности ионита к индию в присутствии железа и тяжелых цветных металлов. Степень извлечения металлов, %: ~87,5 In<sup>3+</sup>; ~1,5 Fe<sup>2+</sup>; ~0,8 Zn<sup>2+</sup>.

11. С повышением температуры (25–55 °С) увеличивается скорость сорбции ионов металлов из модельных растворов «In<sup>3+</sup>–Fe<sup>3+</sup>–Zn<sup>2+</sup>». При сорбции ионов металлов на реагенте «Метозоль» равновесие в системе «раствор–ионит» устанавливалось в течение 0,5–1,5 час и определялось температурой, аналогично, как с цинком и индием на смоле S955. Количественная сорбция цинка на реагенте «Метозоль» отсутствует.

12. В целом, процесс сорбции ионов металлов на модифицированных алюмосиликатах в статических условиях протекает в смешаннодиффузионном режиме, когда контролируется диффузией в пленке раствора на границе раздела фаз «жидкость–твердое» и, собственно, в фазе сорбента.

13. На скорость диффузии ионов металлов в фазе сорбента оказывают влияние такие факторы, как радиус гидратированного иона ( $r_i \cdot 10^8$  см), его заряд и

подвижность; коэффициент диффузии  $D_r$  выше для индия  $\text{In}^{3+}$  ( $r_r \cdot 10^8 = 4,6-4,9$ ) по сравнению с железом  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r_r \cdot 10^8 = 5,1-5,4$ ) в соответствии с увеличением радиуса гидратированного катиона.

14. Опытные данные удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями модели псевдопервого порядка (взаимодействие типа «сорбат–сорбент») и псевдвторого порядка (взаимодействие типа «сорбат–сорбат») – значения коэффициента детерминации  $R_1^2 > 0,95$ . При увеличении температуры за счет дополнительного структурирования сорбата в фазе реагента «Метозоль» общая скорость процесса сорбции возрастает, вследствие чего значения константы  $k_2$  больше значений констант  $k_1$ .

15. Исходя из значений изменения величины энергии активации, можно предположить, что для ионов  $\text{In}^{3+}$ , лимитирующей стадией скорости сорбции являются диффузионные процессы ( $-\Delta E \approx 15$  кДж/моль), в то время как для  $\text{Fe}^{3+}$ , дополнительно возможно и химическое взаимодействие с функциональными группами модифицированных алюмосиликатов ( $-\Delta E \approx 50$  кДж/моль).

Таким образом:

Таким образом:

– модифицированные алюмосиликатные сорбенты, в частности «Экозоль», обладают повышенной емкостью и эффективны в процессах сорбции  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  и других тяжелых металлов из водных растворов с различным солевым фоном;

– модифицированный экстрагентом Д2ЭГФК «Метозоль» является селективным сорбентом индия из сернокислых растворов в присутствии макроколичеств  $\text{Zn}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , восстановление последнего до  $\text{Fe}^{2+}$  улучшает показатели сорбции индия, что подтверждается опытными данными.

## Глава 5. ИК-спектры и электронная микроскопия сорбентов

Приведены результаты экспериментальных исследований (ИК-спектрометрия и электронная микроскопия) изученных органических и минеральных сорбентов, направленные на подтверждение закономерностей, выявленных в главах 3 и 4.

### 5.1. Ионообменные хелатные смолы

Lewatit TP207 + Zn: при pH 4–6,2 в ИК-спектрах исчезли полосы ( $\text{см}^{-1}$ ) 818 и 947, присутствующие в исходном сорбенте, из-за взаимодействия простых гидратированных катионов и катионных гидроксокомплексов металла с функциональными группами смолы. В слабощелочной области (pH ~8,6) при образовании анионных форм цинка появляются новые полосы 1211, 1120, интенсивность которых усиливается при значении pH ~11,2 (Приложение 1).

Lewatit TP207 + Mg: в ИК-спектрах появляются полосы ( $\text{см}^{-1}$ ) 668 и 1216, что может свидетельствовать о взаимодействии катионов металла с карбоксильными группами ионита (Приложение 2).

Lewatit TP207 + Ca: в ИК-спектрах сохранилась исходная полоса ( $\text{см}^{-1}$ ) 818; выявлены новые полосы: 1120, 1217, 1244, 1452 (Приложение 2).

Lewatit TP207 + поликомпонентные растворы (Zn, Ca, Mg): в ИК-спектрах отсутствуют исходные полосы ( $\text{см}^{-1}$ ) 947, 1452; присутствуют новые полосы: 503, 559, 1076. Подтверждено присутствие ранее установленных характеристических полос в образцах, насыщенных в индивидуальных монокомпонентных растворах:

1120 (Zn, Ca), 1244 (Zn, Ca, Mg) (Приложение 2).

Lewatit TP207 + (Cu, Zn, Ca, Mg): ИК-спектры проб, отобранных из верхней и нижней части колонки при сорбции в динамике из монокомпонентных растворов:

– функциональные группы  $^-OOC-CH_2-N-CH_2-COO^-$ , характеризующиеся частотами ( $cm^{-1}$ ): 818 ( $-N-O$ ); 900 ( $-C=C-H$ ); 947 ( $C-O-C$ ); 1317 ( $N_2=O_2$ ); 1392 ( $CH_3$ ); 1613 ( $O-N=O$ ); 2843,2914 ( $CH_2$ ); 3022 ( $=CH$ ); 3345 ( $-NH_2$ );

– исчезновение на входе исходных полос 900, 947 и появление новых полос 1248 ( $C-N$ ); 1087 ( $C-OH$ ); 978 (колебание цикла); 663 ( $C-S$ ); 616 ( $O-N=O$ ), обусловленное преимущественной сорбцией меди;

– отсутствие на выходе исходной полосы 3022 и ранее присутствующей на входе полосы 663, в результате накопления Zn, Ca, Mg (Приложение 3).

Методом химического анализа подтверждено наличие областей локальной концентрации сорбатов в фазе смолы.

Согласно данным рентгеноспектрального (электронно-зондового) микроанализа (МРСА) основными компонентами Lewatit TP207 являются углерод и кислород, характеризующие матрицу и функциональные группы. Выявлен различный характер сорбции ионов металлов: при пленочном механизме цинком насыщен исключительно поверхностный слой смолы; кальций равномерно распределен по всей глубине зерна смолы со снижением содержания к центру; магний представлен незначительно.

Кальция в поверхностном слое сорбента меньше цинка, что подтверждает механизм взаимного замещения этих металлов (Приложение 4).

Результаты МРСА анализа ионита после регенерации раствором  $H_2SO_4$  подтвердили высокую степень десорбции ( $> 99\%$ ) от магния и цинка; извлечение кальция  $\sim 90\%$ ; он распределен по всей глубине зерна смолы и не создает поверхностной гипсовой пленки; при отмывке ионита от  $H_2SO_4$  происходит окончательное вымывание кальция (Приложение 5).

Lewatit TP207 + (Cu, Ni, Mn): на картах ЭДС образцов смолы видно, что распределение сигналов, свидетельствующих о наличии в конкретной точке атома одного из исследуемых металлов, для никеля и марганца – равномерное по всей

сканируемой области (Приложение 6–8), а для меди – равномерное в пределах внешней границы зерна ионообменной смолы на глубину около 1/5 радиуса зерна (Приложение 9), за пределами данной зоны атомы меди присутствуют в гораздо меньшей степени. 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 вероятно объясняются осаждением гидроксидных форм в поверхностных слоях зерен сорбента при  $\text{pH} > 6$ .

Определены атомные процентные содержания Ni, Mn, Cu, O (табл. 5.1).

Таблица 5.1. Атомные процентные содержания Ni, Mn, Cu, O в составе Lewatit TP207 (без учета содержаний C, N, H)

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

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

Данные в табл. 5.1, характеризуют состав функциональных групп Lewatit TP207, участвующих в процессе сорбции, без учета наличия в них атомов С, Н, N. Зная строение и количественный состав функциональных групп, можно определить долю групп, образующих хелатные комплексы с ионами металлов, что дополнительно характеризует процесс извлечения последних из растворов. Строение и состав матрицы остаются инертными по отношению к сорбируемым металлам.

Исходя из строения функциональных групп Lewatit TP207 можно определить следующие количественные соотношения входящих в их состав атомов элементов: для группы в исходной форме  $-N-(CH_2-C(O)OH)_2$  оно равно  $C:H:N:O = 4:6:1:4$ ; для группы, связанной с двухвалентным металлом  $-N-(CH_2-C(O)O)_2-Me$  оно равно  $C:H:N:O:Me = 4:4:1:4:1$ . Из последнего соотношения следует, что на каждый один 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  $A(Me)$  можно определить  $A(O_{Me})$  и  $A(O_H)$ :

$$A(O_{Me}) = 4 \cdot A(Me) \quad (5.1)$$

$$A(O_H) = A(O) - A(O_{Me}) = A(O) - 4 \cdot A(Me) \quad (5.2)$$

Отношение  $A(O):A(O_{Me})$  позволяет определить долю функциональных групп ионообменной смолы, связанных с металлами  $N(FG_{Me})$ , а отношение  $A(O):A(O_{Me})$  – долю групп, не связанных с ними  $N(FG_H)$ .

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

$$A'(C) = (N(FG_H) \cdot 4/15 + N(FG_{Me}) \cdot 4/14) \cdot 100\% \quad (5.3)$$

Аналогично для водорода  $A'(H)$  и азота  $A'(N)$ :

$$A'(H) = (N(FG_H) \cdot 6/15 + N(FG_{Me}) \cdot 4/14) \cdot 100\% \quad (5.4)$$

$$A'(N) = (N(FG_H) \cdot 1/15 + N(FG_{Me}) \cdot 1/14) \cdot 100\% \quad (5.5)$$

Корректные содержания кислорода  $A'(O)$  и металла  $A'(Me)$ :

$$A'(O) = (N(FG_H) \cdot 4/15 + N(FG_{Me}) \cdot 4/14) \cdot 100\% \quad (5.6)$$

$$A'(Me) = 100 - A'(C) - A'(H) - A'(N) - A'(O) \quad (5.7)$$

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 (табл. 5.1).

Рассчитаны доли функциональных групп смолы не связанных  $N(FG_H)$  и связанных с ионами металлов  $N(FG_{Me})$ , соотношение между ними (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Доли (%) функциональных групп в Lewatit TP207, несвязанных и связанных с Ni, Mn, Cu, а также соотношение между ними

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

В монокомпонентных растворах при Т:Ж=200 доля функциональных групп (%), связанных с элементами увеличивается: 5,6–17,8 никель; 4,1–7,3 марганец, с ростом продолжительности взаимодействия ионита с раствором (10–90 мин).

Для поликомпонентных растворов в начале процесса сорбции количество связанных функциональных групп выше, чем для монокомпонентных, что можно объяснить более высокой суммарной концентрацией ионов металлов. Однако, для Ni-Mn-Cu раствора в начале сорбции поглощение ионов металлов (12,2 %)

находится на чуть более низком уровне, чем в Ni-Mn растворе (13,6 %), что можно объяснить наличием стерических ограничений при сорбции ионов меди, сдерживающем диффузию никеля и марганца вглубь зерна ионита.

Доли (%) функциональных групп ионообменной смолы, образовавших хелатные комплексы с металлами, к концу процесса сорбции при отношении Ж:Т=200 для моно- и поликомпонентных растворов Ni, Ni-Mn, Ni-Mn-Cu сопоставимы и равны 17,8; 20,5; 20,6; соответственно. Вероятно, что в данных условиях (Ж:Т = 200, T = 25 °С, рН ~6, τ ≈ 90 мин) доля связанных функциональных групп будет составлять ~20 % от их общего количества.

При повышении рН 7–10 монокомпонентного раствора никеля, доля связанных групп увеличивается 14,9–43,5 %, что подтверждает предположение об увеличении сорбции однозарядных гидратированных катионов никеля при рН > 7,5 до, практически, 100 % при рН 10. Рассчитано согласно (5.3)–(5.7) содержание (%) С, Н, N, О и металлов (Me), входящих в состав полярных групп TP207 (табл. 5.3).

Таблица 5.3. Содержание (%) С, Н, N, О и металлов (Me) в составе функциональных групп Lewatit TP207

№ п/п	Наименование образца	Атомное содержание, %				
		С	Н	N	О	Me
1	Эталон	26,67	40,00	6,66	26,67	-
2	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18ч	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; рН=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; рН=10	27,50	35,02	6,87	27,50	3,11

В табл. 5.4 приведены результаты расчета процентных содержаний никеля, марганца и меди, входящих в состав функциональных групп Lewatit TP207, исходя из их количественного соотношения (табл. 5.1).

Таблица 5.4. Атомные и весовые процентные содержания Ni, Mn, Cu в составе функциональных групп Lewatit TP207

№ п/п	Наименование образца	Атомное содержание, %		
		Ni	Mn	Cu
1	Эталон	-	-	-
2	После сорбции Ni <sup>2+</sup> : Ж:Т=50; 18ч	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	-	-

Извлечение ионов никеля протекает более эффективно, чем марганца: через 90 мин после начала сорбции металлов из монокомпонентных систем на каждую 1000 атомов элементов, связанных в функциональные группы, приходится по 12,7 атомов Ni и 5,2 атомов Mn, что согласуется с ранее полученными данными по долям функциональных групп, образующих хелатные комплексы с металлами.

Для двухкомпонентных Ni–Mn систем подтверждается предположение, что наличие никеля в растворе является фактором, сдерживающим (подавляющим) сорбцию марганца: если при  $\tau = 90$  мин на каждые 1000 атомов элементов функциональных групп приходится по 11,8 атомов Ni, что сопоставимо с уровнем для монокомпонентной системы, то в случае с марганцем на каждую 1000 атомов

приходится лишь 2,9 атома Mn, что сравнимо с его начальным содержанием ( $\tau = 10$  мин) в составе функциональных групп ионита.

Таблица 5.5. Характеристические ИК-полосы эталона Lewatit TP207 (Приложение 10)

№ п/п	Справочный диапазон частот, см <sup>-1</sup>	Частоты колебаний, см <sup>-1</sup>	Отнесение характеристических полос
1	3080-3030	3048, 3021	Переменные валентные колебания связей [=C-H] в ароматических цепях углеводородов
2	3300-2500	3009,3004	Слабые валентные колебания связей [-COO-H] в алифатических цепях углеводородов
3	2940-2915	2919	Сильные валентные ассиметричные колебания групп [-CH <sub>2</sub> -] в алифатических цепях углеводородов
4	2870-2845	2866, 2858, 2841	Сильные валентные симметричные колебания групп [-CH <sub>2</sub> -] в алифатических цепях углеводородов
5	1725-1700	1724	Сильные валентные колебания групп [-COOH] в алифатических цепях углеводородов
6	1650-1550	1632, 1621, 1614	Сильные валентные ассиметричные колебания анионов [-COO <sup>-</sup> ] в алифатических цепях углеводородов
7	1525-1475	1514, 1493	Переменные валентные колебания ароматического кольца [=C-C=]
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 [-C-O-], [-C=O] 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 [-C-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 [=C-H] в 1,4-замещенных ароматических кольцах
17	770-720	758	Средние деформационные маятниковые колебания групп [-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -] в алифатических цепях углеводородов
18	710-690	698	Сильные деформационные неплоские колебания связей [=C-H] в монозамещенных ароматических кольцах

Взаимное влияние ионов металлов друг на друга наблюдается в процессе их сорбции из трехкомпонентных Ni-Mn-Cu систем: при  $\tau = 90$  мин содержание металлов в составе функциональных групп на 1000 атомов всех составляющих их элементов, равняется: 8,6 Cu; 5,3 Ni; 0,9 Mn. По сравнению с монокомпонентными

растворами наличие Cu приводит к снижению содержания Ni в фазе сорбента в 2,4 раза, Mn – в 5,8 раза.

По результатам проведенных исследований сополимер стирол-дивинилбензола имеет следующие характеристические частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) колебаний: 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 (Приложение 10). В матрице ионита, которая состоит из указанного сополимера, сохраняются следующие частоты (с небольшим сдвигом в ряде случаев): 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, очевидно, произошло наложение сильных колебаний карбоксилат-аниона и карбоксильной группы, соответственно, входящих в состав функциональных групп ионообменной смолы.

Полосы 2355, 2344, 668, 617 вероятно характеризуют примесь – газообразный углекислый газ, и поэтому в табл. 5.5 они включены не были, как и полоса 3421, соответствующая водяному пару.

Поскольку в сорбции ионов исследуемых двухвалентных металлов участвуют функциональные группы, образующие с ними бидентатные комплексы, то сравнение ИК-спектров целесообразнее всего проводить по изменениям в полосах, соответствующих колебаниям карбоксилат-ионов  $[-\text{COO}^-]$  и карбоксильных групп  $[-\text{COOH}]$  (Приложение 11, 12). В табл. 5.6 приведено описание выявленных изменений относительно колебаний указанных групп.

Известно, что колебание в системе металл – лиганд (функциональная группа ионита) чувствительно к замене металла и должно смещаться при изменении металла или его степени окисления. Колебания карбоксилат-иона в эталонном образце ионообменной смолы при частоте 1614 являются ассиметричными, а при 1393 – симметричными; колебания карбоксильной группы зафиксированы при частоте 1724. 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 и

Таблица 5.6. ИК-полосы карбоксилат-ионов и карбоксильных групп Lewatit TP207 после сорбции ионов Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>

№ п/п	Наименование образца	Частота колебаний, см <sup>-1</sup>	Интенсивность пропускания, %
Карбоксилат-ионы [–COO <sup>-</sup> ] (асимметричные / симметричные колебания)			
1	Эталон	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 [–COOH]			
1	Эталон	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 сорбции Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> : Ж:Т=200; 90 мин	1726	98,2

симметричных – до 1398; также к смещению частоты колебаний карбоксильной группы – до 1730.

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.

В ходе анализа полученных данных было произведено сравнение соотношений между интенсивностями пропускания в спектрах карбоксилат-ионов (для ассиметричных колебаний –  $\text{ИП}_{[-\text{COO}]_{\text{A}}}$ , для симметричных колебаний –  $\text{ИП}_{[-\text{COO}]_{\text{C}}}$ ) и карбоксильных групп ( $\text{ИП}_{[-\text{COOH}]}$ ) образцов Lewatit TP207 после сорбции  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (табл. 5.7).

Таблица 5.7. Соотношения интенсивностей пропускания в спектрах карбоксилат-ионов и карбоксильных групп Lewatit TP207 после сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$

№ п/п	Наименование образца	$\text{ИП}_{[-\text{COOH}]} / \text{ИП}_{[-\text{COO}]_{\text{A}}}$	$\text{ИП}_{[-\text{COOH}]} / \text{ИП}_{[-\text{COO}]_{\text{C}}}$	$\text{ИП}_{[-\text{COO}]_{\text{C}}} / \text{ИП}_{[-\text{COO}]_{\text{A}}}$
1	Эталон	0,9990	0,9918	1,0072
2	После сорбции $\text{Ni}^{2+}$ : Ж:Т=50; 18ч	1,0062	0,9949	1,0114
3	После сорбции $\text{Ni}^{2+}$ : Ж:Т=200; 18 ч	1,0177	1,0062	1,0115
4	После сорбции $\text{Mn}^{2+}$ : Ж:Т=50; 18 ч	1,0072	0,9990	1,0082
5	После сорбции $\text{Mn}^{2+}$ : Ж:Т=200; 18 ч	1,0188	1,0062	1,0125
6	После сорбции $\text{Ni}^{2+}$ : Ж:Т=200; 10 мин	1,0144	1,0041	1,0103
7	После сорбции $\text{Ni}^{2+}$ : Ж:Т=200; 45 мин	1,0219	1,0041	1,0178
8	После сорбции $\text{Mn}^{2+}$ : Ж:Т=200; 10 мин	1,0199	1,0072	1,0126
9	После сорбции $\text{Mn}^{2+}$ : Ж:Т=200; 45 мин	1,0220	1,0083	1,0136
10	После сорбции $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ : Ж:Т=200; 10 мин	1,0112	1,0020	1,0092
11	После сорбции $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ : Ж:Т=200; 45 мин	1,0207	1,0082	1,0093
12	После сорбции $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ : Ж:Т=200; 90 мин	1,0238	1,0113	1,0155
13	После сорбции $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ : Ж:Т=200; 10 мин	1,0164	1,0030	1,0134
14	После сорбции $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ : Ж:Т=200; 45 мин	1,0285	1,0083	1,0200
15	После сорбции $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ : Ж:Т=200; 90 мин	1,0326	1,0103	1,0221

Предполагалось, что данные соотношения позволят более четко установить влияние сорбированных ионов металлов на интенсивность пропускания (поглощения) ионообменной смолой ИК-излучения.

В общем случае для  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  с ростом содержания сорбированных ионов металлов в составе смолы интенсивность пропускания в спектрах колебаний карбоксильных групп увеличивается по сравнению с карбоксилат-ионами из-за увеличения поглощения ИК-излучения.

Интенсивность пропускания в спектрах ассиметричных колебаний карбоксилат-ионов становится ниже, чем в спектрах их симметричных колебаний, отсюда, в результате пропускания ИК-излучения через ионит при увеличении содержания сорбированных ионов металлов увеличивается влияние на интенсивность характеристических ИК-полос ассиметричных колебаний

комплекса металл – карбоксилат-ион, а влияние колебаний карбоксильной группы при этом уменьшается.

Если оценивать влияние природы ионов металлов индивидуально, то  $Mn^{2+}$  сильнее уменьшает интенсивность пропускания в спектрах колебаний карбоксилат-ионов, чем  $Ni^{2+}$ . Сравнивая двух- и трехкомпонентные системы, отмечаем, что наличие  $Cu^{2+}$  также 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: ионный радиус  $Ni^{2+}$  – 0,074 нм (наименьший),  $Mn^{2+}$  – 0,091 нм (наибольший),  $Cu^{2+}$  – 0,080 нм.

## 5.2 Минеральные реагенты

Состав осадков, выделенных при очистки дренажных вод от примесей, определили рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре XRD–7000С «Shimadzu»: шаг сканирования – 0,02 град, скорость сканирования – 1 град/мин, время экспозиции – 1,2 часа. Полученные данные соотносили с базой рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2 [107] (Приложение 13).

Основу в осадках составляют карбонат кальция, карбонат железа (II), силикат железа (II), акаганеит (модификация гетита –  $\beta$ -FeOOH). Наличие  $CaCO_3$  связано с продуцированием в растворе анионов  $CO_3^{2-}$  в процессе активации сорбента КФГМ-7 раствором едкого натра.

Химический состав осадка, определенный рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре «S4 Explorer «Bruker», %: 5,7 Al; 13,9 Ca; 11,1 Fe; 1,1 Mg; 3,8 Mn; 51,1 O; 6,1 Si; 1,5 Zn; 5,7 C. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) локального состава фазовых составляющих КФГМ-7 после сорбционной очистки выполнен

на рентгеновском спектральном микроанализаторе «JSM – 5900LV» (Приложение 14). Адсорбционный механизм поглощения примесей из растворов с  $\text{pH} \geq 7,5$  подтверждается уменьшением содержания металлов по направлению от поверхности к центру зерна минерального ионита.

Таблица 5.8. Характеристические частоты колебания для реагента «Метозоль»

Исходный	Частоты колебаний, $\text{см}^{-1}$			Отнесение колебаний
	+Zn	+Fe(III)	+In	
-	<b>433</b>			$\nu^*(\text{O-Si(Me)-O})$
	467-469			$\delta^{****}(\text{O-Si(Al)-O})$ $\delta^{****}(\text{O-Si-O})$
	527-528			$\nu^* -\text{PO}_4$
	669, 694, 728			$\delta^{****}\text{C-H}$
	779, 798			$\nu_s^{****}(\text{O-Si(Al)-O})$ $\nu_s^{****}(\text{O-Si(Al)-O})$
	885-887, 913-914			$\nu^* -\text{Si-C}$
	932-933			$\nu^* -\text{P-O-P}$
	1033-1035			$\nu^* -\text{P(OH)}_2$
1099	-			$\nu^{**}_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ $\nu^{**}_{\text{as}}(\text{Si-O-Al(Si)})$
-		<b>1104(слаб.)</b>	<b>1108 (сильн.)</b>	$\nu^* -\text{C-O-Me}$
		<b>1170(слаб.)</b>	<b>1195 (сильн.)</b>	$\nu^* -\text{P-O-Me}$
1228	-			$-\text{CH}_3$ (маятниковые)
	1381			$\nu^* -\text{P=O}$
-	<b>1397</b>	-		$\nu^* -\text{P-O-Zn}$
	1421, 1465-1466			$-\text{CH}_2-$ (ножничные)
-	<b>1508, 1522, 1542, 1560</b>			$\nu^* -\text{O-Me}$
	1628-1640			$\delta\text{H}_2\text{O}_{\text{кристаллизованная}}$
-	<b>1647,1654, 1685, 1700, 1718, 1734, 1774, 1795, 1871</b>			$\nu^* -\text{O-Me}$
	1887			$\delta^{****} =\text{C-H}$
	2272-2293			$\nu^* -\text{C-H}$
	2341-2349, 2361-2387			$\nu^* -\text{P-H}$
	2732, 2861-2862, 2874, 2932, 2960, 3426-3450			$\nu^* \text{O-H}$
-	<b>3589</b>	-		$\nu^* -\text{O-Me}$
-	<b>3621</b>			
	3628-3630			$\nu^* -\text{O-H}$
-	<b>3649-3651</b>			$\nu^* -\text{O-Me}$
	3691-3696			$\nu^* -\text{O-H}$
-	<b>3735, 3745-3746, 3752-3854, 3823, 3855, 3905</b>			$\nu^* -\text{O-Me}$

колебания: \* валентные; \*\* антисимметричные; \*\*\* симметричные; \*\*\*\* деформационные

Получены и проанализированы ИК-спектры образцов реагента «Метозоль» исходного и после адсорбции  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  из монорастворов металлов (табл. 5.8, Приложение 15). Исходный реагент «Метозоль» характеризуется следующими

частотами ( $\text{см}^{-1}$ ) колебаний, которые сохраняются и после адсорбции исследованных ионов металлов: 469, 527, 695, 728, 779, 797, 885, 913, 933, 1034, 1104, 1228, 1381, 1421, 1466, 1640, 1887, 2293, 2349, 2387, 2732, 2861, 2874, 2932, 2960, 3450, 3628, 3696.

Монтмориллонит – каркасный алюмосиликат, являющийся основой «Метозоль», идентифицируется по полосам поглощения: 447–467 деформационные колебания  $\delta^{***}(\text{O-Si(Al)-O})$  и  $(\text{O-Si-O})$ ; 749–794 симметричные валентные колебания; 1088–1099 антисимметричные валентные колебания  $\nu_{\text{as}}^*(\text{Si-O-Si})$  и  $(\text{Si-O-Al(Si)})$ ; 1634 кристаллизованная вода в минерале.

В результате модификации природного монтмориллонита посредством интеркаляции ди(2-этил-гексил)фосфорной кислотой в спектре исходного реагента «Метозоль» появляются характеристические полосы поглощения валентных колебаний,  $\text{см}^{-1}$ : 527–528 ( $-\text{PO}_4$ ); 932–933 ( $-\text{P-O-P}$ ); 1033–1035 ( $-\text{P(OH)}_2$ ); 1228 ( $-\text{CH}_3$ ) (мятниковые); 1381 ( $-\text{P=O}$ ); 1421, 1465–1466 ( $-\text{CH}_2-$ ) (ножничные); 2272–2293 ( $-\text{C-H}$ ); 2341–2349, 2361–2387 ( $-\text{P-H}$ ); 2732, 2861–2862, 2874, 2932, 2960, 3426–3450; 3628–3630; 3691–3696 ( $\text{O-H}$ ).

В спектре образца, содержащего цинк, появились дополнительные полосы поглощения валентных колебаний: 1397 ( $-\text{P-O-Zn}$ ) и 3589 ( $-\text{O-Zn}$ ), которых не было в исходном реагенте и в образцах с другими исследованными металлами.

Для реагента «Метозоль» с адсорбированными индивидуальными металлами дополнительные полосы поглощения валентных колебаний являются общими,  $\text{см}^{-1}$ : 433 ( $\text{O-Si(Me)-O}$ ); 1508, 1522, 1542, 1560, 1647, 1654, 1685, 1700, 1718, 1734, 1774, 1795, 1871, 3621, 3649–3651, 3735, 3745–3746, 3752–3854, 3823, 3855, 3905 ( $-\text{O-Me}$ ), что соответствует механизму ионообменной адсорбции.

В образцах с ионами  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  зафиксированы полосы: 1195 (сильн.) ( $-\text{P-O-Me}$ ), 1170 (слаб.), 1108 (сильн.) ( $-\text{C-O-Me}$ ), 1104 (слаб.), вследствие образования хелатных комплексов.

### 5.3. Выводы

1. При поглощении катионных гидроксокомплексов цинка (рН 6,2) на Lewatit TP207 исчезли полосы ( $\text{см}^{-1}$ ) 818 и 947, присутствующие в исходной смоле; в слабощелочной области (рН 8,6) с образованием анионных форм цинка появляются новые полосы 1211, 1120, интенсивность которых усиливается при рН 11,2. При взаимодействии с  $\text{Mg}^{2+}$  с карбоксильными группами смолы появляются полосы 668 и 1216; после сорбции  $\text{Ca}^{2+}$  в спектре сохранилась исходная полоса 818 и появились новые полосы 1120, 1217, 1243, 1452.

2. После сорбции элементов из поликомпонентного раствора отсутствуют исходные полосы 947 и 1452, появляются новые полосы при 503, 559 и 1076. Подтверждено присутствие в спектре характеристических полос, ранее установленных в образцах, насыщенных в индивидуальных монокомпонентных растворах: 1120 (Zn, Ca), 1244 (Zn, Ca, Mg).

3. Магний сорбируется незначительно; цинком насыщен только поверхностный слой Lewatit TP207, что свидетельствует о пленочном механизме поглощения; кальций распределен по всей глубине зерен смолы со снижением от поверхности к центру; в поверхностном слое кальция меньше цинка, что подтверждает его замещение цинком.

4. Выявленные колебания аминогрупп косвенно подтверждают комплексообразование ионита TP207 с медью и цинком, что обуславливает селективность по отношению к ионам жесткости, для которых, в основном, характерно колебание карбоксильных групп, что позволяет рекомендовать использование данного сорбента для глубокой очистки растворов от вышеуказанных цветных металлов.

5. Равномерное распределение никеля и марганца в фазе Lewatit TP207 свидетельствует об отсутствии каких-либо стерических затруднений по их проникновению и сорбции внутри зерна смолы. Для меди подобные ограничения присутствуют и обусловлены появлением крупных однозарядных

гидроксокатионов ( $\text{CuOH}^+$ ) при  $\text{pH} > 6$ , размеры которых соизмеримы или превышают размеры пор сорбента, а также о более высокой селективности ионита к указанному катиону.

6. Доля (%) связанных с Ni/Mn функциональных групп Lewatit TP207 при  $\tau = 10\text{--}90$  мин увеличивается 5,6/4,1–17,8/7,3. При повышении щелочности раствора никеля ( $\text{pH} 7\text{--}10$ ), доля (%) связанных групп увеличивается 14,97–43,5.

7. Наличие ионов меди в трехкомпонентной системе «Ni–Mn–Cu» приводит к снижению содержания в фазе Lewatit TP207 никеля – в 2,4 раза, марганца – в 5,8 раза, по сравнению с монокомпонентными растворами.

8. Исходный «Метозоль» характеризуется следующими частотами ( $\text{cm}^{-1}$ ) колебаний, которые сохраняются и после адсорбции исследованных  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ : 469, 728, 913, 1104, 1466, 1887, 2732, 2861, 2932, 3696. В спектре образца, содержащего цинк, появились дополнительные полосы поглощения валентных колебаний,  $\text{cm}^{-1}$ : 1397 (–P–O–Zn); 3589 (–O–Zn), которых не было в исходном реагенте и в образцах с другими исследованными металлами. Для «Метозоль» с адсорбированными индивидуальными металлами дополнительные полосы поглощения валентных колебаний являются общими,  $\text{cm}^{-1}$ : 433 (O–Si(Me)–O); 1508, 1647, 1700, 1871, 3649–3651, 3752–3854, 3905 (–O–Me), что соответствует механизму ионообменной адсорбции. В образцах с ионами  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  зафиксированы полосы: 1195 (сильн.) (–P–O–Me), 1170 (слаб.), 1108 (сильн.) (–C–O–Me), 1104 (слаб.), вследствие образования хелатных комплексов. Данная информация подтвердила ранее установленные факты, выявленные из кинетических закономерностей сорбции элементов на «Метозоль».

9. Осадки, образующиеся при очистке от примесей дренажных вод, составляют карбонат кальция, карбонат железа (II), силикат железа (II), акаганеит (модификация гетита –  $\beta\text{-FeOOH}$ ). Появление  $\text{CaCO}_3$  связано с продуцированием в растворе анионов  $\text{CO}_3^{2-}$  при активации сорбента КФГМ-7 едким натром.

## Глава 6. Выделение металлов из растворов экстракцией

### 6.1. Влияние технологических параметров на эффективность очистки растворов от примесей

По причине отсутствия приемлемых показателей извлечения тяжелых металлов из никелевых растворов сорбционными методами, дана оценка экстракционной технологии их очистки (или селективного выделения никеля), а также рассмотрены комбинированные схемы экстракционной и традиционной реагентной очистки сульфатных никелевых растворов. Конечной целью работы являлось повышение кондиции никеля серноокислого, который в медеэлектролитном производстве АО «Уралэлектромедь» соответствует марке «ч» по ГОСТ, и не применим в производстве никель-кадмиевых аккумуляторных батарей из-за повышенной концентрации примесей цветных и щелочных металлов.

Очистку растворов от примесей осуществляли с помощью фосфорорганического экстрагента Д2ЭГФК (ди-2-этилгексилфосфорная кислота), после чего для селективной сорбции никеля применяли реагент *Versatic 10* на основе разветвленной третичной карбоновой кислоты (C<sub>10</sub>).

При лабораторных испытаниях 10 % Д2ЭГФК (О:В = 1:1) и 35 % «Versatic 10» (О:В = 5:1) в разбавителе (керосин), получен очищенный раствор, из которого при выпарке-кристаллизации никеля серноокислого выделен продукт высокой чистоты маркой выше «х.ч.» (табл. 6.1), что обусловило актуальность проведения дальнейших укрупненных и опытно-промышленных испытаний экстракции.

Таблица 6.1. Химический состав очищенного раствора после экстракции и полученного сульфата никеля

Наименование	Содержание				
	Ni	Zn	Cu	Ca	Mg
Очищенный раствор, г/дм <sup>3</sup>	120	0,005	0,007	0,005	0,006
Сульфат никеля	22,3 %	< 5 ppm		< 10 ppm	

При экспериментах по экстракционной очистке никелевых растворов купоросного цеха АО «Уралэлектромедь» взята технология, включающая в себя:

- растворение черновых кристаллов никелевого купороса и очистка раствора от железа;
- экстракционную очистку раствора  $\text{NiSO}_4$  от примесей в четыре ступени;
- экстракцию никеля из очищенного раствора в пять ступеней, двумя промывками и двумя ступенями реэкстракции.

### Очистка от железа

Очистку раствора сульфата никеля от железа и сопутствующих примесей осуществляли сепарированным мелом при барботировании воздухом (табл. 6.2).

Таблица 6.2. Показатели очистки раствора сульфата никеля от железа

Раствор	V, дм <sup>3</sup>	Концентрация элементов, г/дм <sup>3</sup>					
		Ni	Cu	Zn	Ca	Mg	Fe
Исходный	1,0	115,2	0,24	3,04	0,68	1,38	0,26
Очищенный	0,97	107,96	0,03	2,42	0,72	1,34	0
Степень очистки, %		9,1	87,88	22,78	0	5,81	100

Опытным путем определили оптимальные условия полной очистки раствора от железа: температура 70 °С; нейтрализация раствора сепарированным мелом до рН = 4,5–5,5 при барботировании воздухом; скорость перемешивания 200 об/мин.; продолжительность операции 4 часа. Потери никеля составили 4,2–9,1 % от исходного, кальций накапливается в растворе сульфата никеля.

### Экстракционная очистка от примесей после удаления железа

Исследовали влияние на экстракцию таких показателей, как:

- содержание экстрагента в растворителях (керосин, парафины, жирные кислоты); отсутствие в экстрагенте М2ЭГФК; соотношение фаз О:В;
- продолжительность контакта фаз; Ni форма экстрагента; количество ступеней экстракции; добавление в состав экстрагента Versatic 10; значение рН раствора.

На первом этапе работ исследовали экстрагент №1: 10 % Д2ЭГФК в разбавителе (50 % жирные кислоты, 40 % парафины).

Очищенный от железа раствор сульфата никеля состава, г/дм<sup>3</sup>: 97,92 Ni; 0,16 Cu; 2,6 Zn; 0,013 Co; 0,76 Ca; 0,62 Mg; 0,02 Na; 0,08 K; 4,5 рН, смешивали с экстрагентом в соотношении фаз В:О = 1:1 при 313–323 K в течение 5 мин. Затем переливали в делительную воронку, отстаивали 2 мин для разделения фаз; водную

фазу отбирали для анализа, а оставшуюся часть смешивали с новой порцией экстрагента. При этих условиях проводили все 4 ступени.

На втором этапе рассмотрено влияние состава экстрагентов №№ 1–4 (табл. 6.3) на извлечение примесей: №2 (10 % Д2ЭГФК в 90 % керосина); №3 (20 % Д2ЭГФК в 80 % керосина); №4 (20 % Д2ЭГФК в 40 % парафинов и 40 % жирных кислот). Экстракцию проводили в одну ступень при 313–323 К и соотношении фаз В:О = 1:1 в течение 5 мин.

Таблица 6.3. Влияние состава экстрагента на очистку раствора от примесей

Экстрагент	Ступень	Концентрация элементов, г/дм <sup>3</sup>					
		Ni	Cu	Zn	Co	Ca	Mg
№1	1	100,98	0,18	1,76	0,015	0,56	1,10
	2	105,22	0,168	1,50	0,015	0,48	1,10
	3	101,46	0,174	1,38	0,015	0,48	1,10
	4	105,92	0,18	1,34	0,016	0,48	1,06
№2	1	101-104	0,17-0,18	1,4-1,7	0,015	0,70	1,12
№3	1					0,60	1,40
№4	1					0,60	1,40

При экстракционной очистке в четыре ступени сульфатных никелевых растворов простой формой экстрагента Д2ЭГФК (10 %) в растворителях (жирные кислоты, парафины), частично удаляются Zn и Ca, соответственно, на 48,46 и 36,8 % от исходного содержания. При экстракции в одну ступень очистки от Ca и Mg не происходит.

#### Очистка от примесей чистым экстрагентом Д2ЭГФК

Перед использованием экстрагента проводили его дополнительную отмывку от моно-2-этилгексилфосфорной кислоты (М2ЭГФК) раствором 40 г/дм<sup>3</sup> NaOH. Для этого исходный экстрагент растворяли в разбавителе – смеси жирных кислот и парафинах (1:1), затем проводили отмывку в растворе NaOH при О:В = 1:1 в течение 5 мин с последующим разделением фаз за 15 мин, после чего экстрагент перевели в Н<sup>+</sup>-форму обработкой раствором 45 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при О:В = 1:1 в одну ступень. После отмывки разбавляли концентрацию Д2ЭГФК до рабочей (экстрагент №1-1), %: 10,0 экстрагент; 90,0 смесь жирных кислот и парафинов, и проводили экстракцию примесей в 4 ступени из раствора состава. г/дм<sup>3</sup>: 115,8 Ni; 0,084 Cu; 2,94 Zn; 0,032 Co; 0,46 Ca; 0,8 Mg; 2,18 Na; 0,032 K, (табл. 6.4).

Таблица 6.4. Показатели очистки растворов от примесей экстрагентом №1-1

Ступень	Концентрация элементов, г/дм <sup>3</sup>							
	Ni	Cu	Zn	Co	Ca	Mg	Na	K
1	117,6	0,08	1,82	0,032	0,42	0,76	1,36	0,03
2	104,6	0,08	1,58	0,032	0,38	0,80	1,14	0,03
3	106	0,076	1,58	0,032	0,36	0,80	1,14	0,03
4	111,6	0,08	1,52	0,034	0,40	0,82	1,12	0,032

Отмывка экстрагента (Н<sup>+</sup>-форма) от М2ЭГФК не повлияли на очистку раствора Ni<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от примесей, включая цинк – 48,3 % от исходного содержания.

Влияние состава экстрагента, продолжительности и рН раствора

Исходный раствор состава, г/дм<sup>3</sup>: 0,168 Cu; 2,88 Zn; 0,48 Ca; 0,66 Mg, очищали от примесей при О:В = 2:1, за 1 ступень экстрагентами состава, %: 10 % Д2ЭГФК в разбавителе (50 % жирные кислоты, 40 % парафины) – №1; 10 % Д2ЭГФК в 90 % керосина – №2; 25 % Д2ЭГФК в разбавителе (40 % жирные кислоты, 35 % парафины) – №5 (табл. 6.5).

Таблица 6.5. Показатели очистки растворов различным составом экстрагентов

Экстрагент	τ, мин	рН	Концентрация элементов, г/дм <sup>3</sup>			
			Cu	Zn	Ca	Mg
№1	15	4,5	0,154	1,96	0,42	0,62
	30		0,162	2,06	0,44	0,66
№2	15	2,5	0,172	2,5	0,54	0,58
		4,5	0,166	0,64	0,58	0,72
№5	30		0,176	0,94	0,50	0,72
		0,22	1,62	0,46	0,84	

Увеличение продолжительности контакта фаз (τ) до 15 мин не уменьшило концентрацию примесей в растворе сульфата никеля, а при τ = 30 мин наблюдается обратный эффект – примеси начинают переходить в раствор. Лучший показатель очистки выявлен по цинку – 77,8 % от исходного содержания для экстрагента №2 и τ = 15 мин.

Влияние Na- и Ni-формы экстрагента

Экстрагент №4 состава, %: 20 Д2ЭГФК; 40 жирные кислоты; 40 парафины, смешивали с раствором 200 г/дм<sup>3</sup> NaOH при О:В = 12,5:1, при температуре 223 К, в течение 10 мин, со скоростью 200 об/мин для перевода в Na-форму. После разделения фаз в делительной воронке водную часть слили, а органическую фазу в

Na–форме переводили в Ni–форму в четыре ступени раствором 125 г/дм<sup>3</sup> Ni<sup>2+</sup>, для чего использовали никелевый купорос марки «ч».

Каждая ступень перевода проходила при температуре 223 K, в течение 2 мин, со скоростью перемешивания раствора 600 об/мин, при О:В = 10:1. После первой ступени органический раствор приобрел зеленый цвет. Данные по использованию экстрагента №4 в Ni–форме для очистки от примесей раствора состава, г/дм<sup>3</sup>: 0,168 Cu; 2,88 Zn; 0,48 Ca; 0,66 Mg, приведены в табл. 6.6.

Таблица 6.6. Показатели очистки растворов экстрагентом №4 в Ni–форме

Экстрагент	Ступень	τ, мин	рН	Концентрация элементов, г/дм <sup>3</sup>			
				Cu	Zn	Ca	Mg
№4 Ni–форма	Исходный раствор			0,168	2,88	0,48	0,66
	1	30	2,8	0,06	0,094	0,24	0,64
	Извлечение, %			64,29	96,74	50	3,03
	Исходный раствор			0,066	2,40	0,72	0,86
	2	10	3,0	0,0066	0,07	0,144	0,72
	3			0,0022	0,0018	0,13	0,72
	4			0,0028	0,0014	0,12	0,88
	Извлечение, %			95,76	99,94	83,33	–

Произошла очистка от меди, цинка и кальция, кроме магния. Все последующие опыты по экстракционной очистке никелевых растворов от примесей проходили при одинаковых условиях: О:В = 1:1; ω = 600 об/мин; τ = 10 мин; T = 213–223 K; n = 4.

#### Влияние добавки «Versatic 10» в состав экстрагента в Ni–форме

Экстрагент №6 состава, %: 20 Д2ЭГФК; 35 жирные кислоты; 35 парафины; 10 % «Versatic 10», получен переводом Д2ЭГФК вначале в Na-, а затем в Ni–форму, с добавлением «Versatic 10» (табл. 6.7)

Таблица 6.7. Показатели очистки растворов экстрагентом №6 в Ni–форме

Экстрагент	Ступень	τ, мин	рН	Концентрация элементов, г/дм <sup>3</sup>			
				Cu	Zn	Ca	Mg
№6 Ni–форма	Исходный раствор			0,07	2,72	1,0	0,66
	1	10	3,0	0,026	0,096	0,22	0,60
	2			0,0086	0,0052	0,08	0,56
	3			0,0028	0,00104	0,044	0,54
	4			0,00041	0,0008	0,04	0,56
	Извлечение, %			98,42	99,97	96	15,15

Очистка растворов от примесей, %: 98,42 Cu; 99,97 Zn; 96,0 Ca; 15,15 Mg.

Влияние pH растворов на эффективность очистки

Для определения влияния pH на очистку экстрагентом №4 состава, %: 20 Д2ЭГФК; 40 жирные кислоты; 40 парафины, никелевых растворов провели опыт на модельном растворе сульфата магния (0,38 г/дм<sup>3</sup> Mg), доведенного до pH = 6,5 раствором 100 г/дм<sup>3</sup> NaOH на каждой ступени экстракции (табл. 6.8). Выявлена очистка модельного раствора от магния на 93,16 %.

Таблица 5.8. Концентрация магния на каждой ступени экстракции

Наименование	pH исх/кон	Концентрация Mg, г/дм <sup>3</sup>
Исходный раствор	6,5/6,5	0,38
1 ст.	6,5/2,18	0,34
2 ст.	6,5/2,54	0,21
3 ст.	6,5/2,85	0,084
4 ст.	6,5/3,02	0,026
Степень очистки, %		93,16

Таблица 6.9. Очистка растворов при pH = 6,5 на каждой ступени экстракции

Экстр.	Ступень	Концентрация элементов, г/дм <sup>3</sup>					
		Ni	Cu	Zn	Ca	Mg	Na
№4 (Na- фор.)	Исх. р-р	72,40	0,00168	0,34	0,42	0,50	
	1	68,70	0,00140	0,53	0,16	0,44	
	2	60,60	0,00065	0,00360	0,05	0,36	
	3	52,10	0,00043	0,00026	0,012	0,26	
	4	48,30	0,00026	0,00012	0,0038	0,21	27,4
	Очистка,%	33,29	84,52	99,96	99,10	58,00	
№4 (Ni- фор.)	Исх. р-р	108,28	0,1400	3,080	0,8000	0,82	
	1	77,96	0,0054	0,044	0,1980	0,56	
	2	63,96	0	0,026	0,1060	0,54	
	3	58,62	0	0,042	0,0660	0,50	
	4	55,48	0	0,00072	0,0048	0,44	15,3
	Очистка,%	48,76	100,00	99,98	99,40	46,34	

Проведены опыты по очистке раствора Ni<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> экстрагентами №4 в Na- и Ni-форме с доведением pH до 6,5 на каждой ступени экстракции раствором 100 г/дм<sup>3</sup> NaOH, когда образующаяся суспензия растворяется при экстракции (табл. 6.9).

При поддержании pH = 6,5 на каждой ступени экстракции возрастает извлечение магния и никеля в органическую фазу, в водном растворе происходит накопление натрия.

Опыты с экстрагентом №4 в Ni-форме (табл. 6.10) показали, что при pH 5,8 на каждой ступени произошло снижение потерь никеля с 33 до 4,9 % при сохранении степени очистки от магния – 58 и 54,9 %, соответственно.

Таблица 6.10. Очистка растворов при рН = 5,8 на каждой ступени экстракции

Экстр.	Ступень	рН исх/кон	Концентрация элементов, г/дм <sup>3</sup>				
			Ni	Cu	Zn	Ca	Mg
№4 (Н-фор.)	Исходный раствор		107,96	0,030	2,42	0,72	1,34
	1	5,9/2,1	99,95	0,023	1,03	0,48	0,71
	2	5,9/2,4	95,63	0,018	0,33	0,30	0,60
	3	5,8/2,4	91,23	0,014	0,1	0,16	0,57
	4	5,8/2,4	95,24	0,010	0,029	0,089	0,56
	Степень очистки, %		4,9	64,1	98,7	86,7	54,9

По мере снижения исходной концентрации магния степень очистки снижается до 27,4 % при практически неизменной остаточной концентрации элемента в растворе – 0,49 г/дм<sup>3</sup> Mg. Показатели очистки от меди, цинка, кальция сопоставимы с предыдущими, а потери никеля не превысили 3,5 % (табл. 6.11).

Таблица 6.11. Очистка растворов при рН 5,8 с концентрацией магния 0,77 г/дм<sup>3</sup>

Экстр.	Ступень	рН исх/кон	Концентрация элементов, г/дм <sup>3</sup>				
			Ni	Cu	Zn	Ca	Mg
№4 (Н-фор.)	Исходный раствор		108,7	0,034	2,82	0,92	0,77
	1–4	5,8/2,4	92,12	0,0031	0,00146	0,039	0,49
	Степень очистки, %		3,2	89,5	99,9	95,2	27,4

Данные показатели очистки экстрагентом №4 сернокислых растворов никеля, с предварительно удаленным железом, приняли за первый этап комплексной переработки никелевых растворов.

#### Регенерация экстрагента №4

Регенерация экстрагента №4 состава, %: 20 Д2ЭГФК; 40 жирные кислоты; 40 парафины, проходила в два этапа (табл. 6.12):

Таблица 6.12. Реэкстракция с предварительной отмывкой экстрагента

Наименование	Ni	Cu	Zn	Ca	Mg
Промывной раствор, г/дм <sup>3</sup>	21,1	0,037	0,0149	0,125	0,17
Раствор реэкстракции, г/дм <sup>3</sup>	11,8	0,027	0,057	0,37	0,55
Извлечение в промывной раствор, %	64,0	2,25	0,57	1,97	18,45
Степень реэкстракции, %	28,64	1,31	38	29,13	26,19
Осталось в экстрагенте, %	7,36	96,44	61,43	68,9	55,36

– промывка раствором 50 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при О:В = 8:1; T = 313–323 K; ω = 600 об/мин; продолжительности контакта фаз τ = 10 мин; количестве ступеней n = 1;

– реэкстракция раствором 200 г/дм<sup>3</sup> HCl для исключения эффекта загипсовывания экстрагента при О:В = 20:1; T = 293–298 K; ω = 600 об/мин; τ = 5 мин; n = 2.

Отмывка  $\text{H}_2\text{SO}_4$  позволила извлечь из экстрагента ~64 % Ni, а промывной раствор может быть использован в цикле получения никелевого купороса.

Таким образом, были достигнуты высокие показатели извлечения цветных металлов и кальция из раствора, однако экстракция магния в данных условиях не протекала. Очевидно, что для извлечения магния необходимо применение более селективных экстрагентов (например, Суанех 272) и подбор особых условий (pH, количество ступеней и т.д.), что существенно усложнит процесс и повысит стоимость технологии экстракции.

Очищенный раствор состава, г/дм<sup>3</sup>: 92–100 Ni; 0,001–0,003 Cu; 0,001 Zn; 0,4–0,6 Mg, подвергали экстракции в смеси, %: 35 «Versatic 10»; 65 керосин, при O:B = 1:3,  $\tau = 10$  мин в 5 ступеней при pH = 7,2–7,3. Степень экстракции никеля за 5 ступеней оказалась равна 85 %, при этом началось его высаливание; при реэкстракции получены бедные реэкстракты ( $\leq 30$  г/дм<sup>3</sup> по никелю). Кроме того, в условиях отсутствия очистки по магнию получить кондиционный продукт невозможно.

## **6.2. Получение никелевого купороса комбинированной осадительно-экстракционной технологией**

В связи с нестабильными и неудовлетворительными показателями экстракции для извлечения примесей использовали фосфорорганический экстрагент Д2ЭГФК, а для извлечения никеля из очищенного раствора – «Versatic 10» (разветвленная третичная  $\text{C}_{10}$  карбоновая кислота – неодекановая кислота). В качестве альтернативного варианта экстракции никеля, рассмотрели осаждение никеля в виде  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  из очищенного экстракцией раствора сульфата никеля, с последующим растворением гидроксида никеля в серной кислоте, упариванием и выделением кристаллов никелевого купороса. Данная технология является универсальной, и была предложена компанией «Outotec», однако ее адаптация, подбор условий для нестандартного объекта исследований обуславливают научную и, главным образом, практическую значимость проведенных испытаний по переработке Ni-содержащих растворов (рис. 6.1).

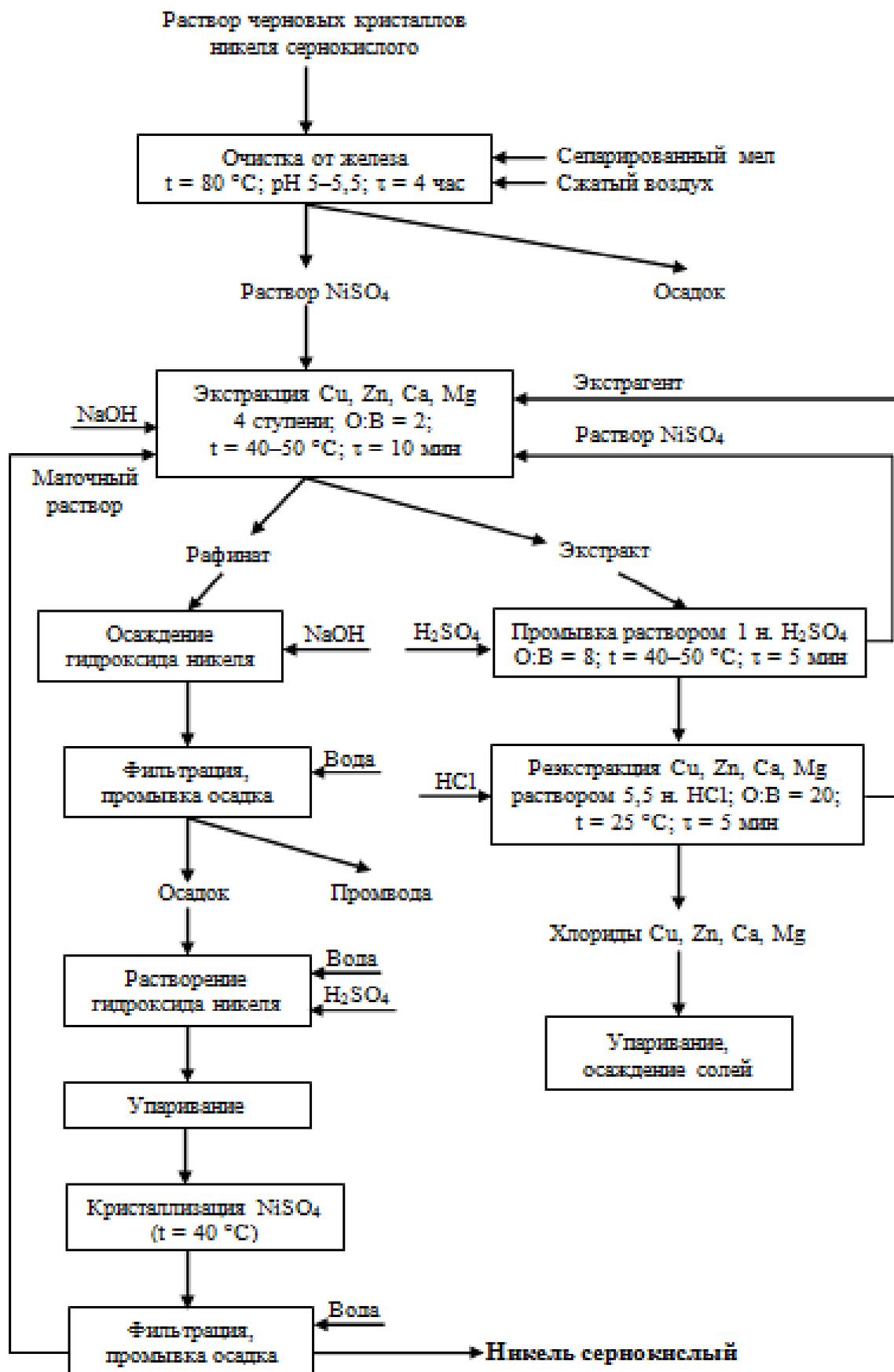


Рис. 6.1. Принципиальная комбинированная осадительно-экстракционная технология получения никеля сернокислого повышенной чистоты

Основные операции комбинированной осадительно-экстракционной технологии:

– растворение черновых кристаллов никелевого купороса и отчистка раствора от железа;

– экстракционная очистка раствора сульфата никеля от примесей в четыре ступени реагентом состава, %: 20 Д2ЭГФК; 40 жирные кислоты; 40 парафины, при значении рН 5,8 на каждой ступени;

– осаждение гидроксида никеля из очищенного раствора сульфата никеля с последующим растворением гидроксида в растворе серной кислоты, упаривание и получение никелевого купороса.

Очистка раствора сульфата никеля от железа

Условия проведения очистки: температура 343 К; нейтрализация раствора сепарированным мелом до рН 5,5; барботаж системы сжатым воздухом; перемешивание со скоростью 300 об/мин; продолжительность операции 4 час (табл. 6.13).

Таблица 6.13. Результаты очистки раствора NiSO<sub>4</sub> от железа

Раствор NiSO <sub>4</sub>	Концентрация, г/дм <sup>3</sup>								
	Ni	Cu	Zn	Ca	Mg	Co	K	Fe	Na
Исходный	115,6	0,19	5,8	0,5	0,7	0,04	0,002	0,26	0,014
Конечный	119	0,04	2,7	0,7	0,6	0,04	0,002	0	0,014
Очистки, %	4,2	79,2	12,5	- 41	27,4	6,0	100	100	6,0

Потери никеля составили 4,2 %, происходит накопление кальция в растворе сульфата никеля.

Экстракционная очистка раствора сульфата никеля реагентом состава, %: 20 Д2ЭГФК; 40 жирные кислоты; 40 парафины, при значении рН 5,8

Отношение фаз О:В = 1:1;  $\omega = 600$  об/мин;  $\tau = 10$  мин;  $T = 313\text{--}323$  К;  $n = 4$ ; потери никеля составили 6,5 %, очистка от магния прошла на 10,8 % (табл. 6.14).

Таблица 6.14. Результаты экстракционной очистки раствора сульфата никеля

Раствор NiSO <sub>4</sub>	Концентрация, г/дм <sup>3</sup>								
	Ni	Cu	Zn	Ca	Mg	Co	K	Na	
Исходный	119	0,04	2,7	0,7	0,6	0,04	0,002	0,014	
Конечный	104	0,01	0,006	0,03	0,54	0,03	0,003	11,7	
Очистки, %	6,5	74,4	99,8	95,4	10,8	16,2	-	-	

Осаждение гидроксида никеля, получение никелевого купороса

Осаждение  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ :  $T = 293\text{--}298\text{ K}$ ; значение pH 7,8;  $\tau = 1$  час (табл. 6.15).

Потери никеля не превысили 6,4 %, очистка от магния составила 93 %.

Кристаллизация  $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ :  $T = 318\text{ K}$ ;  $\tau = 1$  час;  $\omega = 300$  об/мин (табл. 6.16).

Таблица 6.15. Результаты осаждения, промывки и растворения  $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Раствор	Концентрация, г/дм <sup>3</sup>							
	Ni	Cu	Zn	Ca	Mg	Co	K	Na
После экстракции	104	0,01	0,006	0,031	0,54	0,03	0,003	11,7
Фильтрат	4,5	0	0	0,032	0,24	0	0,008	50,7
Промывка	1,6	0	0	0,026	0,17	0	0	10,7
После растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$	74,6	0,008	0,005	0,004	0,03	0,02	0	0,34
Извлечение, %	93,6	100	100	17,2	7,03	80,6	0	0,44

Таблица 6.16. Состав растворов до и после выделения никелевого купороса

Раствор, г/дм <sup>3</sup>	Ni	Cu	Zn	Ca	Mg	Co	Fe	Na
Исходный	74,6	0,004	0,002	0,004	0,02	0,01	0,004	0,2
Маточный	77,4	0,011	0,006	0,004	0,04	0,03	0,0004	0,5

Состав полученного  $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  представлен в табл. 6.17. Выход  $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,077 кг с 1 дм<sup>3</sup> очищенного раствора; расход воды на промывку – 0,78 дм<sup>3</sup>/кг купороса.

Таблица 6.17. Составы полученного и требуемого никелевого купороса

Ni	Cu	Zn	Ca	Mg	Co	Fe	Pb	Na	K+Na+Ca+Mg
Никелевый купорос, полученный в лабораторных условиях, %									
22.1	0,0004	0,0009	0,004	0,0050	0,006	0,0003	0,0004	0,001	0,017
Никелевый купорос (требования потенциального потребителя), %									
≥ 22,0	0,0005	0,0010	0,001	0,0010	0,002	0,0010	0,0010	0,01	0,010

Итак, получен продукт с существенным, более чем 10-кратным снижением суммы щелочных металлов, с повышенной кондицией по Zn, Cu. Определенное превышение Mg и Co в сравнении с требованиями можно устранить дополнительной стадией экстракции с реагентом «Суанех 272» при соответствующих условиях; кроме того, ряд потребителей не предъявляет столь жестких требований к готовому продукту. Тем не менее, исследования прекращены, ввиду коммерческих причин по восстановлению спроса на продукт АО «Уралэлектромедь». Использование схемы возможно в будущем при реализации в ОАО «УГМК» проекта по производству Ni и Co.

### 6.3. Выводы

1. При очистке никелевого раствора с использованием экстракции на реагенте Д2ЭГФК выявлена возможность глубокого извлечения примесей с получением готового продукта качества выше марки «х.ч» по ГОСТ 4465-74, чего не было достигнуто при использовании ионного обмена на комплексообразующих ионитах.

2. Полную очистку сульфатных никелевых растворов от железа осуществляют осаждением сепарированным мелом при  $\text{pH} = 4,5\text{--}5,5$  и барботировании сжатым воздухом при температуре  $343\text{ K}$ , скорости перемешивания  $200\text{ об/мин}$ , продолжительности операции  $4\text{ час}$ . Потери никеля составляют  $4,2\text{--}9,1\%$  от исходного количества.

3. При очистке никелевых растворов от примесей экстрагентом в Ni-форме состава, %: 20 Д2ЭГФК; 40 жирные кислоты; 40 парафины, при стандартных условиях ( $\text{O:B} = 1:1$ , скорость перемешивания растворов  $600\text{ об/мин}$ , продолжительность контакта фаз  $10\text{ мин}$ , температура  $213\text{--}223\text{ K}$ , количество ступеней  $n = 4$ ) степень извлечения элементов составила, %:  $95,76\text{ Cu}$ ;  $99,94\text{ Zn}$ ;  $83,33\text{ Ca}$ ,  $0,01\text{ Mg}$ .

4. Экстракцию никеля из очищенного раствора осуществляют реагентом «Versatic 10» в пять ступеней, с двумя промывками и двумя ступенями реэкстракции.

5. Разработана комбинированная осадительно-экстракционная технология получения высокочистого никеля, включающая в себя:

– растворение черновых кристаллов никелевого купороса и очистку раствора от железа;

– экстракционная очистка раствора сульфата никеля от примесей в четыре ступени реагентом состава, %: 20 Д2ЭГФК; 40 жирные кислоты; 40 парафины, при значении  $\text{pH} 5,8$  на каждой ступени;

– осаждение гидроксида никеля из очищенного раствора сульфата никеля с последующим растворением гидроксида в растворе серной кислоты, упариванием и получением никелевого купороса.

6. Концентрация полученного по разработанной технологии никелевого купороса существенно выше производимого в настоящее время продукта марки «ч» по ГОСТ; содержание магния, кобальта, меди, цинка снижено в ~20 раз, суммы щелочноземельных металлов в ~10 раз.

7. Превышение по ряду примесей в никелевом купоросе можно устранить известными приемами: применение более селективных экстрагентов (например, Суанех 272) и подбор особых условий (рН, количество ступеней и др.).

## Глава 7. Технологические схемы извлечения металлов из промпродуктов и отходов

Представленные в главах 3–5 результаты исследований позволили классифицировать и сгруппировать испытанные сорбенты по областям применения. Основные результаты представлены в табл. 7. Иминодиуксусные ионообменные смолы (Lewatit TP207) применимы для селективного извлечения Cu, Zn, Ni из растворов с высокой концентрацией ионов жесткости. Их применение позволяет снизить концентрацию металлов вплоть до нормативов ПДК для рыбохозяйственных водоемов и получать товарные элюаты цветных металлов.

Таблица 7. Основные характеристики разработанных технологических схем

Сорбент	Объект переработки	Нормативные требования	Достижимый результат
Lewatit TP207	<i>Карьерные воды, мг/дм<sup>3</sup>:</i> 0,0006–0,15 Cu; 1,0–5,0 Zn; 400–500 Ca; 60–150 Mg; pH 6,5–8,5	<i>ПДК рыбохозяйственные водоемы, мг/дм<sup>3</sup>:</i> 0,01 Zn, Ni, Mn; 0,001 Cu; 0,1 Fe; 0,006 Pb; 40 Mg; 180 Ca; pH 6,5–8,5	<i>Очищенная вода, мг/дм<sup>3</sup>:</i> 0,0001 Cu; 0,01Zn; 350–470 Ca; 58–82Mg; pH ~7. <i>Товарный элюат, г/дм<sup>3</sup>:</i> 0,7–1,0 Cu; 20–25 Zn
	<i>Шахтные воды, мг/дм<sup>3</sup>:</i> 1,5–3 Mn; 0,1–1,0 Ni; 80–130 Ca; 20–50 Mg; 50–80 Na; 0,02–0,6 Cu; 0,005–0,15 Zn, Fe; pH 6,5–7; 600–700 солесодержание; жесткость 7–8 ммоль/дм <sup>3</sup>	<i>СанПин питьевой воды, мг/дм<sup>3</sup>:</i> 0,1 Ni, Mn; 1,0 Cu; 5,0 Zn; 0,3 Fe; 100 Ca; 50 Mg; 200 Na; 1000 солесодержание; жесткость 7 мг-экв/дм <sup>3</sup> ; pH 6,5–8,5	<i>Очищенная вода, мг/дм<sup>3</sup>:</i> 0,005 Mn, Ni, Zn; 0,0005 Cu; 0,05 Fe; 80 Ca; 50Mg; 800 солесодерж.; pH ~7; жесткость 6 мг-экв/дм <sup>3</sup> . <i>Товарный элюат, г/дм<sup>3</sup>:</i> 25–30 Ni; 10–15 Cu
КФГМ-7	<i>Дренажные воды мг/дм<sup>3</sup>:</i> 1,0–1,4 Mn; 1,5–4,0 Fe; 0,1–0,2 Pb; 0,15–0,35 Zn; pH 7,5	<i>ПДК хоз.-питьевые водоемы, мг/дм<sup>3</sup>:</i> 0,1 Ni, Mn; 1,0 Cu, Zn; 0,3 Fe; 100 Ca; 65 Mg; 200 Na; 1000 солесодержание; жесткость 7 мг-экв/дм <sup>3</sup> ; 0,03 Pb; pH 6,5–8,5	<i>Очищенная вода в водооборот металлургического предприятия, мг/дм<sup>3</sup>:</i> 0,01 Mn; 0,001 Fe; 0,002 Zn, 0,0005 Pb; 35 Mg; pH 7–8
«Метозоль»	<i>Технологические растворы, г/дм<sup>3</sup>:</i> 0,08 In; 62–67 Zn; 5,5–6,5 Fe; 18–20 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>Остаточная концентрация индия:</i> In ≤ 0,001 г/дм <sup>3</sup>	<i>Товарный элюат индия:</i> 3,5–4,5 In г/дм <sup>3</sup>

Неорганические сорбенты, в частности КФГМ-7, успешно применяют для удаления таких металлов, как Fe, Mn, Zn, при условии достижения ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого назначения и используются для очистки дренажных вод металлургического предприятия.

Реагент «Метазоль», модифицированный экстрагентом Д2ЭГФК, в отличие от ионообменных смол (Lewatit TP260, Purolite S955) позволяет селективно извлекать индий из растворов на фоне макрокonzентраций цинка и железа.

## 7.1. Извлечение индия из технологических растворов

### 7.1.1. Сорбция в статических условиях

Определена статическая обменная емкость (СОЕ) выбранного ранее сорбента Purolite S955 и его химического аналога – ионообменного материала НФ-19 компании ЗАО «Аксион-Редкие и Драгоценные металлы», для селективного извлечения индия из различных растворов, в том числе, с низкой концентрацией индия (0,1–0,15 г/дм<sup>3</sup>) и высоким содержанием кремния (~0,9 г/дм<sup>3</sup>).

Сорбцию индия проводили при Ж:Т = 10–100 из технологических растворов ОАО «Электроцинк» (исходный раствор и рафинат после экстракции индия). Десорбцию индия вели раствором 300 г/дм<sup>3</sup> HCl в статических условиях при Ж:Т = 30. Приведены составы исходных растворов и фильтратов после сорбции (табл. 7.1) и элюатов после десорбции НФ-19 (табл. 7.2).

Определены значения СОЕ смолы НФ-19 по результатам сорбции и десорбции (табл. 7.3). Учитывая меньшую погрешность анализа элементов в элюатах, значения СОЕ рассчитаны по результатам десорбции.

Таблица 7.1. Результаты сорбции индия из технологических растворов на НФ-19

Наименование раствора	Концентрация в растворе, г/дм <sup>3</sup>				
	In	Zn	Fe	Si	Cu
Исходный на экстракцию In	0,17	81,0	8,71	0,049	3,35
После сорбции (Ж:Т = 10)	0,015	70,6	8,28	0,032	2,96
После сорбции (Ж:Т = 50)	0,13	70,6	9,61	0,032	3,37
После сорбции (Ж:Т = 100)	0,17	66,2	9,53	0,036	3,38
Рафинат после экстракции In	0,012	80,4	7,93	0,042	3,12
После сорбции (Ж:Т = 10)	<0,005	68,9	7,84	0,036	2,79
После сорбции (Ж:Т = 50)	0,0073	70,8	8,91	0,036	3,19
После сорбции (Ж:Т = 100)	0,011	70,5	9,02	0,034	3,20

## 7.2. Результаты десорбции смолы НФ-19

Сорбция на НФ-19 из раствора	Концентрация в элюате, г/дм <sup>3</sup>				
	In	Zn	Fe	Si	Cu
Исходный раствор при Ж:Т = 50	0,14	0,075	0,55	<0,02	0,056
Исходный раствор при Ж:Т = 100	0,16	0,040	0,68	<0,02	0,068
Рафинат при Ж:Т = 50	0,0095	0,088	0,57	<0,02	0,075
Рафинат при Ж:Т = 100	0,012	0,058	0,78	<0,02	0,069

Таблица 7.3. Значения СОЕ для НФ-19 по сорбции/десорбции элементов

Раствор	СОЕ сорбция/десорбция, ммоль/дм <sup>3</sup>				
	In	Zn	Fe	Si	Cu
Исходный при Ж:Т = 50	17,4/36,6	>1000/34,4	- /295,4	30,3/21,4	- /26,4
Исходный при Ж:Т = 100	- /41,8	>1000/18,4	- /365,3	46,3/21,4	- /32,1
Рафинат при Ж:Т = 50	2,1/2,5	>1000/40,4	- /306,2	- /21,4	- /35,4
Рафинат при Ж:Т = 100	0,9/3,1	>1000/26,6	- /419,0	- /21,4	- /32,6

Для сравнения с сорбционными характеристиками НФ-19 в аналогичных условиях определены значения СОЕ для Purolite S955 (табл. 7.4, 7.5).

Таблица 7.4. Результаты сорбции индия из технологических растворов на Purolite S955

Наименование раствора	Концентрация в растворе, г/дм <sup>3</sup>				
	In	Zn	Fe	Si	Cu
Исходный на экстракцию In	0,22	87,5	9,65	0,045	3,24
После сорбции (Ж:Т = 10)	0,11	81,0	8,00	0,019	2,93
После сорбции (Ж:Т = 50)	0,20	84,0	9,20	0,034	3,11
Рафинат после экстракции In	0,015	83,8	8,90	0,02	3,00
После сорбции (Ж:Т = 10)	0,0067	77,3	7,56	0,033	2,74
После сорбции (Ж:Т = 50)	0,014	82,5	8,22	0,034	2,97

Таблица 7.5. Результаты десорбции Purolite S955

Сорбция на S955 из раствора	Концентрация в элюате, г/дм <sup>3</sup>				
	In	Zn	Fe	Si	Cu
Исходный раствор при Ж:Т = 50	0,026	0,6	0,37	<0,02	0,027
Рафинат при Ж:Т = 50	0,0016	0,64	0,36	<0,02	0,024

Определены значения СОЕ Purolite S955 по результатам сорбции и десорбции из различных растворов (табл. 7.6). Значительная разница в значениях СОЕ сорбции и десорбции в случае цинка обусловлена погрешностью анализа его содержания в исследуемых растворах. Поэтому, как и в случае с НФ-19, более информативными оказываются значения СОЕ по результатам десорбции. Отметим, что значения СОЕ десорбции по индию, меди, цинку, железу согласуются с ранее полученными результатами. Значения СОЕ, полученные при десорбции смол НФ-19 и Purolite S955, показывают большую сорбционную емкость НФ-19 по индию

(в 4,9–5,4 раз), меди (в 1,9–2,8 раза), железу (в 1,3–1,4 раза), при меньшей емкости по цинку (в 8–10 раз) по сравнению с Purolite S955.

Таблица 7.6. Значения COE для S955 по сорбции/десорбции элементов

Раствор	COE сорбция/десорбция, ммоль/дм <sup>3</sup>				
	In	Zn	Fe	Si	Cu
Исходный Ж:Т = 50	8,7/7,6	>1000/305,4	402,9/220,8	–/23,7	102,3/14,2
Рафинат Ж:Т = 50	0,4/0,5	993,9/326,2	608,8 /215	–/23,7	–23,6/12,6

Для выявления количественного распределения сорбированных элементов на смолах НФ-19 и Purolite S955 определено их содержание в твердой фазе атомно-абсорбционным методом (табл. 7.7). Насыщение смол проводили в статических условиях при Ж:Т = 100 в исходном растворе на экстракцию индия.

Таблица 7.7. Состав смол после сорбции

Смола	Содержание, %			
	In	Zn	Fe	Cu
S955	0,11	2,01	3,29	0,14
НФ-19	0,59	0,6	3,25	0,62

Результаты по содержанию элементов в фазе смолы согласуются с данными по десорбции: большая сорбционная емкость НФ-19 по индию и меди, меньшая – по цинку, в сравнении с Purolite S955. При этом основным извлеченным компонентом после сорбции является железо, что может ограничивать применение исследованных смол.

Кроме того, провели исследование сорбционных характеристик ионитов Purolite S955, Lewatit TP260, TP272 на исходном технологическом растворе и рафинате после экстракции индия (табл. 7.8), а также выявили влияние органической фазы (табл. 7.9) и кислотности рафината (табл. 7.10) на изменение COE Purolite S955. Для очистки рафината от органической фазы ( $\geq 95$  %) применили уголь «АГОВ» (Ж:Т = 10,  $\tau$  = 24 час).

Остаточные концентрации индия, цинка и железа в очищенном рафинате после сорбции изменяются в пределах допустимой погрешности, поэтому судить о степени их сорбции затруднительно.

Таблица 7.8. Результаты сорбции элементов из технологических растворов

Компонент	Концентрация, г/дм <sup>3</sup>									
	In	Zn	Fe	Fe <sup>2+</sup>	Cu	As	Al	Sb	Cd	Si
Раст.(исх)	0,17	81,0	11,4	10,75	3,23	-	-	-	-	0,047
S955	0,22	87,5	10,8	10,16	3,34	-	-	0,027	-	-
TP260	0,20	83,0	11,1	10,50	3,33	-	-	0,028	-	-
TP272	0,25	76,8	10,8	10,28	3,34	-	-	0,035	-	-
Раф.(исх)	0,0135	80,4	10,6	10,07	3,18	-	-	-	-	0,045
S955	0,013	72,7	10,1	9,38	3,16	0,85	0,88	0,02	0,99	0,039
TP260	0,011	82,0	10,3	9,55	3,27	0,75	0,87	0,023	1,05	0,04
TP272	0,013	83,8	10,5	9,61	3,31	0,89	0,9	0,028	1,04	0,041

Таблица 7.9. Состав растворов после сорбции

Название	Содержание, г/дм <sup>3</sup>						
	In	Zn	Fe	Fe <sup>2+</sup>	Cu	Sb	Si
Рафинат после экстракции	0,0135	80,4	10,6	10,07	3,18	0,06	0,047
Рафинат после обработки «АГОВ»	0,014	87,3	11,7	-	3,28	0,014	-
Раствор после сорбции на S955	0,014	83,7	10,3	-	3,4	0,010	-

Таблица 7.10. СОЕ и состав рафината после сорбции на S955

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/дм <sup>3</sup>	Концентрация, г/дм <sup>3</sup> / СОЕ, моль/дм <sup>3</sup>				
	In·10 <sup>3</sup>	Zn	Fe	Cu	Sb
Рафинат (исх)	13,5	80,4	11,5 (10,07 Fe <sup>2+</sup> )	3,18	0,06
31,5	13,4/0,09	70,0/15,9	11,4/0,18	3,12/0,09	0,023/0,03
60	13,0/0,52	72,0/12,8	11,30/36	3,11/0,105	0,02/0,03
100	12,7/0,78	72,9/11,5	11,2/0,54	3,09/0,14	0,016/0,04
150	12,3/1,13	75,3/7,8	10,7/1,43	2,94/0,38	0,019/0,03
300	12,0/1,39	78,3/3,2	9,7/3,22	2,68/0,79	0,018/0,03

### 7.1.2. Сорбция в динамических условиях

Процесс сорбции проводили с использованием колонки, в которую было загружено 17 см<sup>3</sup> Purolite S955. Раствор подавали снизу вверх при помощи перистальтического насоса со скоростью 5 удельных объемов в час (85 см<sup>3</sup>/час). Всего пропущено 916 см<sup>3</sup> (~54 уд. об.) рафината после экстракции индия (табл.

7.11) и 996 см<sup>3</sup> (~59 уд. об.) исходного раствора (табл. 7.12). Определение полной динамической емкости (ПДОЕ) для элементов оказалось затруднительным из-за существенных колебаний содержаний элементов в растворах после сорбции. Десорбцию сорбированных элементов из ионита проводили в статических условиях раствором 300 г/дм<sup>3</sup> HCl в течение 24 час при Ж:Т = 7 (табл. 7.13, 7.14).

Таблица 7.11. Состав раствора после сорбции из рафината

Раствор, уд. об.	Содержание, г/дм <sup>3</sup>									
	In·10 <sup>3</sup>	Zn	Fe	Fe <sup>2+</sup>	Cu	As	Al	Sb	Cd	Si
0	13,5	80,4	10,6	10,07	3,18	1,2	0,84	0,06	0,98	0,045
4,53	3,0	72,5	8,78	7,93	2,57	0,83	0,46	< 0,01	0,84	0,043
10,47	10,0	90,0	10,8	9,51	3,29	-	-	0,023	-	0,042
16,95	14,0	85,2	10,4	9,62	3,17	0,88	0,77	0,025	0,96	0,043
23,97	12,2	88,7	10,6	9,68	3,28	-	-	0,026	-	0,045
32,97	12,6	92,4	10,8	9,90	3,48	0,85	0,84	0,027	1,05	0,044
42,26	13,3	90,6	10,8	9,62	3,33	-	-	0,024	-	0,045
53,90	13,0	74,9	10,3	9,94	3,13	-	-	-	-	0,045

Таблица 7.12. Состав раствора после сорбции из исходного для экстракции индия

Раствор, уд. об.	Содержание, г/дм <sup>3</sup>									
	In	Zn	Fe	Fe <sup>2+</sup>	Cu	As	Al	Sb	Cd	Si
0	0,17	81,0	11,4	10,75	3,35	1,18	0,77	0,06	1,08	0,049
4,7	0,13	74,5	11,2	9,94	2,91	1,03	0,61	0,02	0,99	0,049
10,59	0,18	78,1	11,6	10,17	3,30	-	-	-	-	0,047
16,47	0,21	78,9	12,0	9,77	3,56	0,87	0,85	0,033	-	0,044
22,65	0,22	76,6	11,6	10,56	3,30	-	-	-	-	0,060
31,87	0,23	80,8	11,6	10,39	3,48	0,89	0,88	0,034	1,2	0,045
40,65	0,24	82,6	11,8	10,11	3,36	-	-	-	-	-
49,5	0,25	77,9	11,5	10,28	3,35	0,92	0,8	0,038	1,1	0,04
58,6	0,26	88,8	11,5	10,28	3,4	-	-	0,038	-	-

Таблица 7.13. Десорбции Purolite S955 после сорбции из раствора рафината

Название	In	Zn	Fe	Fe <sup>2+</sup>	Cu	As	Al	Sb	Cd	Si
Конц., г/дм <sup>3</sup>	0,02	3,09	1,42	<0,2	0,19	0,03	0,13	0,17	0,05	0,02
Доля в элюате, %	0,45	58,1	26,7	3,76	3,6	0,5	2,4	3,2	0,9	0,4
СОЕ, ммоль/дм <sup>3</sup>	1,5	334	180	25,3	21,1	2,45	34,0	98,6	2,95	5,04
Извлечение, %	24,2	0,5	1,8	0,3	0,8	0,3	2,0	37,1	0,6	5,8

Таблица 7.14. Десорбции Purolite S955 после сорбции из исходного раствора

Название	In	Zn	Fe	Cu	As	Al	Sb	Si
Концентрация, г/дм <sup>3</sup>	0,084	2,0	1,61	0,1	0,02	0,034	0,1	0,02
Доля в элюате, %	2,24	52,8	43,0	2,5	0,53	0,91	2,5	0,53
СОЕ, ммоль/дм <sup>3</sup>	6,46	267,1	254,4	13,9	2,36	11,11	7,2	6,28
Извлечение, %	7,44	0,37	2,13	0,45	0,26	0,66	24,8	6,15

Несмотря на более высокую степень извлечения (%) из рафината индия (~24) по сравнению с цинком (0,5) и железом (1,8) в составе элюата (%) преобладают цинк (58,1) и железо (26,7). СОВ (ммоль/дм<sup>3</sup>) по десорбции для цинка (333,7) и железа (180) на несколько порядков выше, чем СОВ для индия (1,5). Вероятнее всего, сорбция In при низкой концентрации в растворе (0,013 г/дм<sup>3</sup>) подавлена конкурирующей сорбцией Zn (80,4 г/дм<sup>3</sup>) и Fe (10,6 г/дм<sup>3</sup>).

Получено высокое значение СОВ для сурьмы (98,6 ммоль/дм<sup>3</sup>) при степени ее извлечения из рафината 37,1 % (табл. 3.59, 3.61). При сорбции на S955 из исходного раствора для экстракции извлечение (%) индия (7,4), цинка (0,37) и железа (2,13) невелико, за исключением сурьмы (24,8). В составе элюата (%) смолы также преобладают цинк (52,8) и железо (43,0) при низком (2,24) содержании индия. Значение СОВ (ммоль/дм<sup>3</sup>) для индия увеличилось с 1,5 до 6,46 (табл. 3.62).

Итак, независимо от исходной концентрации индия в растворе (0,013 – 0,18 г/дм<sup>3</sup>) при сорбции в динамическом режиме 85–95 % обменной емкости Purolite S955 занято ионами цинка, железа и сурьмы; доля индия составляет 0,5–2,2 %.

Таким образом, установлено:

- при сорбции в статических условиях выявлена сорбируемость индия из растворов цинкового производства, которая, однако, существенно уступает аналогичному показателю для цинка и железа (в 20-30 раз), как для Purolite S955, так и для его отечественного аналога НФ-19;

- результаты испытаний в динамических условиях подтвердили подавляющее влияние цинка и железа и незначительное (< 5%) извлечение индия, что вероятно обусловлено существенно меньшей его концентрацией по сравнению с основными примесями и недостаточной селективностью выбранных ионитов.

- по совокупности результатов сорбции из технологических растворов на ионообменных хелатных смолах было принято решение о прекращении исследований в данном направлении и о старте испытаний с использованием модифицированных алюмосиликатов.

## 7.2. Сорбционная очистка рудничных вод

### 7.2.1. Очистка от марганца и железа на реагенте КФГМ-7

Исследована перспектива модернизации существующей технологии кондиционирования дренажных вод металлургического предприятия для снижения концентрации свинца, цинка, железа, марганца до НДС – нормативов допустимого сброса.

Вначале проведены эксперименты по очистке дренажной воды в статических условиях на таких минеральных сорбентах, как гранулированный оксид алюминия, КФГМ-7 (основа – каолин), *Greensand* (основа – глауконит) при соотношении Ж:Т = 50 и продолжительности контакта 120 мин (табл. 7.15). Сорбент КФГМ-7 был предварительно активирован путем последовательного выдерживания в 3 % растворах сульфата магния и гидроксида натрия. Степень извлечения марганца составила, %: 99 – КФГМ-7; 83 – гранулированный  $Al_2O_3$ ; 67 – *Greensand*.

Таблица 7.15. Очистки дренажной воды на минеральных сорбентах в статике

Вода	Содержание примесей*, мг/дм <sup>3</sup>			
	Mn	Fe	Pb	Zn
	Норматив			
	0,100	0,30	0,006	0,010
Исходная дренажная	0,430	1,00	0,020	0,075
После очистки на оксиде алюминия	0,071	н/о		0,017
После очистки на сорбенте <i>Greensand</i>	0,140	н/о		
После очистки на сорбенте КФГМ-7	0,013			

\* н/о – здесь и далее по тексту – не обнаружено

Опробованы различные способы реагентной очистки дренажной воды с последующей фильтрацией (табл. 7.16):

– озонирование (продувка сжатым воздухом с примесью озона; расход озона – 150 мг/дм<sup>3</sup>; продолжительность операции – 15 мин);

– обработка сульфидом натрия (добавление реагента в виде свежеприготовленного 5 % раствора; расход – 14 мг/дм<sup>3</sup> по сухому реагенту; перемешивание в течение 15 мин);

– обработка перманганатом калия (добавление реагента в виде 1 % раствора; расходы – от 1 до 4 мг/дм<sup>3</sup> по сухому реагенту; перемешивание в течение 15 мин.).

Таблица 7.16. Реагентная очистка дренажной воды

Вода	Содержание примесей, мг/дм <sup>3</sup>							
	Mn		Fe		Pb		Zn	
	Норматив							
	0,100		0,30		0,006		0,010	
Исходная дренажная	1,120		1,32		0,024		0,130	
После обработки O <sub>3</sub>	1,270		0,24		0,030		0,007	
После обработки Na <sub>2</sub> S	1,130		0,23		0,006		0,093	
После обработки KMnO <sub>4</sub> (1 мг/дм <sup>3</sup> )	0,320		0,20		н/о		0,028	
После обработки KMnO <sub>4</sub> (2 мг/дм <sup>3</sup> )	0,310		0,17				0,083	
После обработки KMnO <sub>4</sub> (4 мг/дм <sup>3</sup> )	0,470		0,28				0,057	

Эффективная очистка получена при использовании KMnO<sub>4</sub>: содержание марганца при  $\tau = 15$  мин снижается до 28 % от исходного уровня, а цинка – до 22 %, что по-прежнему было выше требований НДС.

Определен оптимальный расход перманганата калия для количественного окисления/восстановления железа/марганца и перевода их в осадок в дренажной воде. Для этого диапазон доз реагента был расширен: от 0,5 до 8,0 мг/дм<sup>3</sup> (по сухому перманганату калия), – а продолжительность контакта при перемешивании была увеличена до  $\tau = 30$  мин (табл. 7.17).

Таблица 7.17. Очистка дренажной воды с перманганатом калия

Расход KMnO <sub>4</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Содержание примесей, мг/дм <sup>3</sup>									
	Mn		Fe		Pb		Zn		взвешенные вещества	
	№1	№2	№1	№2	№1	№2	№1	№2	№1	№2
	Норматив									
	0,100		0,30		0,006		0,010		–	
Исходная дренажная вода										
–	1,120	1,100	1,32	2,40	0,024	0,074	0,130	0,200	н/о	–
Вода после обработки KMnO <sub>4</sub>										
0,5	0,640	–	0,15	–	н/о	–	0,068	–	6,8	–
1,0	0,400	0,550	0,12	0,20		0,005	0,038	0,083	9,8	
1,5	–	0,160	–	н/о	н/о	–	0,044	–		
2,0	0,050	0,033	0,01			0,008	0,010	18,6		
2,5	–	0,029	–			–	0,009	–		
3,0	–	0,220	–	0,15	–	0,005	–	0,037	–	
4,0	0,370	–	0,14	–	н/о	–	0,023	–	15,2	
8,0	0,650	–	0,05	–		–	0,014	–	21,8	

Полученные результаты свидетельствуют о том, что добавление перманганата калия с расходом около 2–2,5 мг/дм<sup>3</sup> обеспечивает достижение нормативных и наилучших показателей очистки дренажной воды. Количество примесей в дренажной воде уменьшилось, %: 97 Mn; 95 Zn; ~0 Pb, Fe.

Выявлено увеличение концентрации марганца в растворе при дозировке KMnO<sub>4</sub> меньше 2 мг/дм<sup>3</sup> или больше 3 мг/дм<sup>3</sup>. Причина, в первом случае, в остаточном количестве исходной формы примеси из-за недостатка реагента; во втором случае, в излишке окислителя, использованного для выполнения технологической операции.

Осуществлено кондиционирование очищаемой воды в динамическом режиме с использованием двух установок: на первой предусматривался механический фильтр с кварцевым песком дисперсностью 0,8–1,2 мм, после чего сорбция на КФГМ-7; на второй – при наличии тех же стадий проводилась предварительная обработка исходного раствора окислителем (KMnO<sub>4</sub>) с дозировкой 2,5 мг/дм<sup>3</sup> (без влаги) в течение 0,5 час. В лабораторные установки было загружено по 70 см<sup>3</sup> реагента КФГМ-7 и кварцевого песка; объемная скорость подачи очищаемой воды на обработку из напорных емкостей составила ~2,5 условных объема в час (табл. 7.18).

Таблица 7.18. Очистки воды без перманганата калия

Объем воды, у.о.	Содержание примесей, мг/дм <sup>3</sup>				pH
	Mn	Fe	Pb	Zn	
	Норматив				6,5-8,5
	0,1	0,3	0,006	0,01	
Исходная дренажная вода					
0-140	0,83-1,45	1,6-4,11	0,051-0,26	0,15-0,37	7,5-7,9
Очищенная дренажная вода (без KMnO <sub>4</sub> )					
20	0,060	0,170	0,009	0,009	-
40	0,046	0,047	0,002	н/о	8,9
60	0,079	0,280	0,022	0,006	8,6
80	0,110	0,250	0,019	0,012	
100	0,120	0,200	0,015	0,016	
120	0,120	0,570	0,016	н/о	
140	0,120	0,570	0,019	0,026	8,5

Очистка дренажной воды без предварительной обработки перманганатом калия происходит не в полной мере и не отличается стабильностью показателей

при изменении ее состава. Выявлено количество условных объемов (у.о.) пропущенной исходной воды, после которого происходит превышение установленных норм по примесям: 80 цинк, марганец; 120 железо; < 10 свинец. В последующих у.о. концентрация свинца не соответствует предъявляемым требованиям. Очистка дренажной воды с  $KMnO_4$  показала лучшие результаты: содержание всех примесей не превышало НДС (табл. 7.19).

Таблица 7.19. Результаты очистки дренажной воды в динамике с  $KMnO_4$

Объем воды, у.о.	Содержание примесей, мг/дм <sup>3</sup>				pH
	Mn	Fe	Pb	Zn	
	Норматив				
	0,1	0,3	0,006	0,01	6,5-8,5
Исходная дренажная вода					
0-140	0,83-0,93	1,6-4,11	0,051-0,37	0,15-0,26	7,8-7,9
Очищенная дренажная вода (с $KMnO_4$ )					
20	0,002	0,001	н/о	н/о	8,7
40	0,017	0,002			
80	0,003	0,004			
120	0,004	н/о			
140	0,003	0,001			0,001

При очистке дренажной воды в динамических условиях осуществлен мониторинг за поведением загрузок кварцевого песка в процессе фильтрации. Установлено, что добавление  $KMnO_4$  перед механической очисткой воды снижает содержания примесей до НДС и уменьшает нагрузку на фильтр (табл. 7.20).

Таблица 7.20. Вода до и после очистки в механических фильтрах

Вода	Объем воды, у.о.	Содержание примесей, мг/дм <sup>3</sup>			
		Mn	Fe	Pb	Zn
		Норматив			
		0,1	0,3	0,006	0,01
Без предварительной обработки $KMnO_4$					
До фильтра	60	0,830	1,900	0,051	0,260
После фильтра		0,750	1,000	0,029	0,110
До фильтра	80	0,890	1,600	0,058	0,150
После фильтра		0,640	0,820	0,030	0,780
С предварительной обработкой $KMnO_4$					
До фильтра	60	0,830	1,900	0,051	0,260
После фильтра		0,015	0,008	0,001	0,010
До фильтра	110	0,890	1,600	0,058	0,150
После фильтра		0,038	0,003	н/о	0,005

Таким образом, удалось подобрать принципиальную технологию для очистки дренажной воды, образующейся на территории действующего

металлургического предприятия, включающую обработку исходной воды раствором перманганата калия, механическую фильтрацию через кварцевый песок и сорбционную очистку на сорбенте КФГМ-7. Указанную схему можно дополнить другими специализированными стадиями по мере необходимости.

Механизм очистки дренажной воды сводится к следующему: при использовании перманганата калия происходит окисление марганца (II) до марганца (IV) и железа (II) до железа (III) с образованием нерастворимых соединений, задерживаемых на кварцевом песке; гидролиз железа (III) способствует коагуляционной очистке воды от цинка и свинца за счет формирования железосодержащих мицелл, склонных к реакциям включения и образованию ферритных комплексов; оставшиеся водорастворимые формы примесей удаляются на КФГМ-7 за счет реакций ионного обмена с содержащимся в структуре сорбента гидроксидом магния.

### **7.2.2. Укрупненные испытания по очистке от меди и цинка**

Сорбент КФГМ-7 показал относительно невысокую степень извлечения, низкую емкость и селективность по меди и цинку, что определило поиск альтернативного синтетического сорбента. Испытания по очистке стоков «Сафьяновская медь» проводили в статических условиях при Ж:Т = 500,  $\tau = 7$  сут, рН 6,7; элюент – раствор  $150 \text{ г/дм}^3 \text{ HNO}_3$  при Ж:Т = 40 (табл.7.21).

Исследованные иониты, кроме сильнокислотных КУ-23 и Amberlite IR-120, сорбируют медь до следовых количеств; для цинка наибольшая степень извлечения (76–88 %) выявлена для Tulsion CH-90, Lewatit TP207, Purolite S984. При регенерации смол металлы–примеси десорбируются практически полностью.

Таблица 7.21. Показатели сорбции/десорбции меди и цинка на ионитах

Ионит (форма)	Сорбция			Десорбция	
	pH	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>		Степень, %	
		Cu	Zn	Cu	Zn
КУ-23 (Na <sup>+</sup> )	6,1	0,014	15,9	> 99,0	> 99,0
Amberlite IR-120 (Na <sup>+</sup> )	6,5				
ВП-1П (OH <sup>-</sup> )	6,4	14,45			
Tulsion СХО-12MP (H <sup>+</sup> )	3,7	15,20			
АНКБ-35 (H <sup>+</sup> )	6,5	6,0			
Purolite S984 (OH <sup>-</sup> )	7,7	3,98			
Purolite S930 Plus (Na <sup>+</sup> )	7,3	5,76			
Lewatit TP207 (H <sup>+</sup> )	3,1	5,14			
Lewatit TP207(Na <sup>+</sup> )	4,2	3,32			
Tulsion СН-90 (Na <sup>+</sup> )	5,5	1,97			
КФГМ-7 <sub>актив</sub>	6,6	11,14	–	–	
КФГМ-7 <sub>неактив</sub>	6,9	10,06	–	–	

Дополнительные характеристики процесса сорбции цинка и кальция: СОВ, коэффициенты распределения ( $K_{P(Me)}$ ) и разделения ( $K_{D(Zn/Ca)}$ ), степени извлечения ( $\epsilon_{Me}$ ), представлены в табл. 7.22. Наибольшей селективностью к цинку обладает Purolite S984 ( $K_{D(Zn/Ca)} = 131,1$ ). Однако, значение СОВ для него (7,43 мг/см<sup>3</sup>) несколько ниже, чем у иминодиуксусных Tulsion СН–90 (8,94 мг/см<sup>3</sup>,  $K_{D(Zn/Ca)} = 86,26$ ), Lewatit TP207 (Na<sup>+</sup>) (8,40 мг/см<sup>3</sup>,  $K_{D(Zn/Ca)} = 99,39$ ), Purolite S930 (7,59 мг/см<sup>3</sup>,  $K_{D(Zn/Ca)} = 13,64$ ), которые также обладают высокой селективностью к ионам цинка.

Таблица 7.22. Сорбционные характеристики синтетических смол

Ионит	СОВ, г/дм <sup>3</sup>				СОВ <sub>Σ</sub> , г/дм <sup>3</sup>	$K_{P(Zn)}$	$K_{P(Ca)}$	$K_{D(Zn/Ca)}$	$\epsilon_{Zn}$ , %
	Cu	Zn	Ca	Mg					
КУ-23 (Na <sup>+</sup> )	0,018	1,68	32,8	1,8	36,30	90,8	91,3	0,99	–
IR-120 (Na <sup>+</sup> )		1,72	41,6	2,56	45,90	95,0	113,8	0,83	–
ВП-1П (OH <sup>-</sup> )	0,025	1,88	2,64	0,3	4,84	129,8	7,6	16,98	10,3
СХО-12MP		1,79	7,6	0,6	10,01	117,6	21,5	5,47	5,7
S–984 (OH <sup>-</sup> )		7,43	5,2	0,296	12,95	1867,5	14,2	131,1	75,3
АНКБ-35		6,54	23,2	0,78	30,55	1090	64,8	16,8	62,7
S–930 (Na <sup>+</sup> )		7,59	25,2	1,2	34,01	1317,3	96,6	13,64	64,3
TP–207 (H <sup>+</sup> )		7,34	10,4	0,72	18,49	1428,5	22,2	64,49	68,1
TP–207(Na <sup>+</sup> )		8,40	15,6	1,04	25,06	2529,4	25,4	99,39	79,4
СН-90 (Na <sup>+</sup> )		8,94	20,4	1,08	30,44	4535,5	52,6	86,26	87,8
КФГМ-7 <sub>актив</sub>		1,24	–	–	1,27	111,5	–	–	30,9
КФГМ-7 <sub>неакт</sub>		1,51	–	–	1,58	150,3	–	–	37,6

Общая емкость универсальных катионитов КУ–23 (36,3 мг/см<sup>3</sup>), Amberlite IRA–120 (45,9 мг/см<sup>3</sup>) оказалась выше, чем у остальных исследованных образцов,

однако на 90 % она заполнена катионами кальция. Сорбент КФГМ–7 не поглощал катионы жесткости, что вероятно объясняется формой активных ионных групп материала –  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Активация сорбента не оказала влияния на извлечение цинка, наоборот, СОВ не активированного материала выше, чем активированного: 1,51 и 1,24 мг/см<sup>3</sup>.

Процесс сорбции на модифицированных природных алюмосиликатах может происходить по нескольким основным механизмам, таких как хемосорбция, ионный обмен, адсорбция, которые можно результативно задействовать в динамическом режиме, вследствие отложения на поверхности гранул реагента слоев из карбонатных и гидроксидных осадков, способных к процессам сорбции и коагуляции при постоянном удалении активных ионов  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Селективность ионитов к Zn снижается в ряду: СН-90 > TP 207( $Na^+$ ) > S930 ~ S984 ~ TP207( $H^+$ ) > АНКБ-35 >> КУ–23 ~ IR–120 ~ ВП–1П ~ СХО–12МР ~ КФГМ–7.

По результатам сорбции в динамическом режиме металлов-примесей на АНКБ-35, Lewatit TP207, Purolite S930 установлено насыщение смол только по цинку: для ионита S930 на цинк приходится 88 %, а для TP207 – 92 % емкости по цветным металлам. Степень десорбции для смол после пропускания 4 удельных объемов 150 г/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  составила 99,9 %.

Полная динамическая обменная емкость по цинку с учетом показателей элюирования для ионитов составила: ПДОЕ, г/дм<sup>3</sup>: 35,8 S930; 45,6 TP207. Средние арифметические значения, рассчитанные для исходных растворов и элюатов, равняются: ПДОЕ<sub>Zn</sub>, г/дм<sup>3</sup>: 37,7 Purolite S930; 46,4 Lewatit TP207.

Сорбированные на S930 ионы металлов концентрируются при элюировании ионита в двух удельных объемах раствора кислоты, в случае TP207 – в одном удельном объеме. В результате, при регенерации Lewatit TP207 получены более концентрированные элюаты по цинку (35,7 г/дм<sup>3</sup>), чем в случае смолы Purolite S930 (22,7 г/дм<sup>3</sup>).

В случае десорбции серной кислотой нельзя судить о поведении ионов  $Ca^{2+}$ , вследствие образования гипса в элюате. Магний поглощается ионитами незначительно и занимает в фазе смолы, % от емкости по цинку: 0,4 Purolite S930;

1,5 Lewatit TP207. В ходе проведенных исследований установлено:

– селективность ионообменных материалов по отношению к  $Zn^{2+}$  снижается в ряду: Tulsion CH-90 > Lewatit TP207 ( $Na^+$ ) > Purolite S930 ~ Purolite S984 ~ Lewatit TP207 ( $H^+$ ) > АНКБ-35 >> КУ-23 ~ Amberlite IR-120 ~ ВП-1П ~ СХО-12МР ~ КФГМ-7, что позволило рекомендовать иминодиуксусные амфолиты для глубокой очистки растворов от меди и цинка;

– процесс очистки сточных вод на иминодиуксусных смолах лимитируется сорбцией цинка, поскольку нормативы ПДК ( $Zn < 0,01 \text{ мг/дм}^3$ ) достигнуты только для амфолита Lewatit TP-207 ( $Na^+$ ) со значением ДОЕ =  $18,3 \text{ г/дм}^3$  смолы;

– регенерация насыщенных иминодиуксусных смол раствором 15 %  $H_2SO_4$  позволила на 99,9 % десорбировать металлы;

– по совокупности показателей сорбции выявлены преимущества иминодиуксусной смолы Lewatit TP207, которая выбрана для проведения укрупненных испытаний.

Проведены укрупненные испытания по очистке стоков в условиях действующей станции нейтрализации филиала «Сафьяновская медь» на укрупненной сорбционной установке, включающей напорную ёмкость ( $V = 0,4 \text{ м}^3$ ) и две последовательно соединенные колонки ( $D = 0,07 \text{ м}$ ;  $V = 1,3 \text{ дм}^3$ ) с Lewatit TP207 ( $Na^+$ ). Суммарный объем ионита  $V_{см} = 1 \text{ дм}^3$  при высоте загрузки  $H = 0,26 \text{ м}$  ( $H/D = 3,7$ ). Подачу очищаемого раствора в колонки в направлении «снизу–вверх» проводили из напорной ёмкости за счет гидростатического давления с объемной скоростью 2,5–5,5 у.о./час ( $2,5\text{--}5,5 \text{ дм}^3/\text{час}$ ).

Очистку раствора осуществляли по двухступенчатой схеме: вначале – избирательное извлечение меди; затем – селективное удаление цинка. Процесс очистки 4000 у.о. ( $\sim 4 \text{ м}^3$ ) контролировали по концентрации элементов-примесей в очищенном и исходном растворах, а также по значениям рН – через каждые 200 у.о. или 1 раз за 3 дня.

Полученные данные в ходе проведенных исследований, включая информацию по сорбируемости, приведены в табл. 7.23.

Таблица 7.23. Результаты сорбционной очистки стоков «Сафьяновская медь»

Стоки	Удельный объем	рН	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>			
			Cu	Zn	Ca	Mg
Исходные	–	6,4-8,7	1·10 <sup>-4</sup> –0,3	1,1–19,7	232–391	42–179
Конечные	до 1390	5,8-6,8	1·10 <sup>-4</sup>	0,01	356–470	58–82
	1390-4000	6,5-7,0	1·10 <sup>-4</sup>	0,06–1,8	294–385	62–165

Продолжительность фильтроцикла до «проскока» цинка ( $Zn = 0,01$  мг/дм<sup>3</sup>) составила ~1390 удельных объемов (1,4 м<sup>3</sup>), ДОЕ = 14,6 г/дм<sup>3</sup> смолы. В процессе сорбции произошло уменьшение объема смолы до  $V_{см} = 0,43$  дм<sup>3</sup> в каждой колонке ( $\Delta H = 1,5$  см) за счет перехода Lewatit TP207 из Na<sup>+</sup>– в Zn<sup>2+</sup>– и Ca<sup>2+</sup>–форму.

На втором этапе через установку с Lewatit TP–207 (H<sup>+</sup>) было пропущено 4035 удельных объемов исходного раствора ( $V_{раст} = 3$  м<sup>3</sup>). Продолжительность фильтроцикла составила 3200 удельных объемов; его увеличение связано с уменьшением содержания цинка в исходной воде (табл. 7.24); величина ДОЕ = 13,9 г/дм<sup>3</sup> ионита.

Таблица 7.24. Результаты второго этапа испытаний по сорбционной очистке

Стоки	Удельный объем	рН	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>			
			Cu	Zn	Ca	Mg
Исходные	–	6,6-8,1	1·10 <sup>-4</sup> –0,14	1,4–4,8	263–497	59–93
Конечные	до 3200	2,7-5,9	1·10 <sup>-4</sup>	0,01	356–470	58–82
	3200-4035	6,5-7,1	1·10 <sup>-4</sup>	0,04	370–392	84–90

После фиксации в сорбционном фильтрате концентрации цинка 0,06 мг/дм<sup>3</sup>, смолу с первой ступени очистки выводят на десорбцию, а ионит со второй ступени очистки переключают на первую. На второй стадии очистки используют свежую порцию смолы в H–форме объемом ~0,4 дм<sup>3</sup>.

Объем ионита, отобранного с первой ступени, увеличился с 0,38 до 0,42 дм<sup>3</sup>, т.е. при переходе ионита из H<sup>+</sup>–формы в Zn<sup>2+</sup>– и Ca<sup>2+</sup>–форму, изменение объема  $\Delta V = 10,5$  %.

На третьем этапе установлено дальнейшее снижение концентрации цинка в исходной воде, связанное с прекращением поступления воды в III прудок–отстойник (табл.7.25), поэтому «проскок» по цинку достигнут после пропускания 5570 удельных объемов; ДОЕ = 14,6 г/дм<sup>3</sup> смолы. Установлено, что в условиях повышенного содержания ионов жесткости по сравнению с Cu<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>, при

Таблица 7.25. Результаты третьего этапа испытаний по сорбционной очистке

Стоки	Удельный объем	рН	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>			
			Cu	Zn	Ca	Mg
Исходные	–	6,6-8,1	1·10 <sup>-4</sup> –0,14	0,8–4,7	347–410	71–95
Конечные	1	2,6	0,09	0,65	274	69
	До 5090	3,8-7,9	1·10 <sup>-4</sup>	0,007	383–451	74–89
	5570	7,4	1·10 <sup>-3</sup>	0,04	–	–

пропускании первых 20–30 удельных объемов раствора интенсивно поглощаются Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>: для первого удельного объема наблюдалось снижение концентрации, мг/дм<sup>3</sup>: 397,6–274,2 Ca<sup>2+</sup>; 86,6–69,2 Mg<sup>2+</sup>, которое превышало требования ПДК<sub>рыб-хоз</sub> в 90 и 65 раз. При сорбции происходит вытеснение Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> из Lewatit TP207 тяжелыми металлами: их содержание снижалось до ПДК<sub>рыб-хоз</sub>, что необходимо учитывать при разработке технологии.

Определение оптимальной скорости фильтрации. Зависимость показателей сорбционной очистки от скорости пропускания исходного раствора изучали на установке, загруженной Lewatit TP207 ( $V_{см} = 5$  дм<sup>3</sup>) в Н<sup>+</sup>-форме. Подачу исходного раствора осуществляли с удельными скоростями,  $V_{раст}/V_{см} = 5–25$  час<sup>-1</sup> (рис. 7.1).

Установлено, что в процессе сорбции уменьшается значение рН фильтрата с 6,5–7,4 до 2,4–3,8, что связано с переходом в водную фазу ионов Н<sup>+</sup> из фазы смолы при обмене противоионов. Концентрация меди с исходной 0,004–0,067 мг/дм<sup>3</sup> уменьшалась до конечной  $Cu \leq 0,001$  мг/дм<sup>3</sup> при исследованных скоростях пропускания растворов.

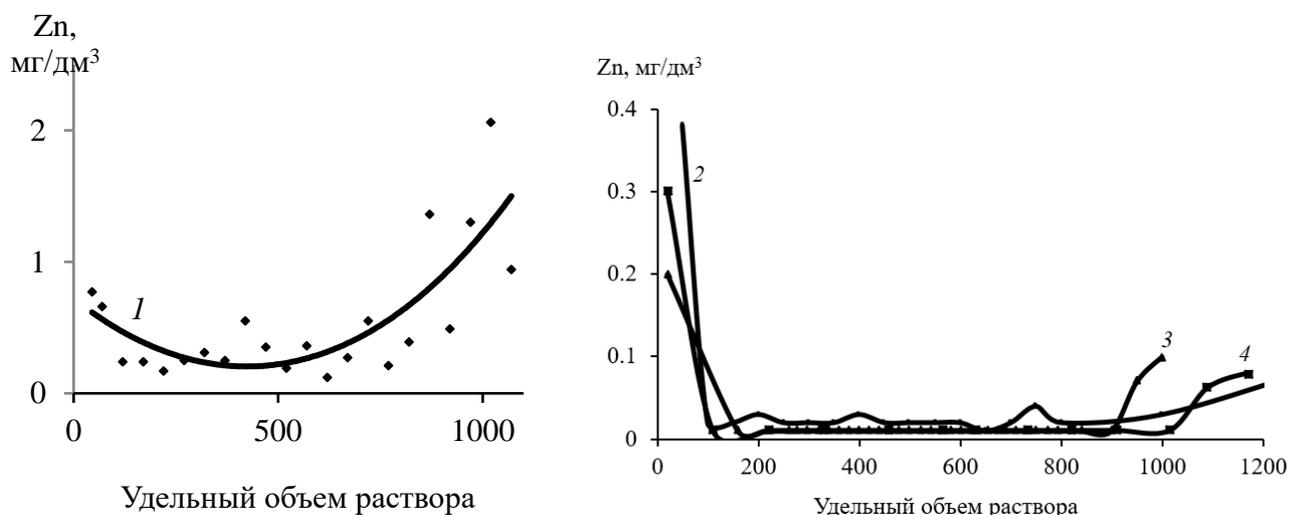


Рис. 7.1. Выходные кривые сорбции цинка при скорости фильтрования  $V_{раст}/V_{см}$ , час<sup>-1</sup>: 25 (1); 10 (2); 7 (3); 5 (4)

При сорбции тяжелых металлов из Cu–Zn растворов на Lewatit TP207 процесс очистки лимитирует цинк, извлечение которого при скоростях фильтрации  $V_{\text{раст}}/V_{\text{см}} \leq 25 \text{ час}^{-1}$ , составило не менее 90,0–99,9 %.

При удельной объемной скорости  $V_{\text{раст}}/V_{\text{см}} = 25 \text{ час}^{-1}$  изменение концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  в пропущенном растворе обусловлено нестационарным гидродинамическим режимом, неодинаковой продолжительностью установления равновесия в жидкой и твердой фазах при определенной степени заполнения смолы и наличия в ней разных катионов.

При  $V_{\text{раст}}/V_{\text{см}} = 10 \text{ час}^{-1}$  изменилась концентрация  $\text{Zn}^{2+}$  в рафинате с 0,12–2,06 до 0,02–0,08 мг/дм<sup>3</sup> и стабилизировались показатели сорбции. Однако, во всех порциях фильтрата содержание цинка превышало ПДК<sub>рыб-хоз</sub>.

При  $V_{\text{раст}}/V_{\text{см}} = 5\text{--}7 \text{ час}^{-1}$  достигнуто нормативное содержания  $\text{Zn}^{2+}$  в очищенной воде. После «проскока» цинка в фильтрат ( $\text{Zn}^{2+} > 0,01 \text{ г/дм}^3$ ) рассчитали ДОЕ = 14,6 г/дм<sup>3</sup>. Оптимальной скоростью подачи исходного раствора на сорбцию примесей Lewatit TP207 является  $V_{\text{раст}}/V_{\text{см}} = 7 \text{ час}^{-1}$ .

Регенерация и отмывка ионита. Регенерации были подвергнуты иониты в  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$ -форме. Отработку режима регенерации производили растворами 150 г/дм<sup>3</sup> серной, соляной и азотной кислот в динамическом режиме, подавая элюент в направлении снизу вверх со скоростью 1 час<sup>-1</sup> и контролируя химический состав получаемого элюата через каждые 15 мин (рис. 7.2).



Рис. 7.2. Выходные кривые десорбции ионита  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Zn (1); Cu (2)

Регенерация ионита серной кислотой. Проводили на 240 см<sup>3</sup> ионита с первой ступени сорбции (из первой колонки) после его насыщения катионами цинка на

втором (II) этапе исследований (табл. 7.24). Полученные результаты показали высокую эффективность использования раствора  $H_2SO_4$ , как элюента.

В межзерновом пространстве смолы и элюатах выпадал белый осадок состава, %: 0,02 Cu; 0,013 Fe; 0,013 Zn; 19,9 Ca; 56,2  $SO_4^{2-}$ , который близок по содержанию кальция и сульфат-ионов к гипсу  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , %: 23 Ca; 55,8  $SO_4^{2-}$ .

При десорбции получены три фракции элюата по 0,8 удельных объемов каждая: первая и третья – «бедные» по содержанию  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ ; вторая – товарная с концентрацией  $Zn^{2+} = 21,1$  г/дм<sup>3</sup> (табл. 7.26).

Табл. 7.26. Состав получаемых фракций серноокислотного элюата

Удельные объемы	Концентрация, г/дм <sup>3</sup>			
	Cu	Zn	Fe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0,80	0,001	0,019	0,0015	3,13
0,80	0,72	21,1	0,017	63,8
0,80	0,22	1,75	0,01	132,8

Степень десорбции металлов–примесей после пропускания 2 удельных объемов элюента составила 99,4 %. Низкая концентрации металлов-примесей в фазе смолы и, как следствие, в элюате, г/дм<sup>3</sup>: 0,027 Fe<sup>3+</sup>; 0,97 Cu<sup>2+</sup>, объясняется невысокой концентрацией ионов меди(II) и железа(III) в очищаемом растворе.

*Регенерация ионита соляной и азотной кислотами.* Процесс проводили на ионите после первого (I) этапа испытаний (Na<sup>+</sup>–форма). Для представительности опытов по регенерации ионита отобрано по 215 см<sup>3</sup> смолы с каждой ступени сорбции или 50 % от его объема (рис. 7.3). Полученные данные подтвердили целесообразность ступенчатой очистки для селективного поглощения  $Cu^{2+}$ : на первой ступени медь занимает 8,1 % емкости Lewatit TP207, а на второй – 3,2 %. Установлено, что несмотря на меньшую селективность сорбента к ионам жесткости, в сравнении с ионами цветных металлов, их поглощение, в особенности ионов кальция, значительно: на первой ступени очистки они занимают 29 % (11,08 г/дм<sup>3</sup>) от общей емкости, на второй – 47 % (14,7 г/дм<sup>3</sup>).

При регенерации ионита HCl получены элюаты с меньшим содержанием цинка, чем при использовании в качестве десорбата  $H_2SO_4$ :  $Zn^{2+} = 12,6$  г/дм<sup>3</sup>.

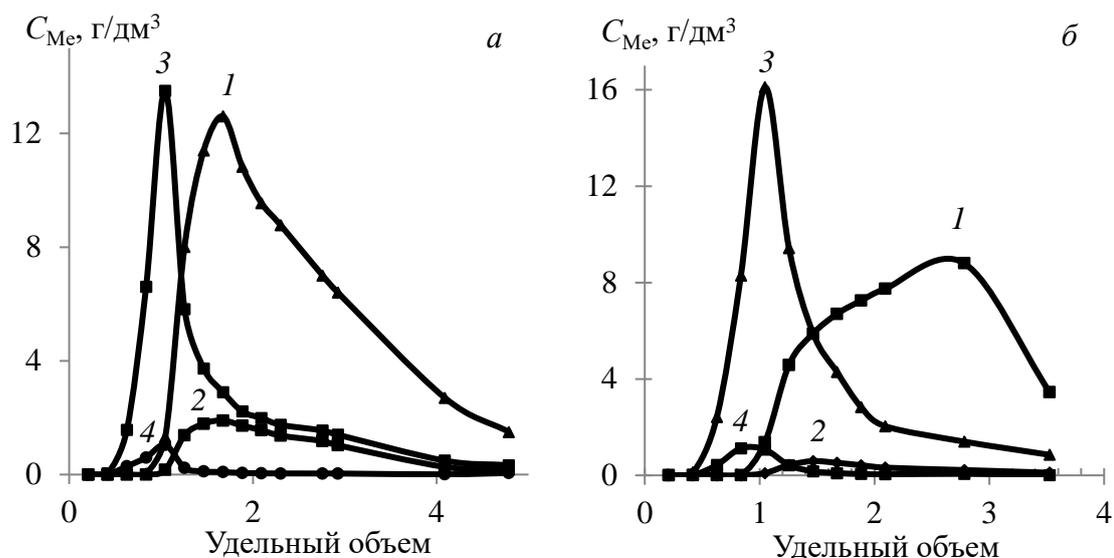


Рис. 7.3. Выходные кривые десорбции ионита: I ступень (а) II ступень (б), раствором HCl элементов: Zn (1); Cu (2); Ca (3); Mg (4)

Основная часть цинка концентрируется в 1,6 удельном объеме элюата.

По результатам десорбции установлено, что наиболее приемлемым элюентом является раствор 150 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, обеспечивающий высокую (99,4 %) степень десорбции, которую целесообразно проводить поэтапно со скоростью 1 час<sup>-1</sup> и последующим распределением полученных фракций с удельным объемом 0,8:

- первую порцию, «бедную» по содержанию цветных металлов, направлять на станцию нейтрализации;
- вторую порцию состава, г/дм<sup>3</sup>: 21,1 Zn, 0,72 Cu, 0,017 Fe, ≤ 0,6 Ca, ≤ 1,12 Mg, 63,8 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, перерабатывать для утилизации цинка посредством осаждения;
- последнюю порцию элюата (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ≤ 150 г/дм<sup>3</sup>) использовать для приготовления регенерационных растворов.

Предлагаемые схемы: технологическая и цепи аппаратов. При разработке технологической схемы (рис. 7.4) для Сафьяновского месторождения приняты следующие исходные данные: производительность – 55,5 м<sup>3</sup>/час; режим работы – непрерывный, 365 суток в год.

Очистку от механических примесей производят на фильтре, заполненным кварцевым песком. Воду из прудка–накопителя насосом подают на механический фильтр в направлении сверху вниз. Продолжительность фильтроцикла на

механическом фильтре определяется перепадом давления на его входе и выходе, а также увеличением содержания взвешенных веществ в воде после фильтрации.

Очистку от цинка и меди сорбцией проводят с помощью двух сорбционных фильтров, работающих друг за другом. Загрузка каждого фильтра: 2,85 т или ~4 м<sup>3</sup> смолы Lewatit TP207. Воду после механического фильтра направляют на сорбционный фильтр первой (I) ступени, где производят очистку от меди, а затем на сорбционный фильтр второй (II) ступени – для очистки от цинка. Качество воды после очистки контролируют по рН и содержанию меди и цинка в воде после сорбционного фильтра II ступени. При повышении в ней содержания цинка более 0,01 мг/дм<sup>3</sup> сорбционный фильтр I ступени отключают и выводят на регенерацию.

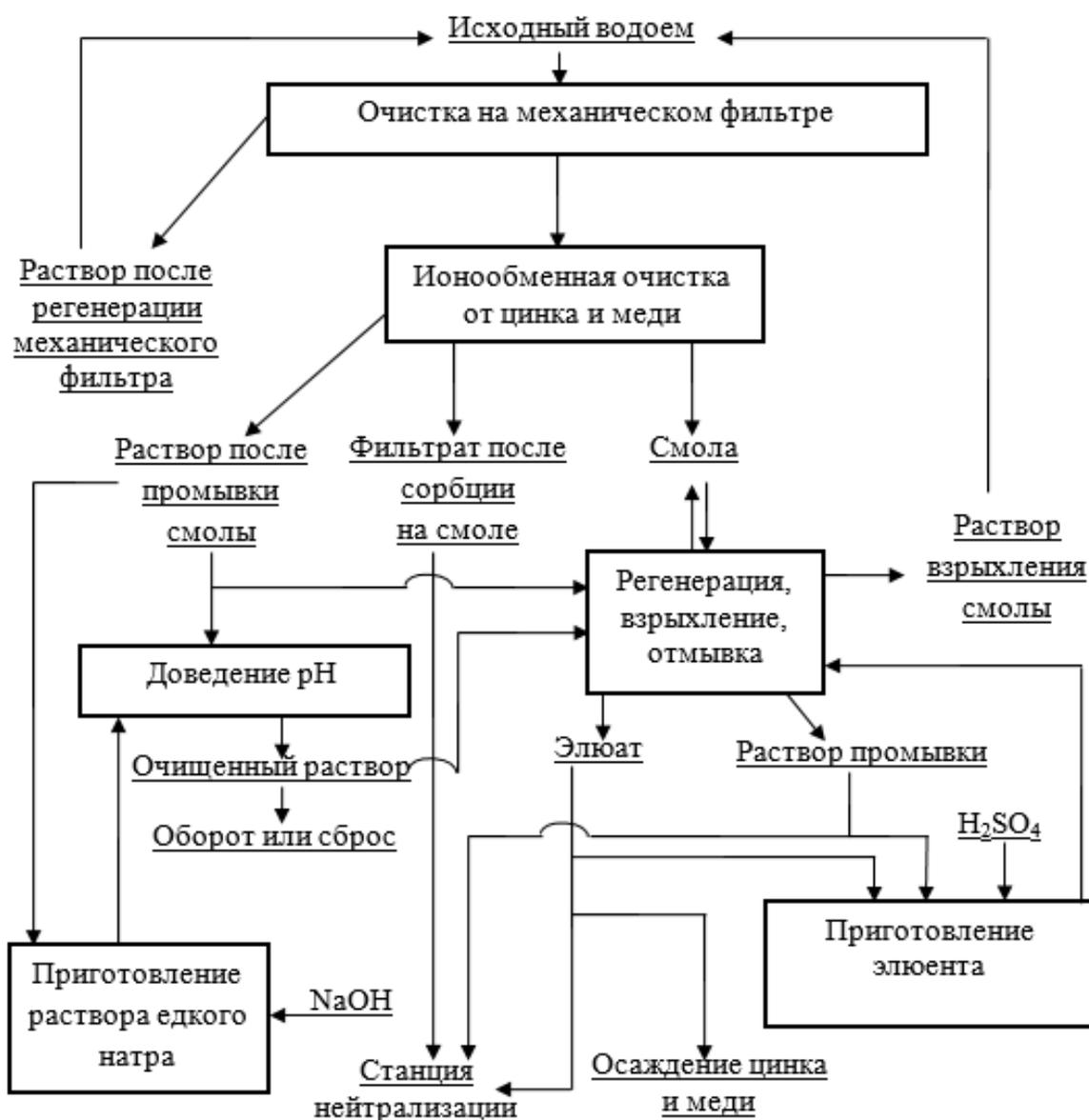


Рис. 7.4. Схема очистки от цинка и меди дренажных вод медного месторождения

Согласно схемы, раствор после прохождения механического фильтра поступает на сорбцию в фильтр II ступени, выполняющего функции фильтра I ступени с подключением дополнительного фильтра на II ступень.

Корректировку pH очищенной воды проводят раствором NaOH на выходе сорбционных фильтров до нейтральных значений pH 6,5–8,5.

Взрыхление, регенерация и отмывка ионита технологически связаны, поскольку операцию регенерации предваряет взрыхление ионита водой после сорбционного фильтра; продолжительность взрыхления  $\tau = 0,2$  час; воду после взрыхления сорбента направляют в прудок–накопитель. Регенерацию ионита ( $\tau = 2,4$  час) проводят раствором элюента ( $150 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ). Затем ионит отмывают от кислоты водой  $\sim 5 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{час})$ .

Материальный баланс процесса доочистки карьерных и подотвальных вод «Сафьяновская медь» от меди и цинка составлен при условии, что потери используемых реагентов и извлекаемых металлов–примесей не превысили 0,1 % от общего количества, и поэтому ими можно пренебречь (табл.7.27).

Таблица 7.27. Материальный баланс осаждения примесей содой и едким натром

Статья баланса	Объем, м <sup>3</sup> Масса, кг	Количество, кг				
		Cu	Zn	Fe	Ca	Mg
<b>Поступило:</b>	Осаждение примесей 20 % раствором соды					
Элюат	1	0,7	22,4	0,01	0,9	0,2
Сода	0,54					
Итого:		0,7	22,4	0,01	0,9	0,2
<b>Получено:</b>						
Осадок	69,75	0,69	22,2	0,01	0,9	0,2
Фильтрат	1,25	<0,001	<0,01	<0,002	<0,01	0,01
Итого:	-	0,7	22,4	0,01	0,9	0,2
Невязка, %		1,43	0,89			
<b>Поступило:</b>	Осаждение примесей 20 % раствором едкого натра					
Элюат	1	0,7	22,4	0,01	0,9	0,2
Натр едкий	0,4					
Итого:		0,7	22,4	0,01	0,9	0,2
<b>Получено:</b>						
Осадок	65,98	0,7	22,4	0,01	0,88	0,21
Фильтрат	1,05	<0,001	0,2	<0,002	<0,01	0,01
Итого:		0,7	22,6	0,01	0,85	0,21
Невязка, %			0,89		2,22	5,00

Таблица 7.28. Материальный баланс технологий очистки сточных вод «Сафьяновская медь»

Статья баланса	Масса, т Объем, м³	Количество, кг		Распределение, %		
		Cu	Zn	H <sup>+</sup>	Cu	Zn
<b>Сорбция на амфолите Lewatit Monoplus TP-207</b>						
<b>Поступило:</b>						
Исходная вода (рН 7)	486500	4,383	3016,3	0,05	100	100
Амфолит Lewatit Monoplus TP-207 (H <sup>+</sup> -форма)	2,9x26			153,77		99,97
<b>Итого:</b>		4,383	3016,3	153,82	100	100
<b>Получено:</b>						
Очищенная кислая вода	486500	0,487	4,8	92,31	11,11	0,16
Насыщенный амфолит Lewatit Monoplus TP-207	2,9x26	3,896	3011,5	61,57	88,89	99,84
<b>Итого:</b>				153,82	100	100
<b>Взрыхление амфолита Lewatit Monoplus TP-207</b>						
<b>Поступило:</b>						
Очищенная вода	175,5			0,05		0,08
Насыщенный амфолит Lewatit Monoplus TP-207	2,9x26	3,896	3011,5	61,57	100	99,92
<b>Итого:</b>		3,896	3011,5	61,62	100	100
<b>Получено:</b>						
Вода после взрыхления	175,5			0,05		0,08
Насыщенный амфолит Lewatit Monoplus TP-207	2,9x26	3,896	3011,5	61,57	100	99,92
<b>Итого:</b>		3,896	3011,5	61,62	100	100
<b>Регенерация амфолита Lewatit Monoplus TP-207</b>						
<b>Поступило:</b>						
Очищенная вода (рН 7)	227,6					
Серная кислота ( $\rho = 1,72 \text{ г/см}^3$ )	19,8			739,3		92,3
Насыщенный амфолит Lewatit Monoplus TP-207	2,9x26	3,896	3011,5	61,57	100	7,7
<b>Итого:</b>		3,896	3011,5	800,9	100	100

Таблица 7.28 (окончание)

Статья баланса	Масса, т Объем, м³	Количество, кг			Распределение, %		
		Cu	Zn	H <sup>+</sup>	Cu	Zn	H <sup>+</sup>
<b>Получено:</b>							
Регенерационный раствор	247,5	3,896	3011,5	335,35	100	100	41,9
Магочный раствор	35			311,78			38,9
Амфолит TP-207 регенерированный	2,9x26			153,77			19,2
Итого:		3,896	3011,5	800,9	100	100	100
<b>Отмывка амфолита Lewatit Monoplus TP-207</b>							
<b>Поступило:</b>							
Магочный раствор	35			311,78			66,9
Амфолит TP-207 регенерированный	2,9x26			153,77			33,1
Очищенная вода (pH 7)	3059						
Итого:				465,55			100
<b>Получено:</b>							
Промывная вода	247,5			311,78			66,9
Амфолит TP-207 кондиционированный				153,77			33,1
Итого:	247,5			465,55			100
<b>Корректировка значения pH очищенной кислой воды</b>							
<b>Поступило:</b>							
Очищенная кислая вода (pH 3,7)	486500	0,487	4,8	92,31	11,11	0,16	100
Натр едкий технический	1,07						
Итого:				92,31			100
<b>Получено:</b>							
Очищенная вода (pH 7)	477222			0,05			100
Итого:				0,05			100

Альтернативными осадителями известковому молоку металлов-примесей из элюата являются 20 % растворы соды ( $0,54 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ) и едкого натра ( $0,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ), использование которых позволило получить богатые продукты, %: 0,99–1,06 Cu; 31,8–33,9 Zn; 0,015 Fe; 1,29–1,33 Ca; 0,29–0,32 Mg. (табл. 7.28). Выход осадка  $\sim 0,07 \text{ т}/1 \text{ м}^3$ . Извлечение цветных металлов – 99,5 %.

Абсолютная масса промпродуктов зависит от объема дренажных вод.

Расход соды (9380 руб/т) в 1,35 раза превышает расход едкого натра (21110 руб/т), однако из-за цены предпочтительно использование карбоната натрия.

Образующиеся осадки совместно с кеками и огарками перерабатывают в производстве цинка. При комплексной переработке  $\sim 1000 \text{ м}^3$  элюатов дополнительно получают  $\sim 23 \text{ т}$  цинка и  $\sim 0,7 \text{ т}$  меди.

### 7.2.3. Определение экономической эффективности

Расчет выполнен с учетом доочистки годового объема образующихся шахтных вод по сезонам, тыс.  $\text{м}^3$ : 175 зимний; 325 летний.

Концентрация металлов-примесей (цинк, медь) в дренажной воде определяется временем года (табл. 7.29).

Таблица 7.29. Концентрация металлов-примесей в дренажной воде

Сезон года	Цинк $\text{мг}/\text{дм}^3$	Медь, $\text{мг}/\text{дм}^3$
ПДК <sub>рыб-хоз</sub>	0,01	0,001
Лето	9	0,5
Зима	0,5	0,003

Наибольшее несоответствие нормам ПДК по металлам-примесям в дренажных водах выявлено в весенне-осенний период, когда тают снега и идут затяжные дожди, увеличивая объем образующихся вод и степень их загрязнения.

Рассчитана масса металлов-примесей (т), которые без осуществления очистки загрязняют естественные водоемы: в весенне-осенний период: 2,9 цинк; 0,1 медь; в зимний период: 0,09 цинк; 0,0005 медь.

Суммарное количество металлов-примесей (т/год): 2,99 цинк; 0,10005 медь.

Для утилизации образующихся дренажных вод необходимо строительство и осмысленная эксплуатация очистных сооружений, включающих основные стадии  
Производительность очистных сооружений – 55,5 м<sup>3</sup>/час.

Капитальные затраты на строительство и приобретение бакового и насосного оборудования – 70 млн. руб.

Необходимый объем ионита с учетом скорости подачи исходного раствора на очистку 7 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>·час и двухступенчатой схемы сорбционной очистки – 32 м<sup>3</sup>.

Стоимость 1 м<sup>3</sup> (0,72 т) ионита TP207 – 1,0 млн. руб.

Суммарные затраты на ионит:  $1 \cdot 32 = 32$  млн. руб.

Общие капитальные затраты – 102 млн. руб.

Основные эксплуатационные издержки складываются из затрат на восполнение потерь ионита (1,0 %) год, электроэнергию (50 кВт·ч) и едкий натр (2 кг/1000 м<sup>3</sup> очищаемой воды)

Стоимость электроэнергии 3 руб/кВт·ч, едкий натр – 22 руб/кг.

Таким образом, затраты на получение 1 м<sup>3</sup> очищенной воды составили:

$$0,32 + 0,16 + 0,044 = 0,524 \text{ руб.}$$

С учетом общепроизводственных расходов, заработной платы и амортизации основных средств приняли затраты на получении 1 м<sup>3</sup> очищенной воды ~4 руб.

Общие затраты на содержание узла очистки шахтной воды составили – 2 млн. руб/год.

Размер штрафных санкций, накладываемых за загрязнение металлами-примесями природных водоемов, приведены в табл. 7.30.

Таблица 7.30. Нормативы для исчисления вреда от сброса меди и цинка

Элемент	Н <sub>i</sub> , тыс. руб/т
Медь	12100
Цинк	4350

Сумму платы за сверхлимитный сброс загрязняющих веществ ( $P_{\text{сл,вод}}$ , руб.) определили по формуле:

$$P_{\text{сл,вод}} = \sum_{i=1}^{i=n} 5 \cdot K_{\text{инд}} \cdot K_{\text{э,вод}} \cdot N_{\text{бсл}i,\text{вод}} \cdot (M_{i,\text{вод}} - M_{\text{ли,вод}}), \text{ при } M_{i,\text{вод}} > M_{\text{ли,вод}},$$

где:  $N_{\text{бсл}i,\text{вод}}$  – базовый норматив платы за сброс 1 т  $i$ -го загрязняющего вещества за сверхлимитный сброс, руб./т;  $K_{\text{инд}}$  – коэффициент индексации платы за загрязнения, устанавливается ежегодно законом о бюджете ( $K_{\text{инд}} = 1,1$ );  $K_{\text{э,вод}}$  – коэффициент экологических ситуаций и значимости состояния водного объекта, доли единицы (для Уральского региона  $K_{\text{э}} = 1,18$ ); 25 – повышающий коэффициент.

$$P_{\text{сл,вод}} = (25 \cdot K_{\text{инд}} \cdot K_{\text{э,вод}} \cdot N_{\text{бсл}Zn} \cdot M_{Zn}) + (25 \cdot K_{\text{инд}} \cdot K_{\text{э,вод}} \cdot N_{\text{бсл}Cu} \cdot M_{Cu})$$

$$P_{\text{вод}} = (25 \cdot 1,1 \cdot 1,18 \cdot 4350 \cdot 2,99) + (25 \cdot 1,1 \cdot 1,18 \cdot 12100 \cdot 0,1006) = \\ = 422061 + 39500,1 = 461561,1 \text{ тыс. руб.}$$

Итак, окупаемость капитальных и эксплуатационных затрат по доочистке шахтных вод от металлов–примесей составляет ~10 лет.

#### 7.2.4. Математическая интерпретация извлечения цинка сорбцией

При поиске и установлении оптимальных параметров среди множества альтернативных вариантов, для предотвращения необходимости осуществлять полный перебор и экспертную оценку вероятных решений необходимо использовать совокупность фундаментальных математических методов, лежащих в основе теории математического моделирования и оптимизации. Поиск оптимальных решений составляет смысл инженерной деятельности, заключающейся в проектировании и создании эффективных, экономически

привлекательных технических систем и оборудования, помимо этого необходимо заниматься повышением качества уже созданных и функционирующих систем и методических решений [450]. Одним из возможных путей решения поставленных задач может быть использование математического метода многомерного регрессионного анализа в совокупности с компьютерным моделированием, использующем стандартные программные пакеты, в результате чего могут быть получены адекватные описываемому процессу регрессионные уравнения, в частности, полиномы второй степени, связывающие основные определяющие показатели ( $Y_i$ ) исследуемого процесса с числовыми значениями параметров ( $X_j$ ) применительно к процессам сорбции примесей и регенерации смол.

### Сорбция цинка

Таблица 7.31. Влияние параметров  $X_1$ – $X_4$  на ДОЕ ионита по цинку  $Y_1$

$X_1$ , час <sup>-1</sup>	$X_2$ , г/дм <sup>3</sup>	$X_3 \cdot 10^{-2}$ , К	$X_4$	$Y_1$ , г/дм <sup>3</sup>				
1	7,5	2,93	8,5	17,8				
2				17,4				
3				17				
5				15,9				
8				13,8				
10				12				
7	0,5	2,93	8,5	10,5				
	1			11,4				
	5			13,2				
	10			15,5				
	15			16,7				
	20			17,8				
	7,5	7,5	2,98	8,5	14,6			
			3,08		15,5			
			3,23		16,2			
			3,38		17,0			
			3,53		17,5			
			3,73		18,0			
			2,93		7,5	2,93	3	3,8
							5	11,7
7	14,9							
9	15,1							
10	11,8							
			11	7,2				

Цель операции – достижение максимальных значений динамической обменной емкости по цинку ионита TP207 ( $Y_1$ , г/дм<sup>3</sup>) при сорбции из водной фазы.

Ранее проведенными исследованиями установлено, что на величину  $Y_1$  существенно влияют следующие технологические параметры: удельная скорость пропускания исходного раствора  $X_1 = V_{\text{раст}}/V_{\text{см}}$ , час<sup>-1</sup>; исходная концентрация цинка в растворе  $X_2 = C$ , мг/дм<sup>3</sup>; температура  $X_3 = T$ , К; величина рН исходного раствора  $X_4 = \text{pH}$  (табл.7.31).

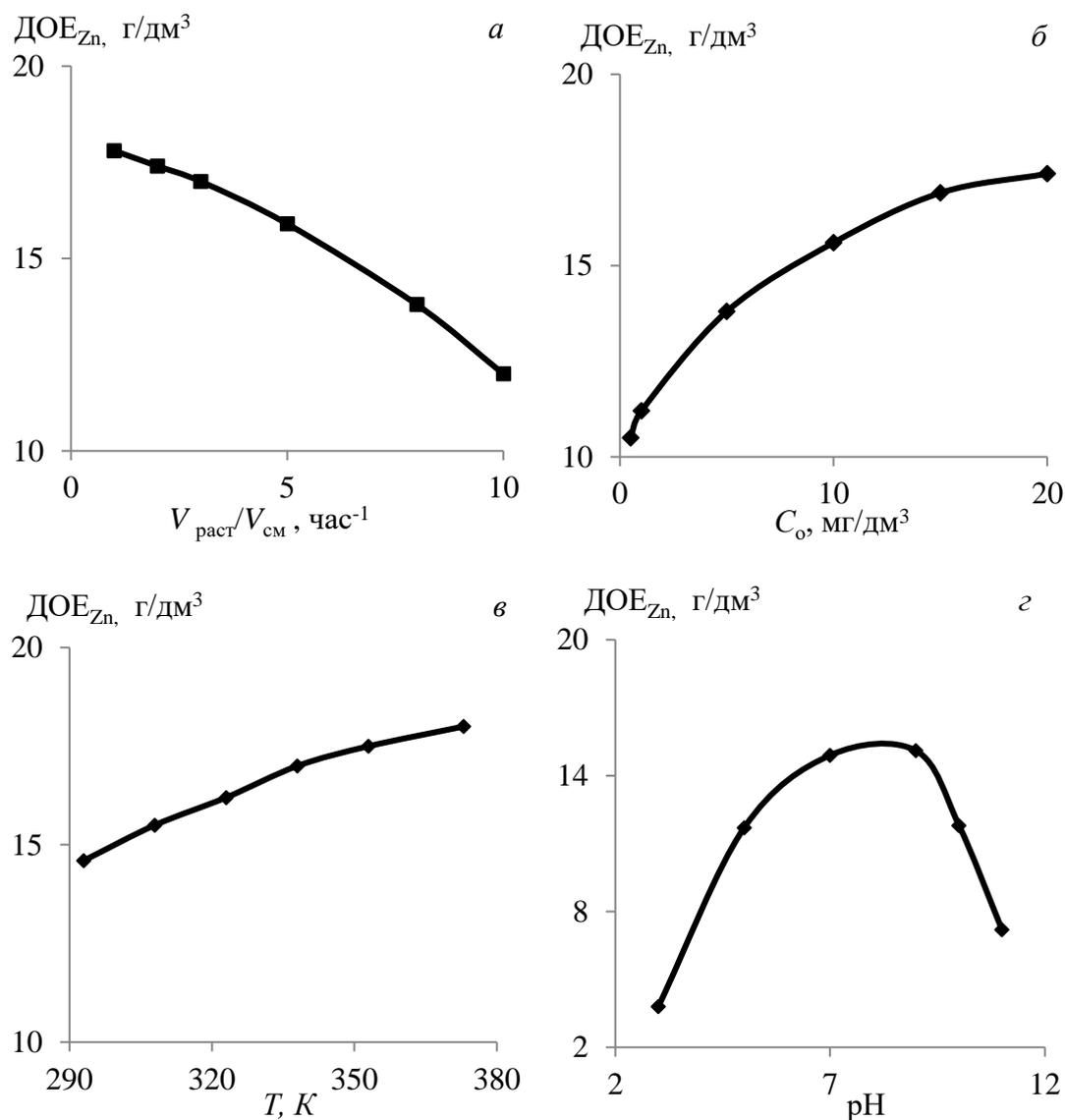


Рис.7.5. Зависимость динамической обменной емкости ионита при сорбции цинка от параметров процесса: удельная скорость пропускания раствора (а); исходная концентрация цинка в растворе (б); температура (в); величина рН (г)

Выразили полученные экспериментальные данные) в виде полиномиальных функций (2D) в координатах « $Y_{1(i)}-(X_i)$ » (рис. 7.5), адекватность которых оценили по величине достоверности аппроксимации  $R_{1(i)}^2$ :

$$Y_{1(1)} = -0,0354X_1^2 - 0,2512 X_1 + 18,067; R_{1(1)}^2 = 0,999$$

$$Y_{1(2)} = -0,0191X_2^2 + 0,7288X_2 + 10,377; R_{1(2)}^2 = 0,996$$

$$Y_{1(3)} = -0,0004X_3^2 + 0,3047X_3 - 41,643; R_{1(3)}^2 = 0,997$$

$$Y_{1(4)} = -0,616X_4^2 + 9,163X_4 - 18,39; R_{1(4)}^2 = 0,980.$$

Затем, в режиме «Multivariate Regression» (пакет «Mathcad») последовательно представили в аналитической форме зависимость переменной  $Y_{1(i,j)}$ , как функции  $3D$  двух одновременно изменяющихся параметров  $X_i, X_j$ :

$$Y_{1(i,j)} = Y_{3D} = f(X_i, X_j) = a_{00} + a_{i0}X_i + a_{0j}X_j + a_{ij}X_iX_j + b_{i0}X_i^2 + b_{0j}X_j^2.$$

Для переменной  $Y_{1(i,j)}$ , в зависимости от параметров  $X_1$ - $X_4$  существуют следующие функциональные зависимости  $3D$ :

$$Y_{1(1,2)} = f(X_1, X_2) = 11,935 + 0,935X_2 - 0,0429X_1X_2 - 0,0297X_1^2 - 0,01366X_2^2; R_{1(1,2)}^2 = 0,997;$$

$$Y_{1(1,3)} = f(X_1, X_3) = 43,685 - 10,447X_1 + 3,459X_1X_3 - 0,0305X_1^2 - 2,973X_3^2; R_{1(1,3)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{1(1,4)} = f(X_1, X_4) = -15,630 + 9,080X_4 - 0,0135X_1X_4 - 0,0465X_1^2 - 0,605X_4^2; R_{1(1,4)}^2 = 0,990;$$

$$Y_{1(2,3)} = f(X_2, X_3) = 41,118 - 10,448X_2 + 3,774X_2X_3 - 0,0123X_2^2 - 3,568X_3^2; R_{1(2,3)}^2 = 0,996;$$

$$Y_{1(2,4)} = f(X_2, X_4) = -16,719 + 8,283X_4 + 0,081X_2X_4 - 0,0164X_2^2 - 0,598X_4^2; R_{1(2,4)}^2 = 0,986;$$

$$Y_{1(3,4)} = f(X_3, X_4) = -4,829 + 4,076X_4 + 1,680X_3X_4 - 1,528X_3^2 - 0,606X_4^2; R_{1(3,4)}^2 = 0,989.$$

Для визуальной интерпретации в координатах « $Y_{1(i,j)}-f(X_i, X_j)$ » построены графики трехмерных поверхностей (гиперболических параболоидов по форме), путем перемещения в пространстве параболы – функции  $Y_{1(i)} = f(X_i)$ , по направляющей – функции  $Y_{1(j)} = f(X_j)$  (рис.7.6).

Установлено, что максимумы  $Y_{1(i)}$  для функций  $2D$  зафиксированы при следующих значениях  $X_i$ : 0,1 (1); 19,2 (2); 381 (3); 7,4 (4), в соответствие с которыми по уравнениям  $Y_{1(1-3,2-4)}$  рассчитаны максимумы сечений  $Y_{1(i,j)}$  для функций  $3D$  (табл. 7.32).

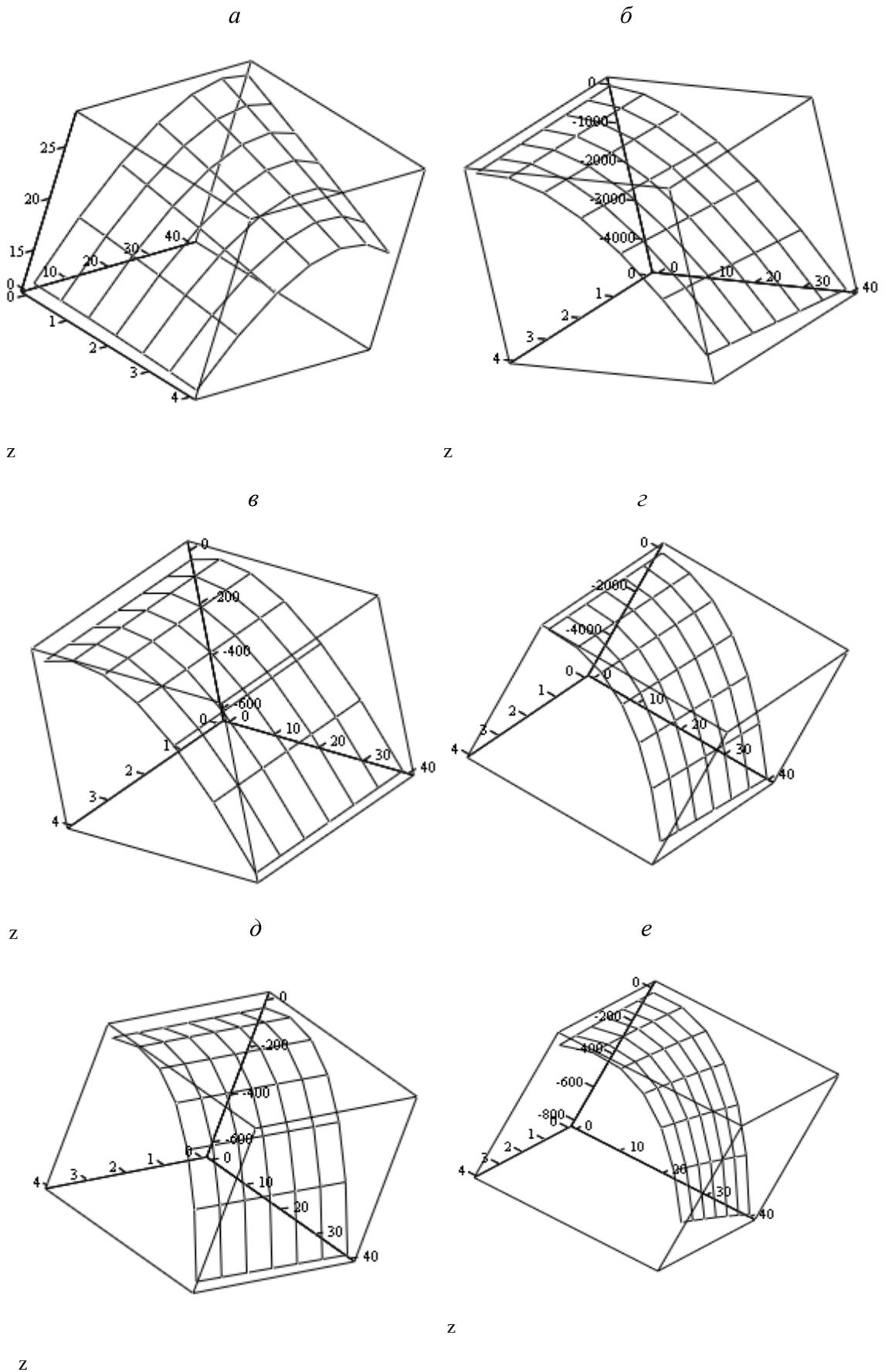


Рис.7.6. Зависимость величины функций 3D:  $Y_{1(i,j)} = f(X_i, X_j)$ , от значений параметров  $X_i, X_j$ : 1,2 (*a*); 1,3 (*б*); 1,4 (*в*); 2,3 (*г*); 2,4 (*д*); 3,4 (*e*)

Таблица 7.32. Координаты точек максимумов сечений  $(X_i, X_j)$  и соответствующие им значения  $Y_{1(i,j)} = f(X_i, X_j)$  функций  $3D$

$X_1, \text{час}^{-1}$	$X_2, \text{г/дм}^3$	$X_3 \cdot 10^{-2}, \text{К}$	$X_4$	$Y_{1(i,j)}, \text{г/дм}^3$
0,1	19,2	-	-	24,8
	-	3,81		0,8
	-	-	7,4	18,4
-	19,2	3,81	-	60,2
		-	7,4	17,2
	-	3,81		17,4

Выявленные при анализе трехмерных графиков поверхностей  $Y_{i,j} = Y_{3D} = f(X_i, X_j)$  закономерности вполне соответствуют физической модели процесса сорбции цинка, а именно: при уменьшении удельной скорости пропускания исходного раствора, увеличении температуры и концентрации цинка в водной фазе, значения ДОЕ ТР207 возрастают.

Зависимость величины переменной  $Y_{1(i,j,p)}$  от значений трех параметров  $X_i, X_j, X_p$ , приведенных в табл. 7.31, можно представить в виде полиномиальных уравнений  $4D$ :

$$Y_{1(i,j,p)} = Y_{4D} = f(X_i, X_j, X_p) = a_{000} + a_{i00}X_i + a_{0j0}X_j + a_{00p}X_p + a_{ij0}X_iX_j + a_{i0p}X_iX_p + a_{0jp}X_jX_p + b_{i00}X_i^2 + b_{0j0}X_j^2 + b_{00p}X_p^2$$

Для значений  $Y_{1(i,j,p)} = Y_{4D} = f(X_i, X_j, X_p)$  получили следующие полиномиальные уравнения (4D):

$$Y_{1(1,2,3)} = 5,147 - 0,694X_1X_2 + 1,659X_1X_3 + 1,871X_2X_3 - 0,028X_1^2 - 0,013X_2^2 - 3,18188461X_3^2; R_{1(1,2,3)}^2 = 0,997;$$

$$Y_{1(1,2,4)} = 21,069 - 0,681X_1X_2 + 0,578X_1X_4 + 0,641X_2X_4 - 0,0397X_1^2 - 0,0159X_2^2 - 0,595X_4^2; R_{1(1,2,4)}^2 = 0,990;$$

$$Y_{1(1,3,4)} = 14,429 - 0,660X_1X_3 + 0,208X_1X_4 + 2,542X_3X_4 - 0,043X_1^2 - 1,922X_3^2 - 0,600X_4^2; R_{1(1,3,4)}^2 = 0,991;$$

$$Y_{1(2,3,4)} = 9,504 - 0,303X_2X_3 + 0,184X_2X_4 + 2,542X_3X_4 - 0,0157X_2^2 - 2,263X_3^2 - 0,594X_4^2; R_{1(2,3,4)}^2 = 0,989.$$

Величины коэффициентов  $a_{i,j,p}$  уравнений  $4D$  находили, решая линейные уравнения  $Y_{1(i,j,p)}$  в пакете «Maple»:

$$\begin{array}{l|l|l}
\begin{array}{l} a_{000} \\ a_{i00} \\ a_{0j0} \\ a_{00p} \\ a_{ij0} \\ a_{i0p} \\ a_{0jp} \\ b_{i00} \\ b_{0j0} \\ b_{00p} \end{array} & \begin{array}{l} x_i^{(1)} x_j^{(1)} x_p^{(1)} x_i x_j^{(1)} x_i x_p^{(1)} x_j x_p^{(1)} x_i^{2(1)} x_j^{2(1)} x_p^{2(1)} \\ x_i^{(2)} x_j^{(2)} x_p^{(2)} x_i x_j^{(2)} x_i x_p^{(2)} x_j x_p^{(2)} x_i^{2(2)} x_j^{2(2)} x_p^{2(2)} \\ x_i^{(3)} x_j^{(3)} x_p^{(3)} x_i x_j^{(3)} x_i x_p^{(3)} x_j x_p^{(3)} x_i^{2(3)} x_j^{2(3)} x_p^{2(3)} \\ x_i^{(4)} x_j^{(4)} x_p^{(4)} x_i x_j^{(4)} x_i x_p^{(4)} x_j x_p^{(4)} x_i^{2(4)} x_j^{2(4)} x_p^{2(4)} \\ x_i^{(5)} x_j^{(5)} x_p^{(5)} x_i x_j^{(5)} x_i x_p^{(5)} x_j x_p^{(5)} x_i^{2(5)} x_j^{2(5)} x_p^{2(5)} \\ * x_i^{(6)} x_j^{(6)} x_p^{(6)} x_i x_j^{(6)} x_i x_p^{(6)} x_j x_p^{(6)} x_i^{2(6)} x_j^{2(6)} x_p^{2(6)} \\ x_i^{(7)} x_j^{(7)} x_p^{(7)} x_i x_j^{(7)} x_i x_p^{(7)} x_j x_p^{(7)} x_i^{2(7)} x_j^{2(7)} x_p^{2(7)} \\ x_i^{(8)} x_j^{(8)} x_p^{(8)} x_i x_j^{(8)} x_i x_p^{(8)} x_j x_p^{(8)} x_i^{2(8)} x_j^{2(8)} x_p^{2(8)} \\ x_i^{(9)} x_j^{(9)} x_p^{(9)} x_i x_j^{(9)} x_i x_p^{(9)} x_j x_p^{(9)} x_i^{2(9)} x_j^{2(9)} x_p^{2(9)} \\ x_i^{(10)} x_j^{(10)} x_p^{(10)} x_i x_j^{(10)} x_i x_p^{(10)} x_j x_p^{(10)} x_i^{2(10)} x_j^{2(10)} x_p^{2(10)} \end{array} & = \begin{array}{l} y^{(1)} \\ y^{(2)} \\ y^{(3)} \\ y^{(4)} \\ y^{(5)} \\ y^{(6)} \\ y^{(7)} \\ y^{(8)} \\ y^{(9)} \\ y^{(10)} \end{array}
\end{array}$$

Зависимость величины переменной  $Y_{1(i,j,p,q)}$  от значений четырех параметров  $X_i, X_j, X_p, X_q$  (табл. 7.31) можно представить в виде полиномиального уравнения 5D:

$$\begin{aligned}
Y_{1(i,j,p,q)} = Y_{5D} = f(X_i, X_j, X_p, X_q) = & a_{0000} + a_{i000}X_i + a_{0j00}X_j + a_{00p0}X_p + \\
& + a_{000q}X_q + a_{ij00}X_iX_j + a_{i0p0}X_iX_p + a_{i00q}X_iX_q + a_{0jp0}X_jX_p + a_{0j0q}X_jX_q + \\
& + a_{00pq}X_pX_q + b_{i000}X_i^2 + b_{0j00}X_j^2 + b_{00p0}X_p^2 + b_{000q}X_q^2.
\end{aligned}$$

В пакете “Excel” с помощью функции “Регрессия” получено следующее полиномиальное уравнение 5D для  $Y_{1(1,2,3,4)}$ :

$$\begin{aligned}
Y_{1(1,2,3,4)} = Y_{5D} = f(X_1, X_2, X_3, X_4) = & 11,969 - 0,123X_1X_2 + 0,082X_1X_4 + \\
& + 0,180X_2X_4 + 2,348X_3X_4 - 0,0377X_1^2 - 0,0155X_2^2 - \\
& - 2,354X_3^2 - 0,593X_4^2; R_{1(1,2,3,4)}^2 = 0,991.
\end{aligned}$$

Чтобы убедиться в адекватности функции  $Y_{1(1,2,3,4)}$ , которая характеризует процесс ионообменного извлечения цинка из растворов и определяется полиномиальным уравнением 5D, провели серию опытов с ранее не использованными значениями аргументов ( $X_{i,j,p,q}$ ). Экспериментальные значения ДОЕ сравнили с величинами, рассчитанными по уравнению  $Y_{1(1,2,3,4)} = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$  (табл. 7.33). Выявленные расхождения между экспериментальными и рассчитанными динамической обменной емкости смолы TP207 по цинку изменяются в интервале 0,7–4,8 % от величины опытных значений переменной  $Y_{1(1,2,3,4)} = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ , что подтверждает адекватность представленной в

аналитической форме регрессионной зависимости процесса сорбции исследуемого металла.

Таблица 7.33. Экспериментальные и расчётные значения ДОЕ при сорбции цинка из водных растворов

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub> ·10 <sup>-2</sup>	X <sub>4</sub>	Y <sub>1(1,2,3,4)</sub>		ΔY <sub>1</sub> /Y <sub>1(экс)</sub> , %
				Экспериментальные	Расчётные	
0,5	7,5	2,93	8,5	18,2	17,9	1,6
12				10,4	9,9	4,8
7	0,3			10,3	10,7	3,9
	25			18,0	17,5	2,8
	7,5	3,78	18,4	18,2	1,1	
		3,83	18,5	18,3	1,1	
		2,93	6,5	14,7	14,8	0,7
	10,5		9,9	9,7	2,0	

Регенерация ионита раствором серной кислоты

Таблица 7.34. Влияние параметров X<sub>5</sub>–X<sub>8</sub> на степень регенерации ионита Y<sub>2</sub>

X <sub>5</sub> , час <sup>-1</sup>	X <sub>6</sub> ·10 <sup>-2</sup> , К	X <sub>7</sub> ·10 <sup>-2</sup> , г/дм <sup>3</sup>	X <sub>8</sub> ·10 <sup>-1</sup> , %	Y <sub>2</sub> , %			
0,2	2,93	1,5	4	99,5			
0,5				98,5			
1				96,0			
2				93,2			
3				90,0			
1				2,98	1,5	4	85,0
							90,0
	92,0						
	94,0						
	96,0						
	98,0						
	2,93	2,93	1,5	4	99,0		
					80,0		
					85,0		
					90,0		
					95,0		
					98,0		
					99,0		
					99,0		
1,5	1,5	1,5	4	97,5			
				96,0			
				95,0			
				94,0			
				91,0			

Цель операции – достижение максимальной степени регенерации ионита ( $Y_2 = \varepsilon, \%$ ) наименьшим количеством серной кислоты. Ранее проведенными исследованиями установлено, что на величину  $Y_2 = f(X_5, X_6, X_7, X_8)$  существенно влияют следующие технологические параметры: удельная скорость пропускания элюента  $X_5 = V_{эл}/V_{см}, \text{ час}^{-1}$ ; температура элюента  $X_6 = T, \text{ К}$ ; концентрация серной кислоты в элюенте  $X_7 = [H_2SO_4], \text{ г/дм}^3$ ; степень насыщения ионита  $X_8 = F, \%$  (табл.7.34).

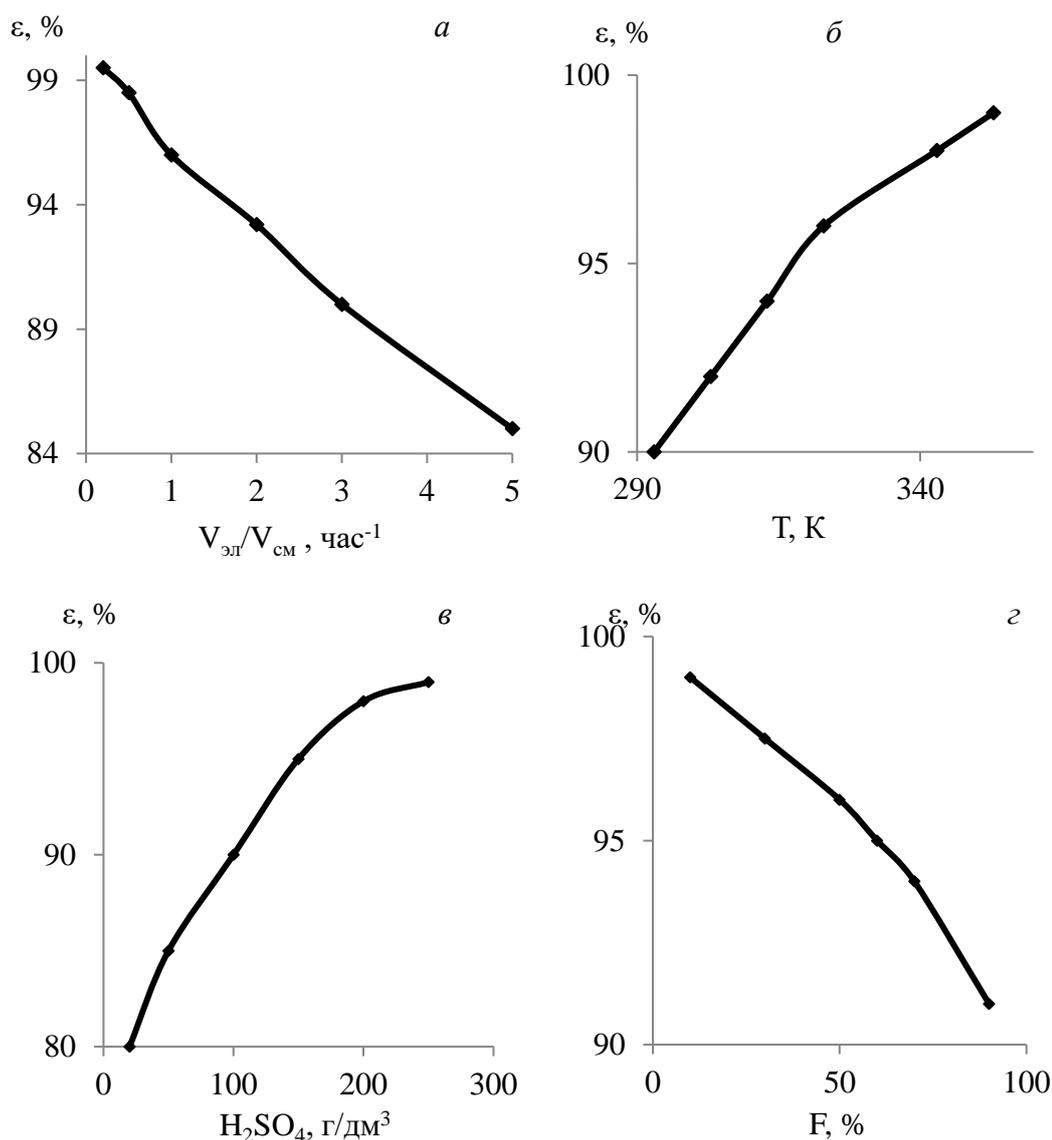


Рис. 7.7. Зависимость степени регенерации ионита от параметров процесса: удельная скорость пропускания элюента (а); температура (б); концентрация серной кислоты в элюенте (в); степень насыщения ионита (г)

Принимая во внимание наличие зависимостей  $Y_{2(5-8)}$  от  $X_{5-8}$ , близких к экстремальным, выразили полученные экспериментальные данные в

аналитической форме – в виде полиномиальных функций (2D):  $Y_{2(5)} = f(X_5)$ ,  $Y_{2(6)} = f(X_6)$ ,  $Y_{2(7)} = f(X_7)$  и  $Y_{2(8)} = f(X_8)$  (рис.7.7). Для определения степени соответствия опытных и расчетных значений оптимизируемой полиномиальной функции использовали показатель достоверности аппроксимации  $R_{2(i)}^2$ .

Выявлено, что зависимости  $Y_{2(i)} = f(X_i)$  наиболее соответствуют следующие функции (2D):

$$Y_{2(5)} = 0,189X_5^2 - 3,991X_5 + 100,2; R_{2(5)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{2(6)} = -0,0023X_6^2 + 1,6742X_6 - 201,37; R_{2(6)}^2 = 0,994;$$

$$Y_{2(7)} = -0,0003X_7^2 + 0,1661X_7 + 76,9846; R_{2(7)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{2(8)} = -0,0006X_8^2 - 0,0341X_8 + 99,3006; R_{2(8)}^2 = 0,997.$$

Выявленную зависимость функции  $Y_{2(i,j)}$ , как функции 3D, определяемой параметрами  $X_i, X_j$  представили в аналитической форме с последующей обработкой в режиме «Multivariate Regression» (программный пакет «Mathcad»):

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

Для переменной  $Y_{2(i,j)}$ , в зависимости от параметров  $X_5-X_8$  существуют следующие функциональные зависимости 3D:

$$Y_{2(5,6)} = f(X_5, X_6) = 480,202 - 245,540X_6 - 1,443X_5X_6 + 0,289X_5^2 + 39,429X_6^2; R_{2(5,6)}^2 = 0,830;$$

$$Y_{2(5,7)} = f(X_5, X_7) = 75,959 + 21,869X_7 - 2,738X_5X_7 + 0,238171473X_5^2 - 4,000525162X_7^2; R_{2(5,7)}^2 = 0,990;$$

$$Y_{2(5,8)} = f(X_5, X_8) = 99,198 + 0,481X_8 - 0,987X_5X_8 + 0,172X_5^2 - 0,0441X_8^2; R_{2(5,8)}^2 = 0,996;$$

$$Y_{2(6,7)} = f(X_6, X_7) = 292,138 - 136,671X_6 + 4,414X_6X_7 + 21,718X_6^2 - 1,798X_7^2; R_{2(6,7)}^2 = 0,944;$$

$$Y_{2(6,8)} = f(X_6, X_8) = -239,130 + 179,830X_8 - 61,808X_6X_8 + 39,467X_6^2 + 0,044X_8^2; R_{2(6,8)}^2 = 0,615;$$

$$Y_{2(7,8)} = f(X_7, X_8) = 108,803 - 8,167X_8 + 4,871X_7X_8 - 4,127X_7^2 - 0,003X_8^2; R_{2(7,8)}^2 = 0,984.$$

Для визуальной интерпретации в координатах « $Y_{1(i,j)}-f(X_i, X_j)$ » построены графики трехмерных поверхностей (гиперболических параболоидов по форме),

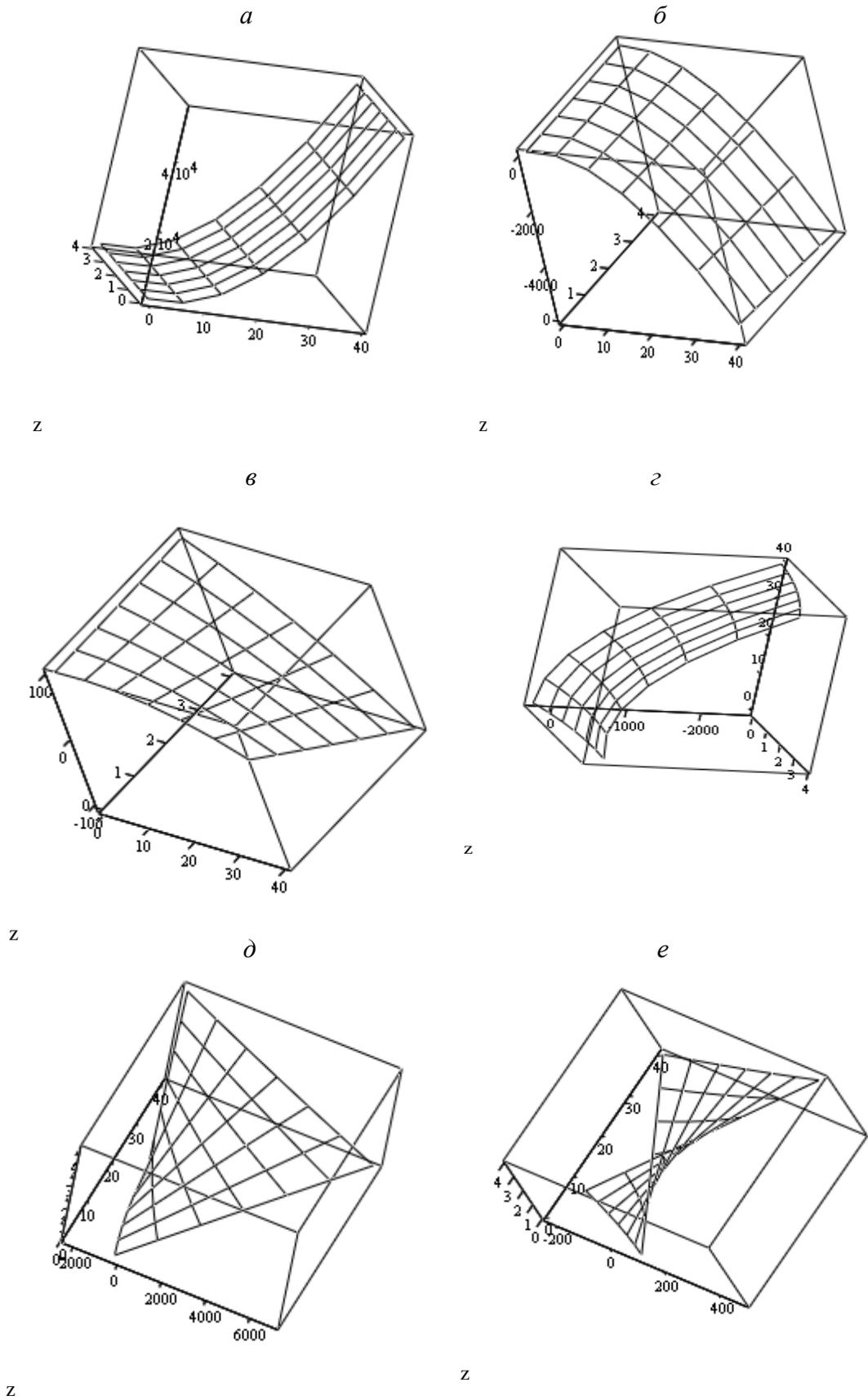


Рис.7.8. Зависимость величины функций 3D:  $Y_{2(i,j)} = f(X_i, X_j)$ , от значений параметров  $X_i, X_j$ : 5,6 (*a*); 5,7 (*б*); 5,8 (*в*); 6,7 (*г*); 6,8 (*д*); 7,8 (*e*)

путем перемещения в пространстве параболы – функции  $Y_{1(i)} = f(X_i)$ , по направляющей – функции  $Y_{1(j)} = f(X_j)$  (рис. 7.8).

Установлено, что минимумы  $Y_{2(i)}$  для функций 2D зафиксированы при следующих значениях  $X_i$ : 10,6 (5); 364 (6); 277 (7); 0,1 (8), в соответствие с которыми по уравнениям  $Y_{2(5-8)}$  рассчитаны минимумы сечений  $Y_{2(i,j)}$  для функций 3D (табл. 7.35).

Таблица 7.35. Координаты точек максимумов сечений  $(X_i, X_j)$  и соответствующие им значения  $Y_{2(i,j)} = f(X_i, X_j)$  функций 3D

$X_5, \text{ час}^{-1}$	$X_6 \cdot 10^{-2}, \text{ К}$	$X_7 \cdot 10^{-2}, \text{ г/дм}^3$	$X_8 \cdot 10^{-1}, \%$	$Y_{2(i,j)}, \%$
10,6	3,64	-	-	85,6
	-	2,77		52,2
	-	-	0,01	99,9
-	3,64	2,77	-	99,9
		-	0,01	99,9
	-	2,77		

Выявленные при анализе трехмерных графиков поверхностей  $Y_{i,j} = Y_{3D} = f(X_i, X_j)$  закономерности вполне соответствуют физической модели процесса десорбции металлов–примесей, а именно: при снижении удельной скорости пропускания элюента ( $X_5$ ), увеличении температуры в системе ( $X_6$ ) и концентрации серной кислоты в элюенте ( $X_7$ ) степень регенерации ионита возрастает.

Зависимость величины переменной  $Y_{2(i,j,p)}$  от значений трех параметров  $X_i, X_j, X_p$  (табл. 7.34) можно представить в виде полиномиальных уравнений 4D:

$$Y_{2(i,j,p)} = Y_{4D} = f(X_i, X_j, X_p) = a_{000} + a_{i00}X_i + a_{0j0}X_j + a_{00p}X_p + a_{ij0}X_iX_j + a_{i0p}X_iX_p + a_{0jp}X_jX_p + b_{i00}X_i^2 + b_{0j0}X_j^2 + b_{00p}X_p^2.$$

Величины коэффициентов  $a_{i,j,p}$  уравнений 4D находим, решая линейные уравнения  $Y_{1(i,j,p)}$  в пакете “Maple”:

Для значений  $Y_{2(i,j,p)} = Y_{4D} = f(X_i, X_j, X_p)$  получили 4D:

$$Y_{2(5,6,7)} = f(X_5, X_6, X_7) = 113,534 - 124,4487X_5X_6 + 240,251X_5X_7 - 76,084X_6X_7 + 0,300X_5^2 + 38,155X_6^2 - 3,359X_7^2; R_{2(5,6,7)}^2 = 0,931;$$

$$Y_{2(5,6,8)} = f(X_5, X_6, X_8) = 129,125 - 142,615X_5X_6 + 103,440X_5X_8 - 35,619X_6X_8 + 0,236X_5^2 + 45,201X_6^2 + 0,004X_8^2; R_{2(5,6,8)}^2 = 0,841;$$

$$Y_{2(5,7,8)} = f(X_5, X_7, X_8) = 108,923 - 8,945X_8 - 1,010X_5X_8 + 4,988X_7X_8 + 0,210X_5^2 - 4,293X_7^2 - 0,015X_8^2; R_{2(5,7,8)}^2 = 0,987;$$

$$Y_{2(6,7,8)} = f(X_6, X_7, X_8) = 113,252 - 75,424X_6X_7 - 30,958X_6X_8 + \\ + 59,563X_7X_8 + 37,912X_6^2 - 3,336X_7^2 + 0,055X_8^2; R_{2(6,7,8)}^2 = 0,912.$$

Зависимость величины переменной  $Y_{2(i,j,p,q)}$  от значений четырех параметров  $X_i, X_j, X_p, X_q$  (табл. 7.34) представим в виде полиномиального уравнения 5D:

$$Y_{2(i,j,p,q)} = Y_{5D} = f(X_i, X_j, X_p, X_q) = a_{0000} + a_{i000}X_i + a_{0j00}X_j + a_{00p0}X_p + \\ + a_{000q}X_q + a_{ij00}X_iX_j + a_{i0p0}X_iX_p + a_{i00q}X_iX_q + a_{0jp0}X_jX_p + \\ + a_{0j0q}X_jX_q + a_{00pq}X_pX_q + b_{i000}X_i^2 + b_{0j00}X_j^2 + b_{00p0}X_p^2 + b_{000q}X_q^2.$$

В пакете “Excel” с помощью функции “Регрессия” получено следующее полиномиальное уравнение 5D для  $Y_{2(3,4,5,6)}$ :

$$Y_{2(5,6,7,8)} = Y_{5D} = f(X_5, X_6, X_7, X_8) = 121,110 - 1,037X_5X_8 - 86,920X_6X_7 - \\ - 34,983X_6X_8 + 68,321X_7X_8 + 0,256X_5^2 + 42,963X_6^2 - 3,815X_7^2 + \\ + 0,020X_8^2; R_{2(5,6,7,8)}^2 = 0,927.$$

Чтобы проверить корректность расчетов по полиномиальному уравнению  $Y_{2(3,4,5,6)}$ , возникла необходимость в проведении дополнительных опытов. Полученные значения степени регенерации ионита сравнили с величинами, рассчитанными по уравнению  $Y_{2(5,6,7,8)} = f(X_5, X_6, X_7, X_8)$  (табл.7.36).

Таблица 7.36. Экспериментальные и расчётные степени регенерации ионита при десорбции цинка из фазы ионита

X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub> ·10 <sup>-2</sup>	X <sub>7</sub> ·10 <sup>-2</sup>	X <sub>8</sub> ·10 <sup>-1</sup>	Y <sub>2(5,6,7,8)</sub>		ΔY <sub>2</sub> /Y <sub>2(экс)</sub> , %	
				Экспериментальные	Расчётные		
0,7	2,93	1,5	4	96,5	96,8	0,3	
4				89,0	87,1	2,1	
1	3,58			98,4	99,9	1,5	
	3,63			98,1	99,9	1,8	
	2,93	0,7		89,0	87,5	1,7	
		2,2		96,3	98,8	2,6	
		1,5		2	96,1	97,6	1,6
				8	91,6	92,4	0,9

Выявленные расхождения между экспериментальными и рассчитанными значениями степени регенерации ионита раствором серной кислоты изменяются в интервале 0,3–2,6 % от величины опытных значений переменной  $Y_{2(5,6,7,8)} = f(X_5, X_6, X_7, X_8)$ , что подтверждает адекватность представленной в аналитической форме регрессионной зависимости регенерации исследуемого сорбента от основных технологических параметров процесса.

### 7.3. Извлечение и концентрирование никеля из шахтных вод

Обобщив накопленный опыт по сорбционной очистке дренажных вод «Сафьяновская медь» от ионов тяжелых цветных металлов, рассмотрели возможность очистки шахтных вод (ШВ) отработанного медного рудника в Уральском регионе (г. Верхняя Пышма) исходного состава, мг/дм<sup>3</sup>: 9,5–11,5 Si; 1,0–2,5 Mn; 0,20–0,90 Ni; 90–120 Ca; 55–75 Na; 30–40 Mg; 0,1–0,5 Cu; 0,01–0,1 Zn; 0,01–0,1 Fe; <0,01 Al, < 0,005 As, Se, Te, Pb; < 0,00005 Hg; 640–680 солесодержание; общая жесткость 7,5–8,5 ммоль/дм<sup>3</sup>; рН 7–7,5, до качества воды хозяйственно-питьевого назначения (рис. 7.9). Состав воды обусловлен ее контактом с отработанной медно-никелевой рудой, что позволяет рассматривать ее как потенциальный источник рекуперации цветных металлов.

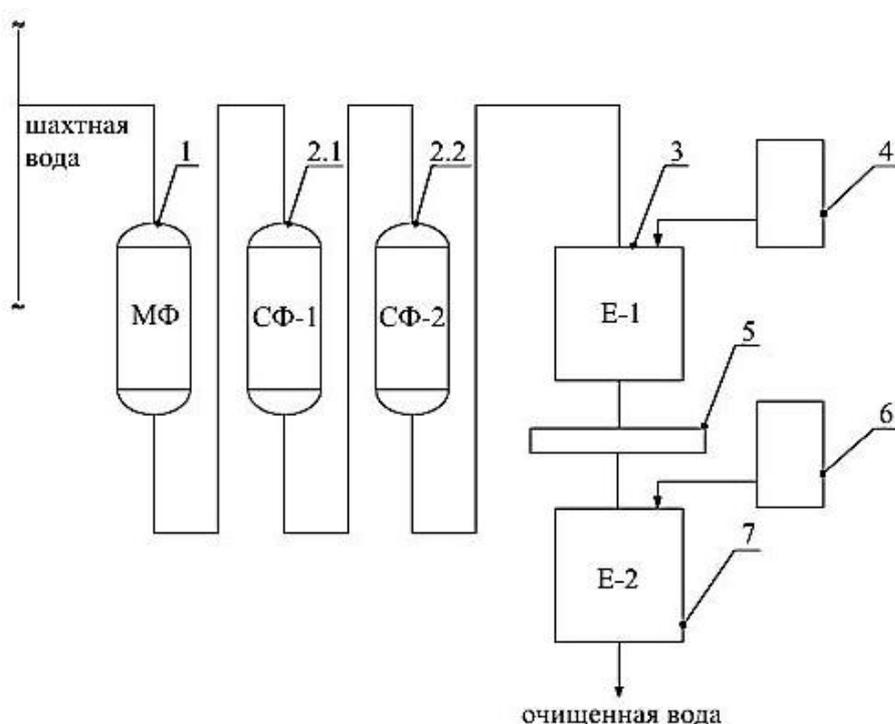


Рис. 7.9. Схема установки для очистки ШВ: 1 – механический фильтр; 2(1,2) – сорбционный фильтр первой и второй ступени; 3 – емкость умягченной воды; 4 – емкость с раствором карбоната натрия; 5 – бумажный фильтр; 6 – емкость с раствором гипохлорита натрия; 7 – емкость обеззараженной воды

Предварительные исследования проводили на установке, производительностью 5 дм<sup>3</sup>/ч с механическим фильтром, двумя последовательно соединенными сорбционными колоннами, емкостью для умягчения воды после сорбционной очистки. Вода после очистки в сорбционных колоннах пропусклась через бумажные фильтры типа «синяя лента» и обрабатывалась раствором NaOCl.

Механический фильтр представлял собой емкость  $V = 1,5$  дм<sup>3</sup>, заполненную кварцевым песком крупностью 0,8–2,0 мм и  $V = 1,1$  дм<sup>3</sup>. Сорбционные колонны были загружены Lewatit TP207 в Н<sup>+</sup>-форме,  $V = 0,31$  дм<sup>3</sup> в каждой. Ионит был выбран по результатам лабораторных исследований согласно сорбируемости цветных металлов хелатными иминодиацетатными ионообменными смолами: для Lewatit TP207 получены более высокие коэффициенты разделения цветных металлов от ионов жесткости ( $K_{D(Cu+Zn/Ca)} > 100$ ) по сравнению с традиционными сульфокатионитами, что обуславливает выбор ионообменных смол данного класса для подготовки шахтной воды сложного химического состава.

Для умягчения был приготовлен 10 % раствор карбоната натрия (расход – 3 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> ШВ), а для обеззараживания – 34 % раствор гипохлорита натрия (расход 0,02 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> ШВ). Вода на установку поступала самотеком из трубопровода ШВ. В течение всего периода наблюдений за работой установки было очищено около 5,2 м<sup>3</sup> воды температурой ~10 °С.

Необходимость добавления раствора карбоната натрия в воду после сорбционной очистки была обусловлена двумя причинами: во-первых, высокой кислотностью воды (рН ~2,5), что связано с вытеснением ионов водорода из ионообменной смолы сорбируемыми катионами металлов (Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Ni) в начальный период работы опытной установки; во-вторых, повышенным уровнем общей жесткости очищенной воды (~9,0 ммоль/дм<sup>3</sup>), в результате постепенного замещения сорбированных ионов жесткости другими катионами.

В период проведения исследований по очистке ШВ периодически осуществляли контроль ее состава атомно-адсорбционным методом на следующих стадиях: исходная вода до очистки, вода после механической очистки, вода после сорбционной очистки, вода после фильтрации и обеззараживания.

По завершению основной части исследований были проведены операции регенерации и отмывки ионообменной смолы с первой сорбционной колонны. В качестве элюентов использовались 5 % растворы  $H_2SO_4$  и  $HCl$ . Для регенерации с каждым из них было отобрано по 50 см<sup>3</sup> смолы и пропущено по 300 см<sup>3</sup> указанных выше растворов со скоростью 1 удельный объем (у.о.) в час. Отмывку смолы осуществляли дистиллированной водой с рН ~5,3. Полноту ее проведения оценивали по величине рН отмывочных вод. Для полной отмывки смолы со скоростью ~ 10 у.о./час потребовалось 50 у.о. воды.

Объем ШВ приведен к удельным объемам, пропущенным через одну ступень сорбционной очистки (0,31 дм<sup>3</sup>). Содержание примесей и прочие показатели качества воды, не указанные в табл. 7.37 находятся значительно ниже требований, предъявляемым к ним в СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода».

Таблица 7.37. Показатели качества ШВ на разных стадиях очистки\*

Объем ШВ, у.о.	Стадия	Содержание примесей, мг/дм <sup>3</sup>				Ж <sub>Общ</sub> , ммоль/дм <sup>3</sup>	рН
		Mn	Ni	Cu	Si		
50	ИВ	2,300	0,280	0,036	10,7	7,9	7,4
	МО	2,300	0,270	0,035	10,7	7,5	7,5
	СО	0,009	0,009	0,011	10,4	0,9	2,7
	ФО	0,009	<0,005	<0,005	9,9	2,0	6,5
3000	ИВ	1,900	0,200	0,200	9,8	8,1	7,3
	МО	1,900	0,190	0,200	9,8	8,0	7,3
	СО	<0,005	<0,005	<0,005	9,9	5,7	7,3
	ФО	<0,005	<0,005	<0,005	9,7	5,4	7,8
8500	ИВ	1,800	0,190	0,021	10,5	7,9	7,2
	МО	1,800	0,190	0,020	10,5	7,9	7,2
	СО	<0,005	0,017	<0,005	8,8	8,4	6,7
	ФО	<0,005	<0,005	<0,005	8,1	3,1	7,5
13500	ИВ	1,800	0,280	0,023	10,6	8,4	7,3
	МО	1,800	0,270	0,023	10,6	8,3	7,3
	СО	<0,005	<0,005	<0,005	10,4	8,8	7,3
	ФО	<0,005	<0,005	<0,005	9,5	3,0	8,1
16500	ИВ	2,000	0,220	0,023	11,4	8,6	7,4
	МО	2,000	0,210	0,023	11,4	8,4	7,4
	СО	<0,005	<0,005	0,005	10,6	9,9	7,5
	ФО	<0,005	<0,005	<0,005	9,7	5,7	8,3
Норматив качества		0,1	0,1	1,0	10,0	7,0	6-9

\* ИВ – исходная вода, МО – вода после механической очистки, СО – вода после сорбционной очистки, ФО – вода после фильтрации и обеззараживания

Установлено, что сорбционная очистка ШВ на ионите позволяет полностью удалить ионы марганца и никеля, содержание которых в исходной воде значительно превышает требования норматива. Реагентное умягчение воды после сорбции 10 % раствором соды с расходом 3 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> ШВ позволило повысить рН с 2,7 до 6,5 в первоначальный период работы опытной установки. После этого, подача содового раствора не осуществлялась до начала роста общей жесткости в воде. При значениях жесткости 8,4-9,9 ммоль/дм<sup>3</sup> введение раствора карбоната натрия с аналогичным расходом позволило снизить ее до 3,1-5,7 ммоль/дм<sup>3</sup> без превышения максимально допустимого уровня рН 9,0. С учетом добавления раствора 10 % NaOCl после фильтрации умягченной воды общее содержание ионов Na<sup>+</sup> в ней составило 102-167 мг/дм<sup>3</sup>, по сравнению с 53,8-73,0 мг/дм<sup>3</sup> в исходной ШВ, что не превысило установленного норматива 200 мг/дм<sup>3</sup>.

Таким образом, очищенная по описанной выше технологии ШВ по всем показателям соответствовала нормативным требованиям.

На рис. 7.10 приведены выходные кривые десорбции элементов при регенерации TP207 с первой ступени сорбционной очистки и насыщенной смолы растворами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HCl, показывающие зависимость содержания примесей в элюате от объема элюента, израсходованного на регенерацию ионита.

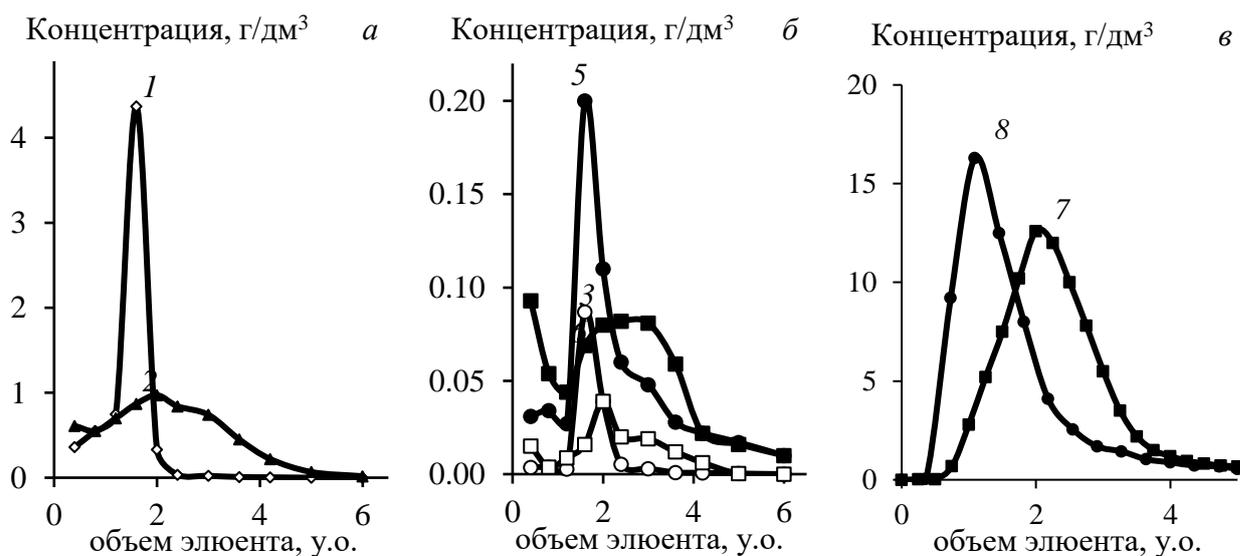


Рис. 7.10. Выходные кривые десорбции TP207: первая ступень очистки (а, б); насыщенная смола (в). Элементы: Mn (1,2), Cu (3,4), Ni (5-8). Элюенты, %: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 5 (1,3,5), 10 (7), 20 (8); HCl – 5 (2,4,6). Скорость элюирования, у.о./час: 1,0 (1-7); 2,0 (8).

Сравнивая по полученным кривым десорбирующие свойства соляной и серной кислот в условиях регенерации Lewatit TP207, следует отметить, что при использовании 5 % раствора  $H_2SO_4$  извлечение основной части примесей происходит через 2,5 у.о., причем наиболее концентрированный раствор образуется после пропускания 1,6 у.о. элюента. При этом 5 % раствор  $HCl$  десорбирует большую часть примесей через 4,5 у.о., однако, в данном случае подобного скачка их содержания в элюате не наблюдается. Таким образом, использование  $H_2SO_4$  в качестве элюента показало большую практическую целесообразность; степень регенерации сорбента составила ~99 %.

Сравнительно низкие концентрации ценных компонентов в полученных элюентах объясняются ранним выводом сорбента на регенерацию. При десорбции ионита раствором соляной кислоты выявлено, что его емкость на 80 % занята ионами кальция, вытесняемого в процессе ионного обмена.

В случае применения трехступенчатой схемы очистки шахтной воды возможно достаточно селективно и эффективно извлекать ионы цветных металлов (никеля и меди), нивелируя при этом влияние на процесс прочих ионов. Принимая во внимание состав шахтной воды, установлена очередность сорбции катионов-примесей:  $Na < Mg < Ca < Mn < Fe < Zn < Ni < Cu$ . При трехступенчатой схеме очистки концентрирование никеля обеспечивается на второй ступени, что контролируется началом его поступления на третью ступень. При наступлении данного момента сорбционную колонну выводят на регенерацию серной кислотой, в результате чего образуется раствор сульфата никеля, используемый для получения товарной продукции по технологии выпарной кристаллизации, например, в АО «Уралэлектромедь». При трехступенчатой очистке аналогично можно производить насыщение первой сорбционной колонны по меди с ее последующим выводом в виде сульфата меди.

В качестве базовой функционирует технологическая схема очистки шахтной воды, включающая механическую фильтрацию, сорбционную очистку на ионите TP-207, умягчение и корректировку pH раствором карбоната натрия, микрофильтрацию и двухступенчатое обеззараживание (рис. 7.11).

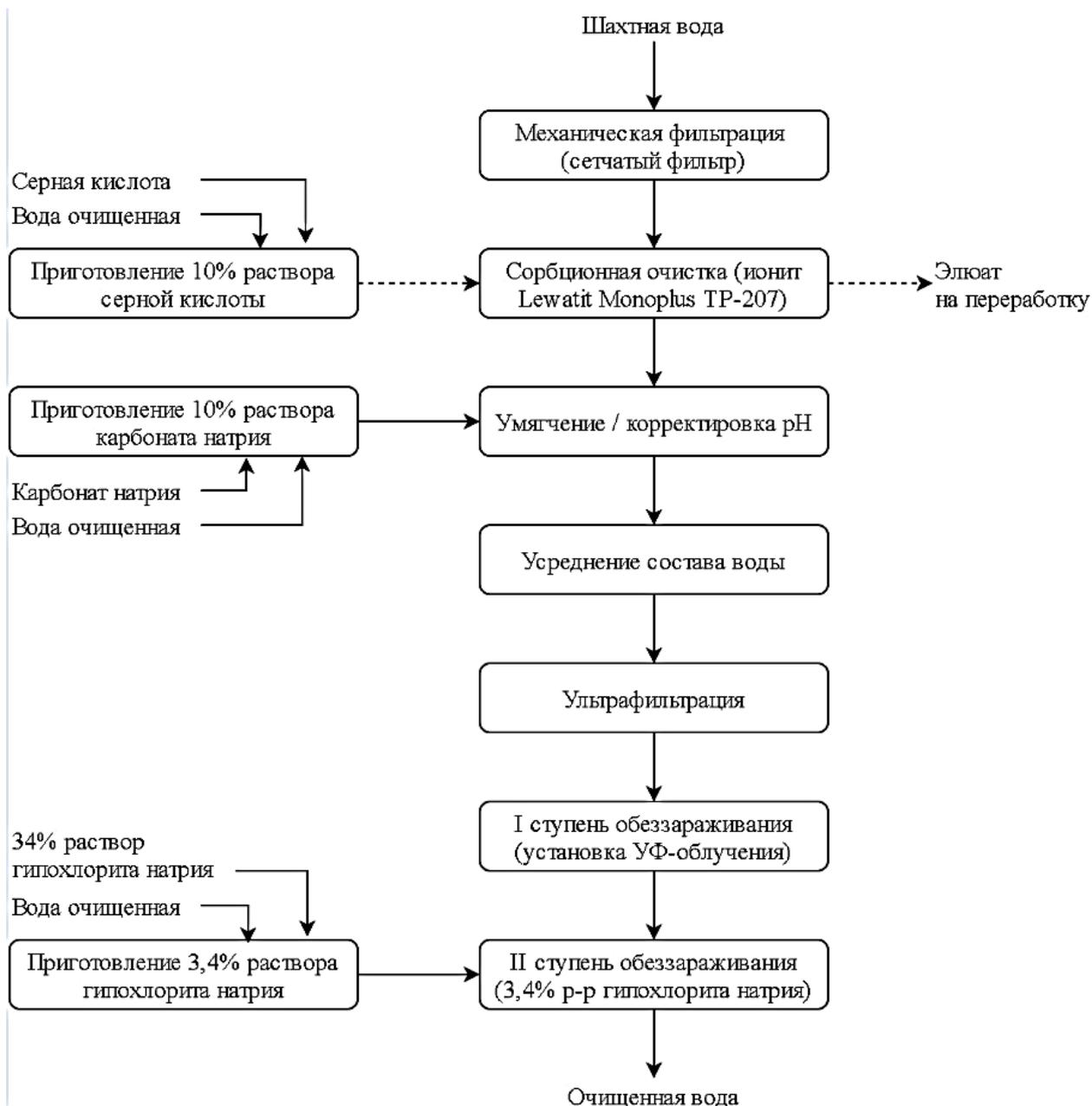


Рис. 7.11. Базовая технологическая схема очистки шахтной воды

Для улучшения показателей процесса очистки воды на основании проведенных исследований была разработана альтернативная технологическая схема очистки дренажных вод (рис. 7.12), включающая обработку исходной воды раствором перманганата калия, механическую фильтрацию через кварцевый песок и сорбционную очистку на сорбенте КФГМ-7. По мере необходимости она может быть дополнена и другими стадиями очистки, что позволит получить воду, соответствующую нормативным требованиям.

На первой стадии исследований были проведены эксперименты по очистке дренажной воды состава, мг/дм<sup>3</sup>: 0,43 Mn; 1,0 Fe; 0,02 Pb; 0,075 Zn, в статических

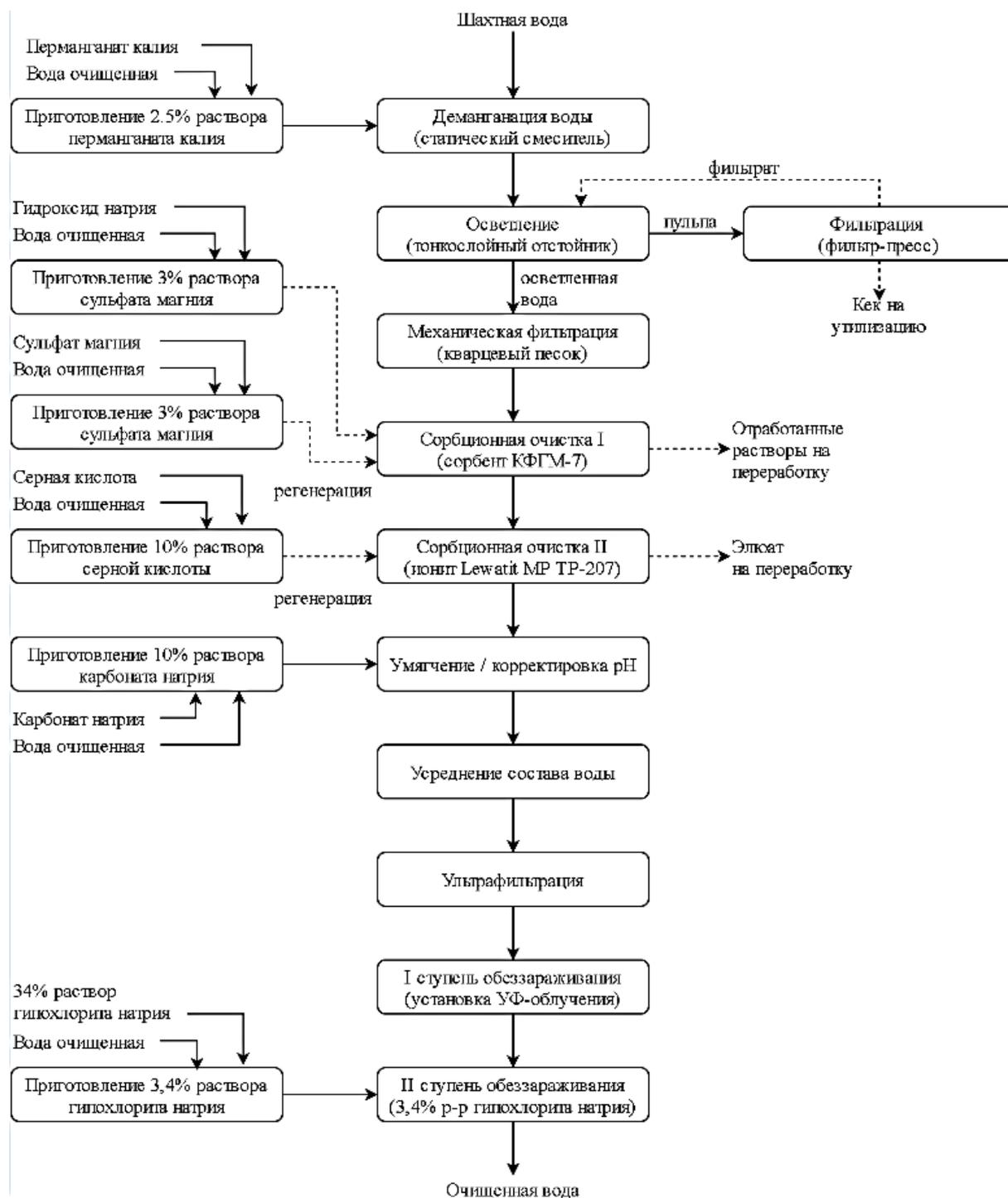


Рис. 7.12. Альтернативная технологическая схема очистки шахтной воды

условиях на минеральных сорбентах: гранулированный оксид алюминия, КФГМ-7 на основе каолина, «Greensand» на основе глауконита, при соотношении Ж:Т = 50 и продолжительности контакта 120 мин. Сорбент КФГМ-7 был предварительно активирован путем последовательного выдерживания в 3 % растворах сульфата магния и гидроксида натрия. Степени извлечения марганца составили, %: 99 КФГМ-7; 83  $Al_2O_3$  гранулированный; 67 «Greensand».

На второй стадии исследований были опробованы различные способы реагентной очистки дренажной воды с последующей фильтрацией:

- озонирование (продувка сжатым воздухом с примесью озона; расход озона – 150 мг/дм<sup>3</sup>; продолжительность операции  $\tau = 15$  мин);
- обработка 5 % раствором Na<sub>2</sub>S (расход – 14 мг/дм<sup>3</sup> по сухому реагенту; перемешивание  $\tau = 15$  мин);
- обработка перманганатом калия (добавление реагента в виде 1% раствора; расходы – от 1 до 4 мг/дм<sup>3</sup> по сухому реагенту; перемешивание в течение 15 мин.).

Лучшие результаты очистки получены при использовании KMnO<sub>4</sub>, когда содержание Mn при продолжительности контакта 15 мин удалось снизить до 28 % от исходного уровня, а Zn – до 22 %, что превышает требования НДС.

Для оптимизации расхода KMnO<sub>4</sub>, позволяющего полно окислить и осадить Mn и Fe в дренажной воде, диапазон доз реагента был расширен: от 0,5 до 8,0 мг/дм<sup>3</sup>, а продолжительность контакта при перемешивании была увеличена до 30 мин. Полученные результаты свидетельствуют о том, что добавление перманганата калия в количестве 2,0-2,5 мг/дм<sup>3</sup> обеспечивает достижение нормативных и наилучших показателей очистки дренажной воды: содержание марганца в ней снизилось на 97 %, а цинка – на 95 %; содержания железа и свинца – меньше нижнего предела обнаружения.

Опробована очистка дренажной воды в динамических условиях на двух установках, первая из которых включала в себя фильтрацию через кварцевый песок и минеральный сорбент (КФГМ-7), а вторая в дополнение к тем же стадиям очистки, предусматривала предварительную обработку дренажной воды KMnO<sub>4</sub>, исходя из расхода 2,5 мг/дм<sup>3</sup> (по сухому реагенту) и продолжительности контакта 30 мин. Объемы загрузок кварцевого песка (крупностью частиц 0,8-1,2 мм) и сорбента КФГМ-7 составляли по 70 см<sup>3</sup>. Дренажная вода подавалась на установки с расходом около 2,5 у.о./час из напорных емкостей.

Полученные данные исследований свидетельствуют о том, что очистка дренажной воды без предварительной обработки перманганатом калия происходит

не в полной мере и не отличается стабильностью показателей при изменении ее состава. Превышения нормативов по марганцу и цинку наблюдаются после 80 у.о. обработанной воды, по железу – после 120 у.о.; конечное содержание свинца в большинстве случаев не удовлетворяет требованиям.

Очистка дренажной воды с использованием перманганата калия продемонстрировала несопоставимо лучшие результаты: содержание всех примесей находилось на стабильном низком уровне, не превышающем НДС. Установлено, что добавление перманганата калия перед стадией механической очистки дренажной воды способствует снижению содержания примесей до уровней НДС, что впоследствии уменьшает нагрузку и на сорбционный фильтр. При использовании  $\text{KMnO}_4$  марганец (II), железо (II) окисляются до марганец (IV), железо (III) с образованием нерастворимых соединений, задерживаемых на кварцевом песке. Гидроксид железа способствует коагуляционной очистке воды от цинка и свинца за счет формирования железосодержащих мицелл, склонных к реакциям включения и образованию ферритных комплексов. Остаточные содержания примесей удаляются на КФГМ-7 за счет реакций ионного обмена с содержащимся в структуре сорбента гидроксидом магния.

Данная технологическая схема реализована в пилотном масштабе на АО «Уралэлектромедь» с производительностью 1 м<sup>3</sup>/час. Учитывая объем шахтного водоотлива на территории г. Верхняя Пышма (~4,5 млн. м<sup>3</sup> в год), внедрение данной технологии позволит решить вопрос хозяйственно-питьевого обеспечения на АО «Уралэлектромедь» и расширяющегося г. Верхняя Пышма.

На основании комплекса лабораторных и опытно-промышленных работ был подготовлен проект 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. В данном проекте предполагается выполнение следующих мероприятий: использование существующих скважин и насосов для откачки шахтных вод; прокладка подающего трубопровода от водозабора до проектируемого здания водоочистных сооружений размерами 66×36×12 м; очистка подземной воды на проектируемых водоочистных сооружениях; подача подготовленной воды в

резервуары чистой воды и далее в централизованную сеть хозяйственно-питьевого водоснабжения; вывоз (откачка) элюатов и отмывочных вод на нейтрализацию; вывоз кека на полигон.

Расчет текущих затрат на очистку шахтной воды представлен в табл. 7.38.

Таблица 7.38. Калькуляция себестоимости очистки шахтной воды

Статья затрат	Ед. изм.	Цена за ед., руб.	На 1 м <sup>3</sup>		На годовой объем	
			Кол-во	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, тыс. руб.
<b>1. Сырье и материалы</b>				<b>8,074</b>		<b>35 373,5</b>
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 МС <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
1.11 ТЗР <sup>2</sup>	руб.	-	-	0,726	-	3 179,9
1.12 вывоз кека	т	900,00	0,0001	0,090	438,0	394,2
<b>2. Энергетические затраты</b>				<b>5,168</b>		<b>22 741,9</b>
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	нм <sup>3</sup>	0,63	0,0420	0,026	183960	115,9
<b>3. Заработная плата<sup>3</sup></b>				<b>5,989</b>		<b>26 233,5</b>
<b>4. Социальные отчисления</b>				<b>1,869</b>		<b>8 186,7</b>
<b>5. Общепроизводственные расходы</b>				<b>25,315</b>		<b>110 883,2</b>
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	м <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
<b>6. Общехозяйственные расходы</b>				<b>0,279</b>		<b>1 222,8</b>
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
<b>Итого по п.1-6</b>				<b>46,69</b>		<b>204 641,6</b>
<b>7. Получение попутной продукции<sup>8</sup></b>				<b>- 0,83</b>		<b>- 3 624,9</b>
<b>Итого по п.1-7</b>				<b>45,86</b>		<b>201 016,7</b>

<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.

Сумма капитальных вложений в строительство станции очистки ~551 млн. руб. Себестоимость получения 1 м<sup>3</sup> очищенной по сорбционной технологии шахтной воды может составить 45,86 руб (без НДС). Кроме этого, концентрирование ионов никеля и меди в элюаты позволит получить ~8 т медного купороса и ~22 т никелевого купороса с экономическим эффектом ~4 млн. руб/год.

#### **7.4. Мембранная технология очистки шахтных вод**

Наряду с сорбционной была опробована мембранная технология очистки шахтной воды.

Обратный осмос – один из наиболее эффективных способов очистки воды. По укрупненным оценкам около 50 % всех существующих в мире систем обратного осмоса применяется для очистки солоноватых и морских вод; до 40 % установок используется для получения дистиллированной воды в электротехнической, фармацевтической, химической отраслях промышленности и электроэнергетике; менее 10 % применяются в производстве продуктов питания. Использование технологии обратного осмоса для очистки промышленных сточных и шахтных вод пока не нашло широкого применения.

Очистку ШВ проводили на опытной установке, состоящей из двух модулей: ультраfiltrации (МУФ) и обратного осмоса (МОО) (рис. 7.13). Исходную воду подавали на МУФ для предварительной очистки от взвешенных веществ и крупномолекулярных соединений размерами более 0,1 мкм с помощью полуволоконных мембран из поливинилдифторида (Microza UNA 620A) общей площадью поверхности 50 м<sup>2</sup>. Каждые 40 мин производили продувку модуля сжатым воздухом и обратную промывку для удаления слоя осадка с мембран.

Химическую промывку проводили один раз в неделю 0,8 % раствором

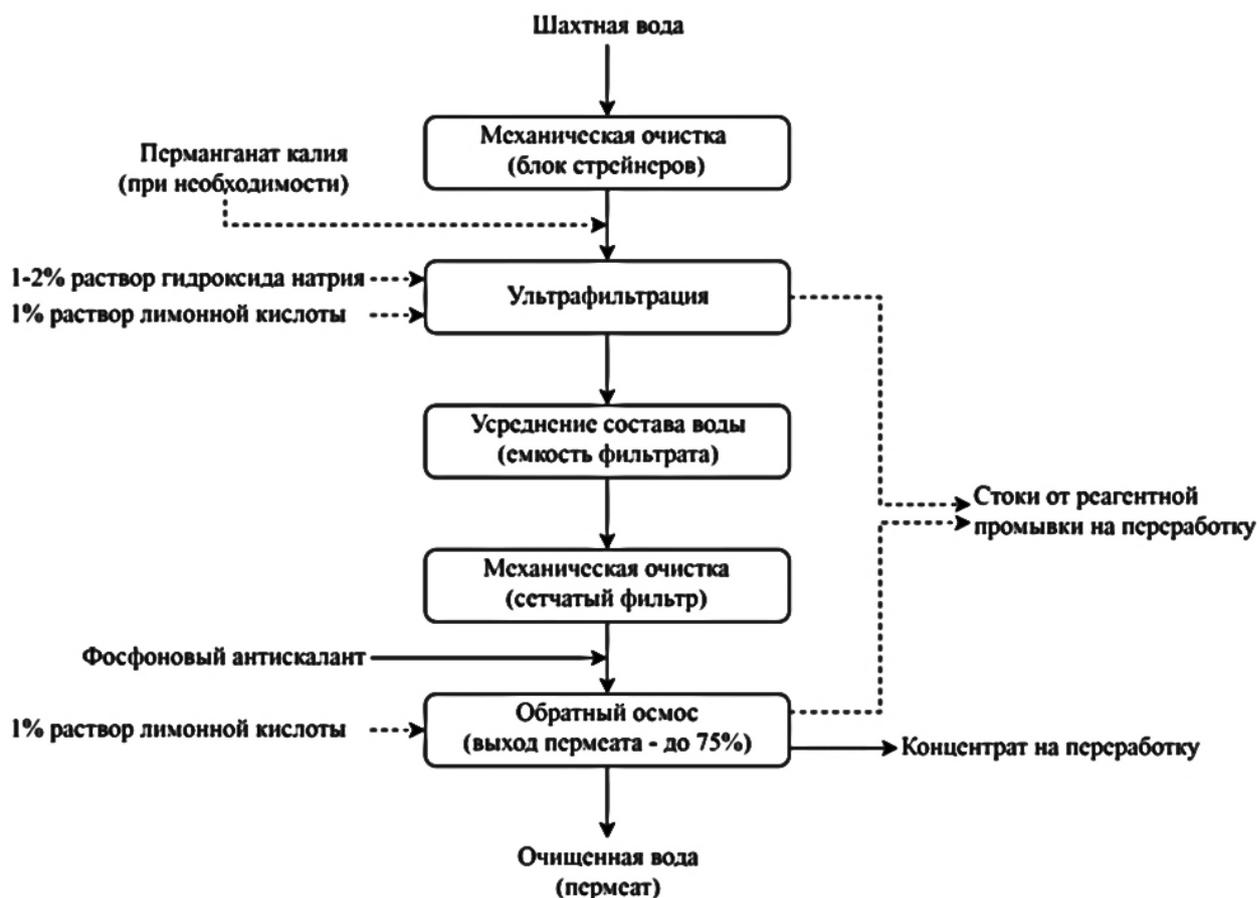


Рис. 7.13. Технологическая схема обратноосмотической очистки ШВ

гидроксида натрия или 1% раствором лимонной кислоты. Глубокую очистку (химическую мойку) осуществляли один раз в три месяца 2 % раствором щелочи. После ультрафильтрации воду направляли на механический фильтр с сеткой 50 мкм и затем – в МОО для более глубокой очистки на тонкопленочных полиамидных мембранах (Filmtec BW30 4040) пористостью 0,1 нм и селективностью 99,2 %. Для предотвращения отложения солей жесткости на поверхности мембран обратного осмоса в воду после модуля микрофильтрации дозировали антискалант – Na-соли кислот: метилиминодиметилфосфоновой и нитрилтриметилфосфоновой. Выход пермеата (очищенной воды) с опытной установки составил 50–75 % от исходного объема при неизменном качестве. Химическую очистку мембран модуля обратного осмоса проводили один раз в месяц 1 % раствором лимонной кислоты.

Результаты контроля химического состава воды приведены в табл. 7.39. Содержание примесей и прочие показатели, не указанные в таблице, существенно ниже предельных значений, указанных в СанПиН 2.1.4.1074-01.

Таблица 7.39. Показателей технологии обратного осмоса

Объект исследования	Содержание примесей, мг/дм <sup>3</sup>					ПО <sup>2</sup>	М <sup>3</sup>	Ж <sup>4</sup>	рН
	Mn	Fe	Ni	Cu	СС <sup>1</sup>				
Норматив	0,10	0,30	0,10	1,00	999	5,0	1,5	7,0	6-9
Шахтная вода	0,67	0,32	1,33	0,37	760	1,24	1,3	11,4	7,0
Вода после ультрафильтрации	0,67	0,05	1,33	0,37	755	1,20	0,6	11,4	7,1
Пермеат	0,01	0,05	0,01	0,01	45	0,2	0,6	0,2	5,4

Обозначения: 1 – солесодержание (мг/дм<sup>3</sup>); 2 – перманганатная окисляемость, (мг[O<sub>2</sub>]/дм<sup>3</sup>); 3 – мутность, (мг/дм<sup>3</sup>); 4 – общая жесткость, (°Ж)

Очистка шахтной воды методом обратного осмоса на пилотной установке производительностью 1 м<sup>3</sup>/час позволяет эффективно удалить ионы марганца (более 98,5 %), железа (более 84,5 %), никеля (более 99 %), меди (более 96,5 %), селена (более 95,5 %), кремния (более 95 %), снизить перманганатную окисляемость (более 70 %), мутность (не менее 50 %), общую жесткость (более 98 %), содержание сухого остатка (более 93,5 %).

При очистке шахтной воды обратным осмосом происходит снижение значения рН (до ~5,5), что связано с практически полным ее обессоливанием и наличием в воде растворенного углекислого газа. При использовании воды в хозяйственно-питьевых целях выходом из данной ситуации может быть пропускание пермеата через доломитовую крошку СаMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> для повышения уровня рН и общей минерализации воды.

Часть испытаний проводилась в условиях дозирования раствора 1 % KMnO<sub>4</sub> (расход 0,2 дм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>) перед МУФ. Добавление данного реагента в воду, содержащую железо и марганец, является широко известным методом деманганаии и обезжелезивания: окисляются Mn<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> с образованием нерастворимых MnO<sub>2</sub> и Fe(OH)<sub>3</sub>. При этом MnO<sub>2</sub> действует как адсорбент и катализатор, ускоряя процесс окисления указанных примесей. Введение раствора KMnO<sub>4</sub> в исходную ШВ позволило провести процесс окисления растворенного марганца: снижение содержания примеси в воде (> 90 %) после МУФ.

Результаты контроля качества концентрата (медианные значения) после МОО при его выходе 25 % по входящему потоку показали, что в период дозирования KMnO<sub>4</sub> в ШВ содержание марганца в концентрате снизилось более чем в 6 раз.

Определены основные технико-экономические показатели работы установки обратного осмоса в пересчете на 1 м<sup>3</sup>/час очищенной воды при ее выходе 75 % от входящего потока (табл. 7.40).

Таблица 7.40. Показатели работы установки обратного осмоса

Модуль	Расход реагентов, кг/м <sup>3</sup>					Пром. вода, % исх.	Пермеат, % исх.	Электро-энергия, кВт·ч/м <sup>3</sup>
	NaOH	NaOCl (19 %)	Лимон. кислота	KMnO <sub>4</sub>	Анти-скалант			
МУФ	1,33·10 <sup>-4</sup>	4,37·10 <sup>-5</sup>	2,2·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-6</sup>	–	1,1	–	0,47
МОО	1,67·10 <sup>-4</sup>	–	1·10 <sup>-3</sup>	–	5·10 <sup>-3</sup>	0,9	1,6	2,95
Итого:	3·10 <sup>-4</sup>	4,37·10 <sup>-5</sup>	3,2·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-6</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	2,0	1,6	3,42

В рамках исследования были определены индексы стабильности Ланжелье (*LSI*) и Ризнера (*RSI*) для исходной шахтной воды, пермеата и концентрата, характеризующие склонность растворов к коррозии или накипеобразованию:

$$LSI = pH - pH_s;$$

$$RSI = 2pH_s - pH,$$

где pH – измеренный показатель кислотности раствора; pH<sub>s</sub> – показатель кислотности в условиях равновесного насыщения раствора карбонатом кальция.

Считается, что индекс Ланжелье наиболее информативен для оценки поведения воды по отношению к бетону и подобным материалам, а также в системах с малой скоростью потока (отстойниках, осветлителях, резервуарах). Индекс Ризнера используется для оценки воздействия воды на сталь (чугун) в системах, где скорость потока достаточна для предотвращения осаждения частиц (более 0,5 м/сек).

Показатели кислотности растворов в условиях насыщения карбонатом кальция (pH<sub>s</sub>) были определены с учетом медианных значений температуры (*f*<sub>1</sub>), содержания кальция (*f*<sub>2</sub>), щелочности (*f*<sub>3</sub>) и общей минерализации (*f*<sub>4</sub>). Показатель pH<sub>s</sub> рассчитывался по формуле:

$$pH_s = f_1 - f_2 - f_3 + f_4$$

Результаты расчета индексов стабильности Ланжелье и Ризнера для шахтной воды, пермеата и концентрата МОО сведены в табл. 7.41.

Полученные значения свидетельствуют о том, что шахтная вода по индексу Ланжелье имеет очень легкую склонность к коррозии ( $-0,2 < LSI < -0,5$ ), а по

Таблица 7.41. Индексы стабильности Ланжелье и Ризнера для ШВ

Объект	$pH_s$	pH	$LSI$	$RSI$
ШВ	7,43	7,03	-0,4	7,83
Пермеат МОО	10,38	5,35	-5,03	15,41
Концентрат МОО	6,68	7,47	0,79	5,89

индексу Ризнера – легкую ( $7 < RSI < 8$ ). Пермеат МОО по индексу Ланжелье характеризуется чрезвычайно высокой коррозионной активностью ( $LSI > -5$ ), аналогично и по индексу Ризнера ( $RSI > 10$ ). Концентрат МОО по индексу Ланжелье имеет склонность к накипеобразованию ( $0,5 < LSI < 1$ ), по индексу Ризнера – к легкому накипеобразованию ( $5,8 < RSI < 6$ ). Это необходимо учитывать при проектировании и конструировании промышленной установки для очистки шахтной воды.

Очистка шахтной воды сорбционным методом также позволяет полностью удалить ионы марганца, железа, никеля, меди; снизить мутность; уменьшить на 50 % общую жесткость при неизменной перманганатной окисляемости и pH; вместе с этим происходит небольшой рост содержания (10–15 %) в очищенной воде, которая соответствует хозяйственно-питьевому стандарту качества.

Обратный осмос обладает существенным недостатком по сравнению с ионным обменом – большим количеством образующихся сточных вод. Проведенные испытания показали возможность образования концентрата в количестве до 25 % от объема исходной шахтной воды. При реализации трехступенчатой системы обратного осмоса выход концентрата может быть уменьшен до 2 %, однако это приведет к существенному увеличению себестоимости получения очищенной воды.

Сорбционная технология имеет важное преимущество перед обратным осмосом: в случае наличия в воде ценных примесей, таких как цветные металлы (медь, никель), существует возможность их селективного разделения по стадиям сорбционной очистки.

На основании проведенных испытаний были разработаны технико-экономические обоснования создания систем очистки шахтной воды производительностью 500 м<sup>3</sup>/час по технологии обратного осмоса. В табл. 7.42

приведены суммы капитальных вложений, необходимых для реализации проекта обратного осмоса.

Таблица 7.42. Капитальные вложения в основные средства (без учета НДС)

Вид основных средств	Сумма, тыс. руб.	Доля, %	Амортизация, %	Амортизация тыс. руб.
Оборудование	401 150	48,96	16,4	65 788,6
в т. ч. мембранные модули	256 676	31,33	20,0	51 335,2
Строительно-монтажные работы	285 149	34,80	3,3	9 409,9
Прочие	133 042	16,24	10,0	13 304,2
Итого	819 341	100	–	88 502,7

Себестоимость очистки 1 м<sup>3</sup> шахтной воды по сорбционной и мембранной технологиям приведена в табл. 7.43.

Таблица 7.43. Себестоимость очистки 1 м<sup>3</sup> шахтной воды (без учета НДС)

Статья затрат	Ионный обмен	Обратный осмос
	Сумма, руб.	Сумма, руб.
Сырье и материалы	8,074	4,499
Энергетические затраты	5,168	4,509
Заработная плата	5,989	5,436
Социальные отчисления	1,869	1,696
Общепроизводственные расходы:	25,315	52,103
амортизация	16,216	21,512
содержание и текущий ремонт	4,054	5,378
переработка стоков	0,422	18,154
Общехозяйственные расходы	0,279	0,462
Итого	46,69	68,71

Для мембранной технологии преобладает доля оборудования (~49 %) и стоимости мембранных модулей (~31 %) в общей сумме капитальных вложений.

В структуре общепроизводственных расходов для сорбционной технологии очистки преобладают амортизационные отчисления (37 %), вследствие использования дорогостоящего катионита. В случае с обратным осмосом амортизационные отчисления, связанные с применением мембранных модулей, достигают 29 % текущих затрат, но также существенна статья расходов, связанная с переработкой концентрата (97 820 м<sup>3</sup>/год) – 32 %.

## 7.5. Сорбция индия на «Метозоле»

Укрупненно-лабораторные испытания. Сорбцию индия в из производственного раствора состава, г/дм<sup>3</sup>: 19,6 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 6,2 Fe<sup>2+</sup>; 67 Zn<sup>2+</sup>; 0,084 In<sup>3+</sup>, со скоростью пропускания  $V_{\text{ж}}/V_{\text{реагент}} = 1-2,7 \text{ час}^{-1}$  или 4,8–12,7 см<sup>3</sup>/(см<sup>2</sup>·час) при температуре 298–328 K осуществляли в колонках (d = 2,0 см, h = 40 см) реагентом «Метозоль» 15 см<sup>3</sup> (m = 0,75 г; ρ = 1,8 г/см<sup>3</sup>; r<sub>o</sub> = 25·10<sup>-7</sup> см; S = 50 м<sup>2</sup>), иммобилизованным на кварцевом песке (d = 1,5–2 мм; L<sub>сл</sub> = 11,8 см; V = 37 см<sup>3</sup>; порозность слоя ε = (V-V<sub>s</sub>)/V = (37-22)/37 ≈ 0,4) с помощью неионогенного флокулянта – 1 % «Праестол-2500» (V = 0,25–0,3 см<sup>3</sup>). Порции раствора после сорбции объемом 10, 25 и 50 см<sup>3</sup> анализировали на остаточную концентрацию ионов In<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> (рис. 7.14).

Десорбцию индия после его извлечения на реагенте «Метозоль» осуществляли раствором HCl (1:1) при температуре 298 K.

Динамику поглощения ионов In<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> реагентом «Метозоль» изучали методом фронтальной хроматографии путем построения выходных кривых сорбции при удельной скорости пропускания раствора (удельной нагрузке)  $V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}} = 1,0-2,7 \text{ час}^{-1}$  и температуре 298–328 K. Постоянство подачи раствора обеспечивали с помощью перистальтического насоса. Выходные кривые представляли в координатах  $C/C_0 = f(V_{\text{ж}}/V_{\text{реагент}})$  и  $\alpha = f(V_{\text{ж}}/V_{\text{реагент}})$ , где  $V_{\text{ж}}$ ,  $V_{\text{реагент}}$  – объемы раствора, прошедшего через колонку, и реагента «Метозоль», соответственно;  $C/C_0$  – отношение концентраций ионов в порции фильтрата и исходном растворе; α, % – степень извлечения ионов металлов из раствора. Относительную объемную ширину сорбционного фронта  $\Delta V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}}$  (0,15–0,85) измеряли между точками  $C/C_0 = 0,15$  и  $C/C_0 = 0,85$ . Отношение емкостей ДООЕ/ПДООЕ является показателем степени использования слоя ионита (η). Показано, что в динамическом режиме ионы Fe<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> не сорбируются на

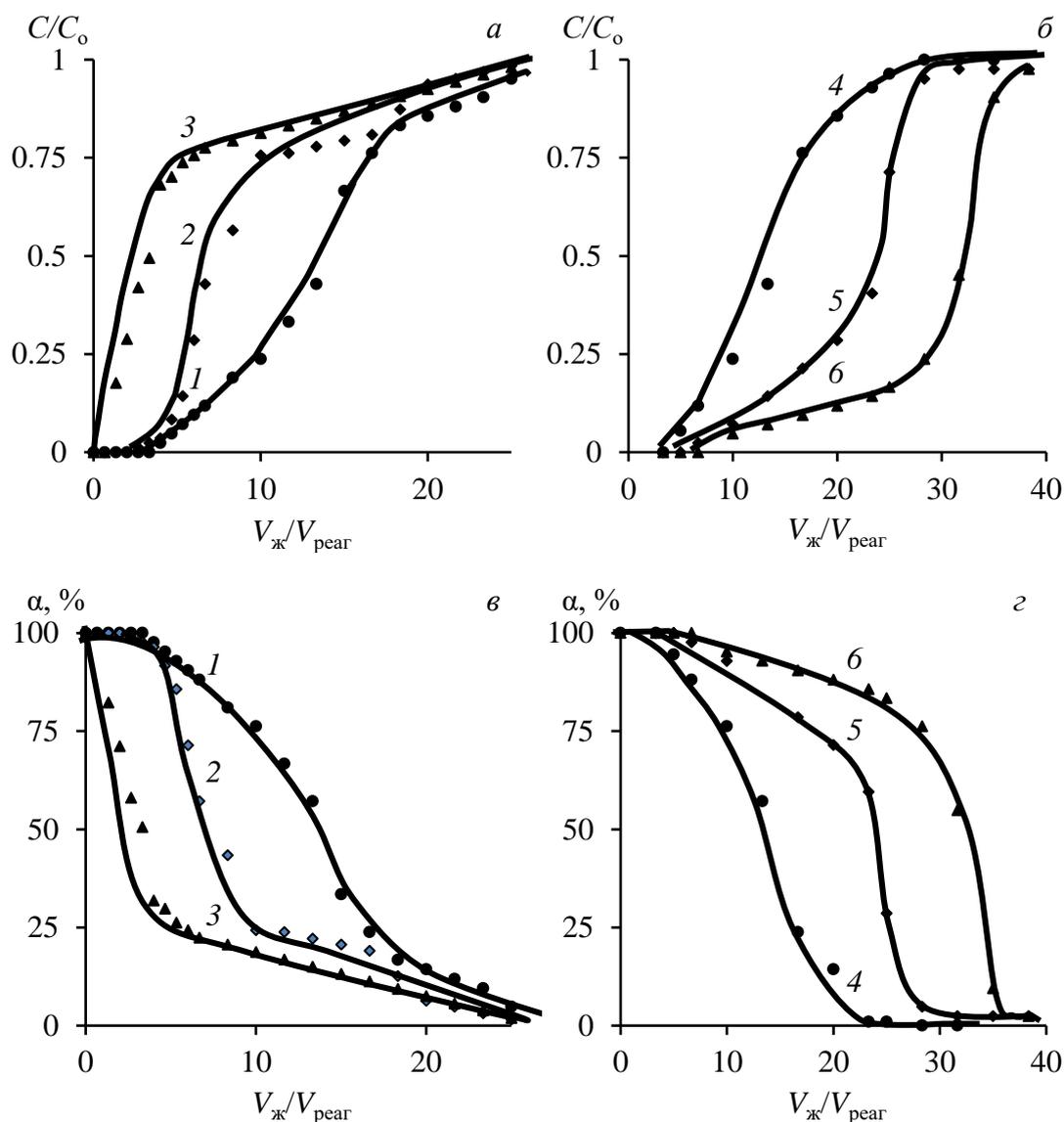


Рис. 7.14. Зависимости « $C/C_0 - V_{ж}/V_{реаг}$ » (а, б) и « $\alpha - V_{ж}/V_{реаг}$ » (в, г) для сорбции ионов индия на реагенте «Метозоль» в динамическом режиме при скорости фильтрации раствора  $V_{ж}/V_{реаг}$ , час<sup>-1</sup>: 1,0 (1,4–6); 2,0 (2); 2,7 (3), и температуре, K: 298 (1–4); 313 (5); 328 (6)

реагенте «Метозоль». Механизм адсорбции в статическом режиме исследованных макрокомпонентов основан на установлении межмолекулярных связей с активными центрами на поверхности модифицированного алюмосиликата. При ведении процесса в динамическом режиме первично адсорбированные ионы  $Zn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  вытесняются ионами  $In^{3+}$ , входящего в состав хелатных соединений с активными группами ди-2-этилгексилфосфорной кислоты [443, 444].

Выходные кривые сорбции ионов индия в исследованных интервалах удельной нагрузки ( $V_{ж}/V_{реагент} = 1-2,7$  час<sup>-1</sup>) и температуры ( $T = 298-328$  K) имеют преимущественно S-образную форму; точка перегиба смещена в область низких

значений удельного объема пропущенного раствора ( $V_{ж}/V_{реаг}$ ) или малой продолжительности процесса, что свидетельствует о замедлении скорости диффузии ионов в сорбенте (рис. 7.15 а–г).

Оценки ширины хроматографического фронта ( $\Delta V_{ж}$ ) и скорости движения средней точки фронта ( $\omega_{0,5}$ , см/час) при различных параметрах процесса сорбции приведены в табл. 7.52.

Таблица 7.52. Параметры выходных кривых сорбции  $\text{In}^{3+}$  в динамике на «Метозоль»

$V_{ж}/V_{реаг}$ , час <sup>-1</sup>	$\Delta V_{ж}/V_p$	$V_{ж(дпр)}/V_p$	$V_{ж(ур)}/V_p$	$\omega_{0,5}$ , см/час	ДООЕ	ПДООЕ	$\eta$
					ммоль-экв/г		
Температура 298 К							
1,0	12,10	3,333	28,333	4,78	0,1463	0,5722	0,226
2,0	12,24	1,999	26,666	9,55	0,0878	0,3971	0,221
2,7	12,35	0,666	24,999	12,74	0,0293	0,2375	0,123
T, К	$V_{ж}/V_{реаг} = 1,0 \text{ час}^{-1}$						
313	11,64	4,999	38,333	4,78	0,2195	0,9129	0,24
328	10,24	6,666	41,666	4,78	0,2926	1,2925	0,256

С ростом скорости ( $\omega_{0,5}$ ) пропускания исходного раствора через колонку в интервале 4,78–12,74 см/час «проскок» ионов индия в фильтрат наступает значительно раньше ( $V_{ж(дпр)}/V_p = 3,33–0,66$ ), увеличивается ширина фронта хроматографического ( $\Delta V_{ж}/V_p = 12,1–12,35$ ), снижается полная динамическая обменная емкость (ПДООЕ = 0,572–0,237 ммоль-экв/г) и степень использования слоя ионита ( $\eta = 0,226–0,123$ ). Ширина хроматографического фронта ( $\Delta V_{ж}/V_p = 12,1–10,24$ ) уменьшается с ростом температуры (298–328 К), поскольку увеличиваются ПДООЕ = 0,572–1,293 ммоль-экв/г (полная динамическая обменная емкость) и  $\eta = 0,226–0,256$  (степень использования слоя ионита). Выявленные зависимости показателей динамической сорбции от температуры и скорости пропускания раствора подтверждают лимитирование механизмом смешанной диффузией суммарной скорости процесса сорбции ионов индия.

При этом механизме коэффициенты диффузии определяют скорость извлечения ионов; на основании результатов проведенных опытов рассчитаны с использованием уравнения Туницкого [445]  $D_r$ , см<sup>2</sup>/с ионов индия – коэффициенты внутренней диффузии:

$$b = 3600\tau = (r^2/D_r)(1/\pi^2)[\ln(C_o/C_{пр}) - \ln(\pi^2/6)] \quad (7.1)$$

$$\Delta V_{\text{ж}} = a + bV_{\text{ж}}$$

$$\tau = (\Delta V_{\text{ж}}/V_{\text{ж}}) = (a/V_{\text{ж}}) + b$$

где  $\tau$ , час – время деструкции сорбционного фронта;  $V_{\text{ж}}$ , см<sup>3</sup>/час – объемная скорость истечения раствора, см<sup>3</sup>/час;  $\Delta V_{\text{ж}}$ , см<sup>3</sup> – объемная ширина сорбционного фронта в абсолютных единицах;  $a$ , см<sup>3</sup> – константа объема;  $b$ , час – коэффициент, определяемый по тангенсу угла наклона в координатах « $\Delta V_{\text{ж}} - V_{\text{ж}}$ »;  $C_{\text{пр}}$ , моль/дм<sup>3</sup> – «пороговая» концентрация иона в фильтрате;  $C_0$ , моль/дм<sup>3</sup> – исходная концентрация иона, моль/дм<sup>3</sup>;  $r_0$ , см – дисперсность ионита.

Применимость (7.1) обусловлена стационарным фронтом и выпуклостью изотермы сорбции. Ширина хроматографического фронта  $\text{In}^{3+}$  (табл. 7.52), линейно увеличивается с ростом скорости потока раствора (рис. 7.15) при  $r_0 = 25 \cdot 10^{-7}$  см;  $C_0 = 73,16 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{пр}} = 0,03C_0$ . С учетом найденных значений коэффициента  $b$  (рис. 4.26) по уравнению  $b = f(r^2/D_r)$  рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии ионов индия в реагенте «Метозоль» (табл. 7.53).

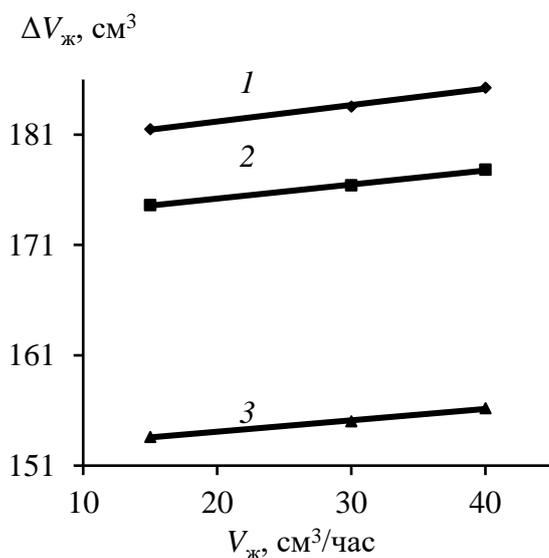


Рис. 7.15. Зависимость ширины хроматографического фронта ионов индия от скорости потока раствора

Таблица 7.53. Значения параметров процесса сорбции  $\text{In}^{3+}$  в динамике

$T, K$	$a, \text{см}^3$	$b, \text{час}$	$V_{\text{ж}}, \text{см}^3/\text{час}$	$\tau, \text{час}$	$R^2$	$D_r \cdot 10^{16}, \text{см}^2/\text{с}$
298	179,2	0,1489	15	12,10	0,996	35,6
			30	6,12		
			40	4,63		
313	172,7	0,1274	15	11,64	0,998	41,6
			30	5,88		
			40	4,45		
328	152,0	0,1032	15	10,24	0,995	51,4
			30	5,17		
			40	3,91		

Показано, что в интервале температур 298–328 K значения коэффициента внутренней диффузии возрастают:  $D_r = (36,6–51,4) \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с. Продолжительность размытия сорбционного фронта снижается, например,  $\tau = 12,10–4,63$  час, по мере увеличения скорости фильтрации раствора ( $V_{ж} = 15–40$  см<sup>3</sup>/час).

Соотношение между скоростью перемещения вещества от границы раздела фаз «жидкое–твердое» в омывающую фазу, которая определяется коэффициентом массоотдачи, и скоростью массопроводности в твердой пористой фазе отражает критерий подобия Био ( $Bi$ ), определяемый по уравнению Фурье [446]. Применительно к сорбционным процессам критерий Био характеризует продолжительность стадий внутри- и внешнедиффузионного массопереноса, в частности, при поглощении ионов индия реагентом «Метозоль». Значения  $Bi$  можно оценить с помощью модели динамики сорбции, включающей систему дифференциальных уравнений материального баланса, диффузии и равновесия при заданных начальных и граничных условиях [447]. Решения систем уравнений являются расчетные кривые сорбции, описывающие зависимость концентрации вещества во времени в растворе и в фазе сорбента от двух безразмерных параметров  $L$  и  $T$ , характеризующих длину слоя сорбента и продолжительность сорбции при внешне– (7.2) и внутридиффузионном (7.3) механизме массопереноса [448]:

$$T_{\text{внеш}} = K_d / \beta t \quad (7.2)$$

$$T_{\text{внут}} = r_o^2 / D_r t, \quad (7.3)$$

где  $K_d = C_{\text{In(реар)}} / C_{\text{In(ж)}}$  – коэффициент распределения;  $\beta$  – коэффициент массопереноса сорбата во внешнедиффузионной модели, с<sup>-1</sup>;  $D_r$  – коэффициент диффузии сорбата внутри гранул сорбента, см<sup>2</sup>/с;  $r_o$  – радиус гранул сорбента, см;  $t$  – продолжительность, с. Времена  $T_{\text{внеш}}$  и  $T_{\text{внут}}$  можно представить в виде обратных величин скорости внешней и внутренней диффузии, соответственно.

Коэффициент массопереноса  $H (Bi)$ , отражающий соотношение масштабов времени внутри– ( $T_{\text{внут}}$ ) и внешнедиффузионной ( $T_{\text{внут}}$ ) стадий массопереноса, может быть рассчитан с учетом уравнений (7.2) и (7.3):

$$H = T_{\text{внут}} / T_{\text{внеш}}$$

$$H = (\beta r^2)/(D_r K_d) \quad (7.4)$$

Согласно (7.4) коэффициент  $H$  связан с равновесными и кинетическими параметрами сорбции. Величина  $H$  определяет механизм кинетики процесса: при смешаннодиффузионном механизме массопереноса скорости внешней и внутренней диффузии сопоставимы ( $H \approx 1$ ); если  $H \gg 1$ , кинетика лимитируется внутренней диффузией; при  $H \ll 1$  скорость ионного обмена контролируется внешней диффузией [447, 448].

Внешнедиффузионный механизм сорбции характеризуется величиной  $\beta$  – внешнедиффузионным кинетическим коэффициентом, учитывающем одновременное действие разных факторов: гидродинамические условия – порозность слоя ( $\varepsilon$ ); форма и дисперсность зерен; скорость истечения раствора; свойства раствора – природа и концентрация ионов, вязкость и т.д.

В частности, значение  $\beta$  в разбавленных растворах для ионов индия ( $\lambda_{In} = 63,8 \text{ см}^2/(\text{ОмГ-экв})$ ) и реагента «Метозоль» ( $\varepsilon = (V-V_s)/V \approx 0,3$ ;  $d_o \sim 50 \text{ нм}$ ;  $L_{сл} = 30 \text{ см}$ ;  $\lambda_{H^+} = 349,8 \text{ см}^2/(\text{ОмГ-экв})$ ) можно рассчитать по уравнению:

$$\beta = 4,86 \cdot 10^{-4} [(1 - \varepsilon)/\varepsilon]^{1,53} \{ 1/[(Z_1/\lambda_1) + (Z_2/\lambda_2)]^{2/3} (v)^{0,47}/d_o^{1,53} \},$$

где  $Z_1$  и  $Z_2$  – заряды обменивающихся ионов;  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – эквивалентная электропроводность исследуемых ионов;  $v$  – линейная скорость фильтрации раствора, см/с;  $V$  – объем слоя;  $V_s$  – объем твердой фазы слоя [449].

Величины критерия Био ( $H$ ) и кинетического коэффициента ( $\beta$ ) для системы «индий – Метозоль» представлены в табл. 7.54.

Таблица 7.54. Значения параметров процесса сорбции  $In^{3+}$  в динамике

$T, K$	$v, \text{ см/час}$	$\beta, \text{ с}^{-1}$	$D_r \cdot 10^{16}, \text{ см}^2/\text{с}$	$K_d$	$H$
298			35,6	544	495
				284	948
				138	1952
313	4,78 9,55 12,74	153,4 212,5 244,7	41,6	909	254
				475	485
				231	998
328			51,4	2540	73
				1326	141
				644	290

Для оценки величины критерия Био по уравнению (7.4) использовали коэффициенты распределения  $K_d$  ионов, найденные по результатам динамических

опытов в области линейной зависимости  $C/C_0$  от объема пропущенного раствора ( $C_0 = 73,16 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>). Отношение концентраций сорбата и сорбтива равняется значениям  $K_d$ . Содержание сорбата определяли по разности концентраций раствора, подаваемого на сорбцию, и фильтрата на выходе, а также объема пропущенного раствора, отнесенного к массе сухой смолы.

Установлено, что при росте скорости истечения жидкой фазы ( $v = 4,78\text{--}12,74$  см/час) увеличиваются значения внешнедиффузионного кинетического коэффициента ( $\beta = 153,4\text{--}244,7$  с<sup>-1</sup>) при одновременном уменьшении коэффициентов распределения ионов ( $K_p = 544\text{--}138$  см<sup>3</sup>/г). Значения  $K_p$  возрастают ( $544\text{--}2540$  см<sup>3</sup>/г) с повышением температуры в интервале  $298\text{--}328$  К. Рассчитанные для ионов индия значения  $H \geq 100$ , что соответствует критерию внутридиффузионного механизма кинетики сорбции. Из выражения (7.4) следует, что отношение продолжительности стадий гелевого и пленочного массопереноса равняется критерию Био. Времена  $T_{\text{внут}}$  и  $T_{\text{внеш}}$  можно представить в виде обратных величин скорости внешней и внутренней диффузии соответственно. Для этой ситуации установлено, что при соизмеримых скоростях пленочной диффузии ионов  $\text{In}^{3+}$  скорость гелевой диффузии индия возрастает при повышении температуры.

Учитывая высокую удельную поверхность реагента «Метозоль» ( $\sim 70$  м<sup>2</sup>/г), следует отметить, что количественные показатели сорбции ионов индия в динамическом режиме во многом определяются процессами внешней диффузии через пограничный вязкий слой жидкости к поверхности зерна и последующего химического взаимодействия с ионогенными группами поверхностного слоя сорбента, что подтверждает наличие прямолинейной зависимости в координатах « $\ln\beta - \ln v$ » (рис.7.16):

$$\ln\beta = 0,4749 \cdot \ln v + 7,635; R^2 = 0,999$$

При десорбции индия с удельной скоростью пропускания солянокислого раствора  $V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}} = 1,0$  час<sup>-1</sup> получены две фракции объемом 7,0 и 8,3 см<sup>3</sup> с концентрацией индия 0,63 и 0,29 г/дм<sup>3</sup>, соответственно. Степень регенерации сорбента «Метозоль» составила свыше 95 %.

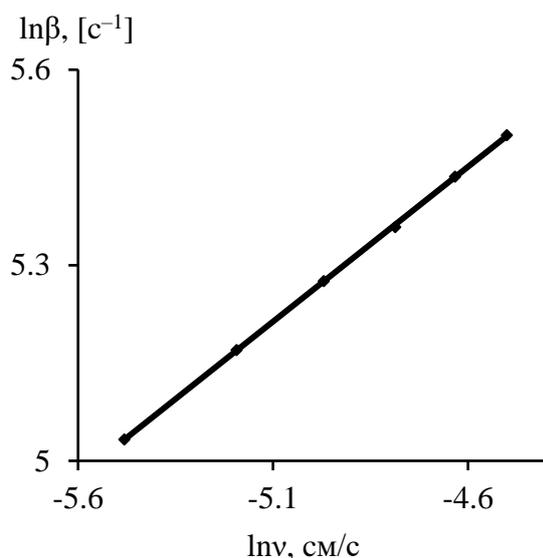


Рис. 7.16. Логарифмическая зависимость коэффициента массопереноса сорбата во внешнедиффузионной модели от линейной скорости фильтрации раствора

Укрупненные испытания по сорбции индия в динамике из производственного предварительно восстановленного ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) раствора состава, г/дм<sup>3</sup>: 0,09  $\text{In}^{3+}$ , 5,9  $\text{Fe}^{2+}$ ; 74,2  $\text{Zn}^{2+}$ ; 21,2  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; с объемной скоростью пропускания  $V_{\text{ж}} = 25$  дм<sup>3</sup>/час при температуре 328 K осуществляли в вельц-цехе ОАО «Электроцинк» в трех (№№ 1–3) последовательно соединенных ионообменных колонках ( $d = 2,0$  дм,  $h = 8$  дм;  $V = 25$  дм<sup>3</sup>) реагентом «Метозоль» суммарным объемом 30 дм<sup>3</sup> ( $m = 1,5$  кг;  $\rho = 1,8$  г/см<sup>3</sup>;  $r_o = 25 \cdot 10^{-7}$  см;  $S = 1 \cdot 10^5$  м<sup>2</sup>), иммобилизованным на кварцевом песке ( $d = 1,5\text{--}2$  мм;  $\Sigma L_{\text{ст}} = 24$  дм;  $\Sigma V = 75$  дм<sup>3</sup>; порозность слоя  $\varepsilon = (V - V_s)/V = (25 - 15)/25 \approx 0,4$ ) с помощью неионогенного флокулянта – 1 % «Праестол-2500» ( $\Sigma V = 0,5\text{--}0,6$  дм<sup>3</sup>). Постоянство подачи раствора обеспечивали с помощью насоса перистальтического «ВНЗ-V PER». Порции раствора после сорбции на выходе из последней (третьей) колонки объемом 20, 50 и 100 дм<sup>3</sup> анализировали на остаточную концентрацию ионов  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  атомно-адсорбционным методом на приборе «АА-7000» (Shimadzu); концентрацию кислоты определяли титрованием. Процесс сорбции индия вели до «проскока» – момента появления в фильтрате индия, после чего первую ступень (колонку) выводили на регенерацию. После регенерации первую колонку подключали в качестве третьей ступени сорбции и возобновляли процесс извлечения индия из раствора вплоть до наступления следующего «проскока» металла. По объему до «проскока» и объему насыщения рассчитали рабочую (ДООЕ) и полную (ПДООЕ) динамическую обменную емкость.

Десорбцию индия из реагента «Метозоль» ( $V_p = 25 \text{ дм}^3$ ) осуществляли 25  $\text{дм}^3$  раствора HCl (1:1) с объемной скоростью пропускания  $V_{ж} = 12,5 \text{ дм}^3/\text{час}$  при температуре 298 K. Всего было проведено три цикла «сорбция–регенерация» на колонках №№ 1–3. Полученные результаты даны в табл. 7.55.

Таблица 7.55. Сорбции и десорбции индия на реагенте «Метозоль»

№ цикла	Сорбция			Десорбция			
	$V_{ж(дпр)}/V_p$	ДОЕ	ПДОЕ	$V_{ж}/V_p$	In, г/дм <sup>3</sup>	HCl, г/дм <sup>3</sup>	
		мг/г				Исход.	Остаток
1	187	11,2	49,5	1	0,225	180	178
2	62	11,1	48,9	1	0,45	178	175
3	61	11,0	48,3	1	0,675	175	172

В ходе укрупненных испытаний воспроизведены ранее выявленные основные параметры процесса в динамическом режиме: подтверждены значения динамической и полной динамической объемных емкостей реагента «Метозоль» для индия, которые соответственно равны  $\sim 11,0$  и  $\sim 49,0$  мг/г при объемной скорости пропускания исходного раствора  $V_{ж}/V_p = 1 \text{ час}^{-1}$ ; при проведении трех циклов «сорбция–десорбция» абсолютные значения ДОЕ и ПДОЕ остались, практически неизменными, что свидетельствует о высоких технологических свойствах реагента «Метозоль»; в процессе десорбции раствором соляной кислоты (1:1) индий полностью переходит в состав элюата, повторное использование которого на стадии регенерации свежих порций реагента «Метозоль» позволяет наращивать концентрацию индия в жидкой фазе.

Метод можно рекомендовать к промышленному внедрению.

#### Сорбция в динамическом режиме индия на «Метозоль»

При обосновании производственной схемы селективного извлечения индия на «Метозоль» после растворения вельц-оксида Zn-производства состава, г/дм<sup>3</sup>: 0,084 In<sup>3+</sup>; 67,0 Zn<sup>2+</sup>; 6,2 Fe<sup>2+</sup>; 19,6 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, для проведения расчетов приняты: цикл работы – 300 сут/год; скорость подачи раствора – 4 м<sup>3</sup>/час (рис. 7.17, 7.18).

Рассмотрим технологические параметры отдельных операций.

Сорбционное извлечение индия осуществляют подачей по направлению «сверху–вниз» исходного раствора выщелачивания вельц-оксида из емкости (рис. 6.22, поз. 4) на каскад из четырех ступеней (I–IV), которыми являются

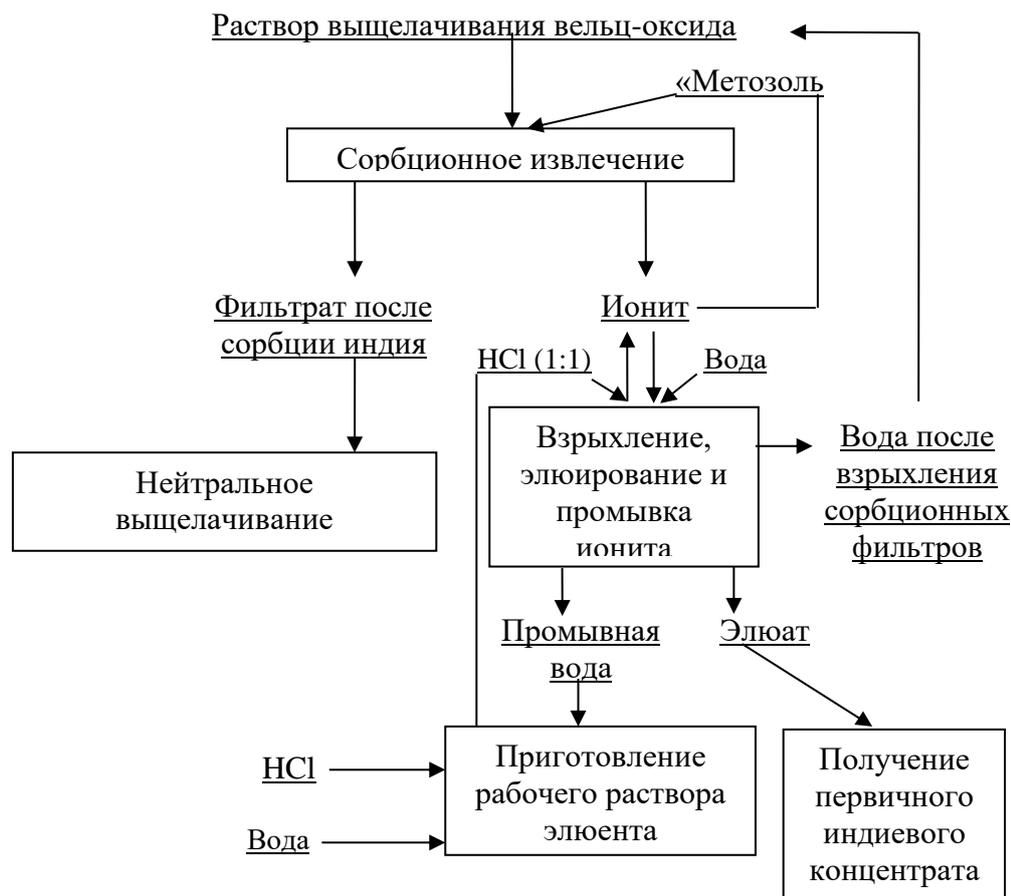


Рис . 7.17. Принципиальная технологическая схема извлечения индия из растворов цинкового производства

последовательно работающие сорбционные фильтры №№ 1–4. Количество последовательно работающих аппаратов (поз. 1) обусловлено при температуре 55–60 °С и удельной объемной скорости истечения  $V_{ж}/V_{реак} = 1$  отношением предельной и обменной емкостями в динамике, мг/г: ПДОЕ/ДОЕ = 49,47/12,4  $\approx$  4. Масса реагента «Метозоль» в сорбционных фильтрах рассчитывается, исходя из его емкости по ионам индия и равняется  $\sim 200$  кг или  $\sim 4$  м<sup>3</sup>. Цикл сорбции до замены реагента «Метозоль» при выбранной скорости истечения раствора определяется величиной ПДОЕ и равняется  $\sim 40$  час. По окончании цикла сорбции фильтр № 1 выводят на операции взрыхления загрузки и десорбции, а на сорбцию вслед за фильтром № 4 подключают фильтр № 5, который начинает работать как сорбционный фильтр IV ступени. Исходный раствор на сорбцию подают на фильтр № 2 в качестве I ступени. По истечении очередного цикла сорбции на десорбцию выводят фильтр № 2, а после фильтра № 5 подключают регенерированный фильтр

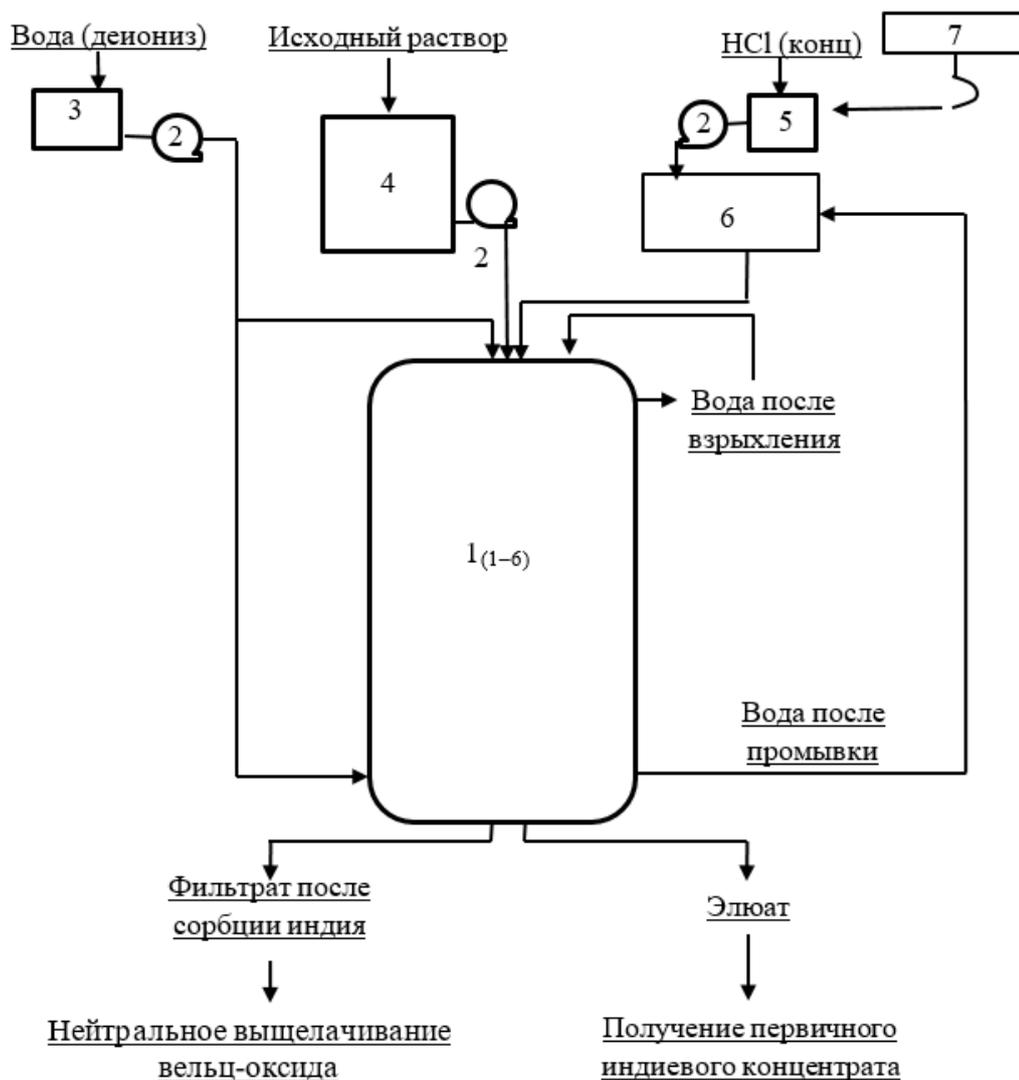


Рис. 7.18. Схема цепи аппаратов технологии извлечения индия  
 1 – сорбционные колонки (№№ 1–6); 2 – насосы; 3 – емкость для воды;  
 4 – емкость для раствора; 5 – емкость с HCl; 6 – реактор для элюента;  
 7 – кран-балка

№ 1, который начинает работать как сорбционный фильтр IV ступени.

Достижение полной обменной емкости (ПДОЕ) «Метозоль» и степени извлечения ионов индия свыше 95 % от содержания в растворах обеспечивает предлагаемый режим селективного извлечения металла после выщелачивания.

Отмывка, регенерация, взрыхление ионита осуществляются в одном аппарате – сорбционном фильтре, когда взрыхляют умягченной водой реагент после сорбции индия перед регенерацией (поз. 1<sub>(1)</sub>), которую подают по направлению снизу–вверх в количестве 6 м<sup>3</sup> в течение 1,5 час. После взрыхления ионита проводят десорбцию индия с одновременной регенерацией «Метозоль»

раствором элюента ( $\sim 180 \text{ г/дм}^3 \text{ HCl}$ ,  $V = 4 \text{ м}^3$ ) подаваемым из реактора (поз.6).

В индиевом элюате концентрация металла составляет  $\sim 1,7 \text{ г/дм}^3$ ; из этого промпродукта производят индиевый концентрат первичный.

Отмывку реагента от кислоты умягченной водой ( $V = 4 \text{ м}^3$ ;  $\tau = 2 \text{ час}$ ) осуществляют после элюирования индия и перевода «Метозоль» в Н-форму, для чего трубопровод деионизированной воды оборудуют регулируемой задвижкой. Первая порция промывных вод, объемом  $\sim 2 \text{ м}^3$  или 0,5 удельных объемов, используют для приготовления рабочего раствора элюента в реакторе (поз. 6). Оставшийся объем промывных вод обрабатывают на станцию нейтрализации.

Приготовление рабочего раствора элюента ( $\sim 180 \text{ г/дм}^3 \text{ HCl}$ ) производят в реакторе (поз. 6) куда подают  $\sim 2,0 \text{ м}^3$  концентрированной соляной кислоты и первую порцию промывных вод объемом  $V \approx 2,0 \text{ м}^3$  после элюирования индия из реагента «Метозоль» при включенной мешалке. Для получения готового элюента процесс перемешивания ведут не менее 5 мин после окончания загрузки концентрированной HCl, которую доставляют автотранспортом три раза в неделю в привозной полиэтиленовой емкости  $V = 3 \text{ м}^3$  (поз. 5) и кран-балкой (поз. 7) устанавливают на площадке. Подачу HCl в реактор (поз.6) проводят из привозной емкости (поз. 5) с помощью насоса-дозатора (поз. 2).

### **7.5.1. Технологические расчеты, выбор и характеристика основного производственного оборудования**

При выборе сорбционного фильтра и числа ступеней сорбции учитывали:

- производительность по раствору ( $0,084 \text{ г/дм}^3 \text{ In}$ )  $4 \text{ м}^3/\text{час}$ ;
- оптимальную удельную нагрузку на ионит  $V_{\text{ж}}/V_{\text{реак}} = 1 \text{ час}^{-1}$ ;
- температура процесса  $55\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- ПДОЕ реагента «Метозоль»  $\sim 49,5 \text{ мг/г}$  ( $V_{\text{ж}}/V_{\text{реак}} \approx 40$ );

- продолжительность цикла сорбции 40 час;
- ДОЕ реагента «Метозоль» ~12,4 мг/г ( $V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}} = 8-12$ );
- продолжительность работы фильтра до проскока 8–12 час;
- схема очистки – четырехступенчатая.

Необходимое количество ионита на каждой ступени составило:

$$V_{\text{реаг}} = 4(V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}}) = 4 \cdot 1 = 4 \text{ м}^3 (0,2 \text{ т}).$$

Количество инертного носителя (кварцевый песок) для иммобилизации реагента «Метозоль» при порозности слоя  $\varepsilon \approx 0,4$  и  $(V - V_s) = 4 \text{ м}^3$  равняется:

$$V_{\text{кв}} = (V_{\text{кв}} - V_s)/\varepsilon = 4/0,4 = 10 \text{ м}^3$$

Число ступеней сорбции (извлечения индия не менее 95 %):

$$n_{\text{сор}} = \text{ПДОЕ}/\text{ДОЕ} = 49,5/12,4 \approx 4.$$

Количество операций десорбция/регенерация сорбционных фильтров в год:

$$m_{\text{дес/рег}} = 300(24/10) = 720 \text{ год}^{-1}.$$

Объем производственного раствора, переработанного за год:

$$V_{\text{жид(произ)}} = (4 \cdot 24) \cdot 300 = 28800 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Количество извлеченного индия за год:

$$M_{\text{In}} = (0,084)/28800 = 2419 \text{ кг/год}.$$

Итак, выбраны 6 фильтров ионитных параллельноточных ФИПа I–2,0–0,6 (ТУ 3113-003-04688393-05) производительностью 65 м<sup>3</sup>/час ( $D = 2 \text{ м}$ ;  $H = 4,86 \text{ м}$ ; давление рабочее – 0,6 МПа), из которых 2 в резерве. Высота фильтрующей загрузки кварцевого песка с иммобилизованным реагентом «Метозоль» составила 3,4 м при объеме загрузки – 10 м<sup>3</sup>.

При величине насыпной массы кварцевого песка и реагента «Метозоль», равной 2,6 и 1,8 т/м<sup>3</sup>, общая масса в сорбционном фильтре соответствовала:

$$M_{(\text{кв,реаг})} = (6 \cdot 2,6) + (4 \cdot 1,8) = 22,8 \text{ т}.$$

Количество воды после взрыхления сорбционного фильтра рассчитали с учетом продолжительности взрыхления – 1,0 час; расхода воды на взрыхление сорбционного фильтра – 4 м<sup>3</sup>; периодичность взрыхления – 720 раз/год.

Объем воды от взрыхления за год составил:

$$V_{\text{ж(взрых)}} = 4 \cdot 720 = 2880 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Десорбция и отмывка ионита при объеме ионита на регенерацию – 4 м<sup>3</sup>; скорости подачи рабочего раствора элюента – 2,0 м<sup>3</sup>/час; количестве рабочего раствора элюента на одну операцию регенерации – 4 м<sup>3</sup>; продолжительность элюирования – 2 час; число циклов элюирования одной порцией элюента – 2. В процессе десорбции ионита раствором соляной кислоты происходит регенерация реагента «Метозоль» путем перевода его в Н-форму. Годовой объем элюента на десорбцию ионита и регенерацию сорбента равен:

$$4 \cdot 360 = 1440 \text{ м}^3/\text{Год.}$$

В элюате концентрация ионита составила:

$$C_{\text{In}} = 2419/1440 = 1,68 \text{ кг/м}^3.$$

При удельном количестве воды на одну отмывку ионита  $V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}} \approx 1$  в течение 2 час при наличии двух циклов промывки одной порцией количество воды за год:

$$V_{\text{ж}(1,2)} = 4 \cdot 360 = 1440 \text{ м}^3/\text{Год.}$$

Из объема промывочных вод выделены две фракции:

– на приготовление рабочего раствора элюента:

$$\Sigma V_{\text{ж}(1)} = 2,6 \cdot 360 = 936 \text{ м}^3/\text{Год};$$

$$V_{\text{HCl(конц)}} = 1,4 \cdot 360 = 504 \text{ м}^3/\text{Год};$$

– на станцию нейтрализации:

$$V_{\text{ж}(2)} = 1,4 \cdot 360 = 504 \text{ м}^3/\text{Год.}$$

Приготовление рабочего раствора элюента с концентрацией ~180 г/дм<sup>3</sup> соляной кислоты и удельным расходом  $V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}} = 1$  или 4 м<sup>3</sup> на две операции десорбции/регенерации в течение 4 час. объем элюента за год равняется:

$$4 \cdot 360 = 1440 \text{ м}^3/\text{Год.}$$

Количество концентрированной соляной кислоты (~360 г/дм<sup>3</sup>), необходимое для приготовления рабочего раствора элюента за год с учетом использования объема кислых (HCl 1:1) промывочных вод ( $V_{\text{ж}(1)} = 1,2 \cdot 360 = 432 \text{ м}^3/\text{Год}$ ):

$$1,4 \cdot 360 = 504 \text{ м}^3/\text{Год.}$$

Количество промывочных вод для разбавления концентрированной соляной кислоты при приготовлении рабочего раствора элюента в год:

$$V_{\text{ж}(1)} = 1,4 \cdot 360 = 504 \text{ м}^3/\text{Год.}$$

Характеристика основного технологического оборудования участка извлечения индия из технологического раствора цинкового производства представлена в табл. 7.56.

Таблица 7.56. Характеристика основного технологического оборудования

№ поз	Наименование	Кол-во	Характеристика	Назначение
1 <sub>(1-6)</sub>	Сорбционный фильтр	6	Марка ФИПа I-2,0-0,6; фильтрующая загрузка – кварцевый песок, реагент «Метозоль»; цена 470 тыс. руб	Селективная сорбция индия их технологических растворов
2	Центробежный насос ХЦМ 20/25М*)	3	Производительность 8 м <sup>3</sup> /час; напор – 18 м; диаметр рабочего колеса – 273 мм; частота вращения – 1450 об/мин; потребляемая мощность - 2 кВт; цена 84 тыс. руб	Подача растворов: исходного на сорбцию; воды на взрыхление и промывку; соляной кислоты на приготовление элюента
3	Емкость для деионизированной воды	2	Объем 4 м <sup>3</sup> ; материал – полиэтилен; цена 20 тыс. руб	Подача воды на взрыхление и промывку загрузки фильтра
4	Емкость для исходного раствора	2	Объем 4 м <sup>3</sup> ; материал – полиэтилен; цена 20 тыс. руб	Подача исходного раствора на сорбционный фильтр
5	Емкость с соляной кислотой	1	Объем 3 м <sup>3</sup> , материал - полиэтилен; цена 18 тыс. руб	Транспортировка концентрированной соляной кислоты
6	Реактор для приготовления раствора элюента	1	Емкость с механическим перемешиванием, материал – сталь Х18Н9; объем 5 м <sup>3</sup> ; цена 350 тыс. руб	Приготовление рабочего раствора соляной кислоты
7	Кран–балка ГОСТ 7890–73	1	Грузоподъемность – 10 т; цена 750 тыс. руб	Для перемещения привозной емкости и реагентов

\*) количество насосов указано без учета резерва

Установка вспомогательного оборудования, обвязка оборудования трубопроводами, монтаж обслуживающих площадок, вентиляционные и электрические установки, транспортные устройства, КИП, сигнализационное оборудование и др. осуществляются в рамках модернизации существующего производства товарной продукции.

Баланс материальных затрат по выделению индия из растворов

выщелачивания рассчитан при следующем допущении: величины потерь извлекаемого индия и применяемых материалов и реагентов не превышают 0,1 % от востребованного количества, что позволяет пренебречь ими (табл. 7.57).

Для заполнения четырех последовательно работающих сорбционных фильтров требуется 800 кг реагента «Метозоль», стоимостью (табл. 7.58):

$$800 \text{ кг} \times 80 \text{ руб/кг} = 64000 \text{ руб.}$$

Таблица 7.57. Материальный баланс извлечения индия из раствора

Статья баланса	Объем <sup>1</sup> , м <sup>3</sup>	Масса In, кг	Распределение, %
<b>Сорбция индия на реагенте «Метозоль»</b>			
<b>Поступило:</b>			
Исходный раствор (In = 0,084 г/дм <sup>3</sup> )	40x720	3,36x720	100
Реагент «Метозоль» (H <sup>+</sup> - форма)	4x720	-	-
Маточный раствор (деионизированный)	1,2x720	-	-
<b>Получено:</b>			
Фильтрат (In < 0,001 г/дм <sup>3</sup> )	27936	-	-
Насыщенный реагент «Метозоль»	4x720	3,36x720	100
Маточный раствор (исходный)	1,2x720	-	-
<b>Взрыхление реагента «Метозоль»</b>			
<b>Поступило:</b>			
Деионизированная вода	4x720	-	-
Насыщенный реагент «Метозоль»	4x720	3,36x720	100
Маточный раствор (исходный)	1,2x720	-	-
<b>Получено:</b>			
Вода после взрыхления	4x720	-	-
Насыщенный реагент «Метозоль»	4x720	3,36x720	100
Маточный раствор (деионизированный)	1,2x720	-	-
<b>Десорбция/регенерация реагента «Метозоль»</b>			
<b>Поступило:</b>			
Насыщенный реагент «Метозоль»	4x720	3,36x720	100
Маточный раствор (деионизированный)	1,2x720	-	-
Раствор элюента (HCl 1:1)	4x360	2,0166x360 (оборотный)	
<b>Получено:</b>			
Регенерированный «Метозоль»	4x720	-	-
Маточный раствор (элюат)	1,2x360	2,0166x360 (оборотный)	
Элюат	4x360	6,72x360	100
<b>Отмывка реагента «Метозоль»</b>			
<b>Поступило:</b>			
Регенерированный «Метозоль»	4x720	-	-
Маточный раствор (элюат)	1,2x360	2,0166x360 (оборотный)	
Деионизированная вода	4x360	-	-
<b>Получено:</b>			
Регенерированный «Метозоль»	4x720	-	-
Маточный раствор (деионизированный)	1,2x360	-	-
Промывной раствор для элюента	2,6x360	2,0166x360 (оборотный)	
Промывной раствор для нейтрализации	1,4x360	-	-

Таблица 7.58. Затраты на оборудование единовременные с учетом амортизации

Наименование зданий, сооружений, оборудования, реактивов	Кол-во единиц	Цена, тыс. руб.	Аморт., тыс. руб.	Сумма, млн. руб.
Здание гидроотделения	–	6943,0	118,0	0,118
Канализация	–	31,3	1,3	0,0013
Технологические трубопроводы	–	72,9	12,2	0,0122
Электроосвещение	–	40,9	8,0	0,008
Электроснабжение	–	83,3	16,4	0,0164
Электрооборудование	–	120,7	23,8	0,0238
Оборудование для контроля технологии	–	65,7	11,0	0,011
Сорбционный фильтр	6	470,0	47,0	3,102
Центробежный насос	3	84,0	8,4	0,2772
Емкость для деионизированной воды	2	20,0	2,0	0,044
Емкость для исходного раствора	2	20,0	2,0	0,044
Емкость для соляной кислоты	1	18,0	2,0	0,020
Реактор для приготовления раствора элюента	1	350,0	35,0	0,385
Кран-балка	–	750,0	75,0	0,075
Реагент «Метозоль», т	1,2	80,0	8,0	0,1056
Песок кварцевый, т	93,6	20,0	2,0	2,0592
Соляная кислота, т	600	7,0	0,7	4,620
Всего:				10,9228
Неучтенные расходы (30 %)				3,2768
<b>Итого:</b>				<b>14,1996</b>

Таблица 7.59. Эксплуатационные затраты по сорбционной технологии

Наименование затрат	Кол-во единиц	Цена, тыс. руб.	Сумма, млн. руб.
Реагент «Метозоль», т	0,12	80,0	0,0096
Песок кварцевый, т	9,36	20,0	0,1872
Соляная кислота, т	60,0	7,0	0,420
Услуги энергоцеха	–	50,0	0,050
Основная зарплата обслуживающего персонала	5	420,0	2,10
Текущий ремонт оборудования	–	–	0,780
Эксплуатация оборудования	–	–	0,810
Внутризаводское перемещение грузов	–	–	0,220
Зарплата управления цеха	–	–	0,920
Единый социальный налог	–	–	0,257
Амортизация	–	–	0,3728
Содержание зданий, сооружений	–	–	0,118
Текущий ремонт зданий	–	–	0,040
Охрана труда	–	–	0,670
Испытания, опыты, исследования	–	–	0,10
Упаковочная тара	–	–	0,050
Всего:			7,1046
Неучтенные расходы (30 %)			2,1314
<b>Итого себестоимость:</b>			<b>9,236</b>

Безвозвратные потери «Метозоль» составляют ~10 % или 6400 руб/год.

Стоимость концентрированной HCl 600 т/год (табл. 7.59):

$$7000 \text{ руб} \times 600 \text{ т/год} = 4,2 \text{ млн. руб/год.}$$

Заработная плата обслуживающего персонала (5 чел):

$$35000 \text{ руб} \times 12 \text{ мес.} \times 5 \text{ чел} = 2,1 \text{ млн. руб/год.}$$

Всего эксплуатационных затрат – 9,236 млн. руб/год

Размер годовой амортизации основного технологического оборудования (5–10 %) (табл. 7.56) составил:

$$(4,0,47 + 3,0,084 + 2,0,02 + 2,0,02 + 0,018 + 0,35 + 0,75) \cdot 0,05 = 0,1665 \text{ млн. руб/год.}$$

Всего текущих расходов ~7,1 млн. руб/год. Пусть сумма неучтенных расходов составляет 30 % от основных эксплуатационных затрат или ~2,1 млн. руб/год. Тогда себестоимость равняется ~ 9,2 млн. руб/год.

Получено товарной продукции – 2419 кг индия в 1440 м<sup>3</sup> элюата (1,68 кг/м<sup>3</sup>) по цене 9000 руб/кг, что составляет ~50 % от стоимости индия металлического (17000 руб/кг Ин 00) на сумму выручки:

$$2419 \text{ кг} \times 9000 \text{ руб/кг} = 21,771 \text{ млн. руб/год.}$$

Ожидаемая прибыль с учетом понижающего коэффициента 0,8:

$$(21,771 - 9,236) \cdot 0,8 = 10,03 \text{ млн. руб/год,}$$

что делает внедрение предлагаемой технологии экономически обоснованным.

В ходе проведенных исследований установлено:

– в динамическом режиме формируется стационарный фронт сорбции ионов индия реагентом «Метозоль» из производственного раствора, вследствие избирательности поглощения ионов  $\text{In}^{3+}$  по отношению к ионам  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ; выходные кривые сорбции ионов индия в исследованных интервалах удельной нагрузки ( $V_{\text{ж}}/V_{\text{реагент}} = 1-2,7 \text{ час}^{-1}$ ) и температуры ( $T = 298-328 \text{ K}$ ) имеют преимущественно S-образную форму; точка перегиба смещена в область низких значений удельного объема пропущенного раствора ( $V_{\text{ж}}/V_{\text{реак}}$ ) или малой продолжительности процесса, что свидетельствует о замедлении скорости диффузии ионов в сорбенте;

– величина критерия Био (отношение масштабов времени внутри- и внешнедиффузионной стадий) для ионов индия ( $H \geq 100$ ) свидетельствует о внутренней диффузии, как лимитирующей стадии процесса сорбции; вследствие

высокой удельной поверхности реагента «Метозоль» ( $\sim 70 \text{ м}^2/\text{г}$ ) количественные показатели сорбции ионов индия в динамическом режиме во многом определяются процессами внешней диффузии через пограничный вязкий слой жидкости к поверхности зерна и последующего химического взаимодействия с ионогенными группами поверхностного слоя сорбента, что подтверждает наличие прямолинейной зависимости в координатах « $\ln\beta - \ln v$ », где  $\beta$  – коэффициент массопереноса сорбата во внешнедиффузионной модели, а  $v$  – линейная скорость фильтрации раствора;

– реагент «Метозоль» можно использовать для выделения ионов индия из производственных растворов в сорбционных колонках в динамическом режиме. Выбор оптимальных условий проведения процесса на практике (высота слоя сорбента, состав и концентрация раствора по целевым ионам, температура и скорость его пропускания и др.) позволяет повысить эффективность разделения ионов из сложных по составу растворов методом фронтальной хроматографии.

### **7.5.2. Математическое моделирование процесса извлечения индия**

#### Сорбция индия

Цель операции – достижение максимальных значений ПДОЕ по индию реагента «Метозоль» ( $Y_1$ , мг/г) при сорбции из водной фазы.

Ранее проведенными исследованиями установлено, что на величину  $Y_1$  существенно влияют следующие технологические параметры: удельная скорость пропускания исходного раствора  $X_1 = V_{\text{раст}}/V_{\text{реаг}}$ , час<sup>-1</sup>; исходная концентрация индия в растворе  $X_2 = C_{\text{мет}}$ , мг/дм<sup>3</sup>; температура  $X_3 = T$ , К; концентрация серной кислоты в исходном растворе  $X_4 = C_{\text{кис}}$ , г/дм<sup>3</sup> (табл. 7.60).

Таблица 7.60. Влияние параметров  $X_1$ – $X_4$  на ДОЕ «Метозоль» по индию  $Y_1$

$X_1, \text{ час}^{-1}$	$X_2 \cdot 10^{-1}, \text{ мг/дм}^3$	$X_3 \cdot 10^{-2}, \text{ К}$	$X_4 \cdot 10^{-1}, \text{ г/дм}^3$	$Y_1 \cdot 10^{-1}, \text{ мг/г}$	
0,5	8,4	3,28	2	5,70	
1				4,95	
2				3,15	
3				2,06	
4				1,20	
5				0,80	
1	2	8,4	3,28	0,70	
	4			2,25	
	6			3,55	
	8			4,80	
	10			5,55	
	12			5,90	
	8,4	3,28	2,93	1,92	
			2,98	2,29	
			3,03	2,89	
			3,13	3,70	
			3,23	4,40	
			3,33	5,35	
			3,28	3	4,80
				4	4,52
5	4,24				
6	3,92				
3,28	3,28	8	3,47		
		10	2,97		

Выразили полученные экспериментальные данные) в виде полиномиальных функций (2D) в координатах « $Y_{1(i)} - (X_i)$ » (рис. 7.19). Критерием оценки адекватности полученных полиномиальных функций является величина достоверности аппроксимации  $R_{1(i)}^2$ .

$$Y_{1(1)} = 0,196X_1^2 - 2,181X_1 + 6,810; R_{1(1)}^2 = 0,999$$

$$Y_{1(2)} = -0,037X_2^2 + 1,043X_2 - 1,290; R_{1(2)}^2 = 0,999$$

$$Y_{1(3)} = -1,201X_3^2 + 15,998X_3 - 34,645; R_{1(3)}^2 = 0,997$$

$$Y_{1(4)} = 0,005X_4^2 - 0,331X_4 + 5,749; R_{1(4)}^2 = 0,999.$$

Затем представили в аналитической форме зависимость переменной  $Y_{1(i,j)}$ , как функции 3D двух одновременно изменяющихся параметров  $X_i, X_j$ :

$$Y_{1(i,j)} = Y_{3D} = f(X_i, X_j) = a_{00} + a_{i0}X_i + a_{0j}X_j + a_{ij}X_iX_j + b_{i0}X_i^2 + b_{0j}X_j^2.$$

Для переменной  $Y_{1(i,j)}$ , в зависимости от параметров  $X_1$ – $X_4$  существуют следующие функциональные зависимости 3D (рис. 7.20):

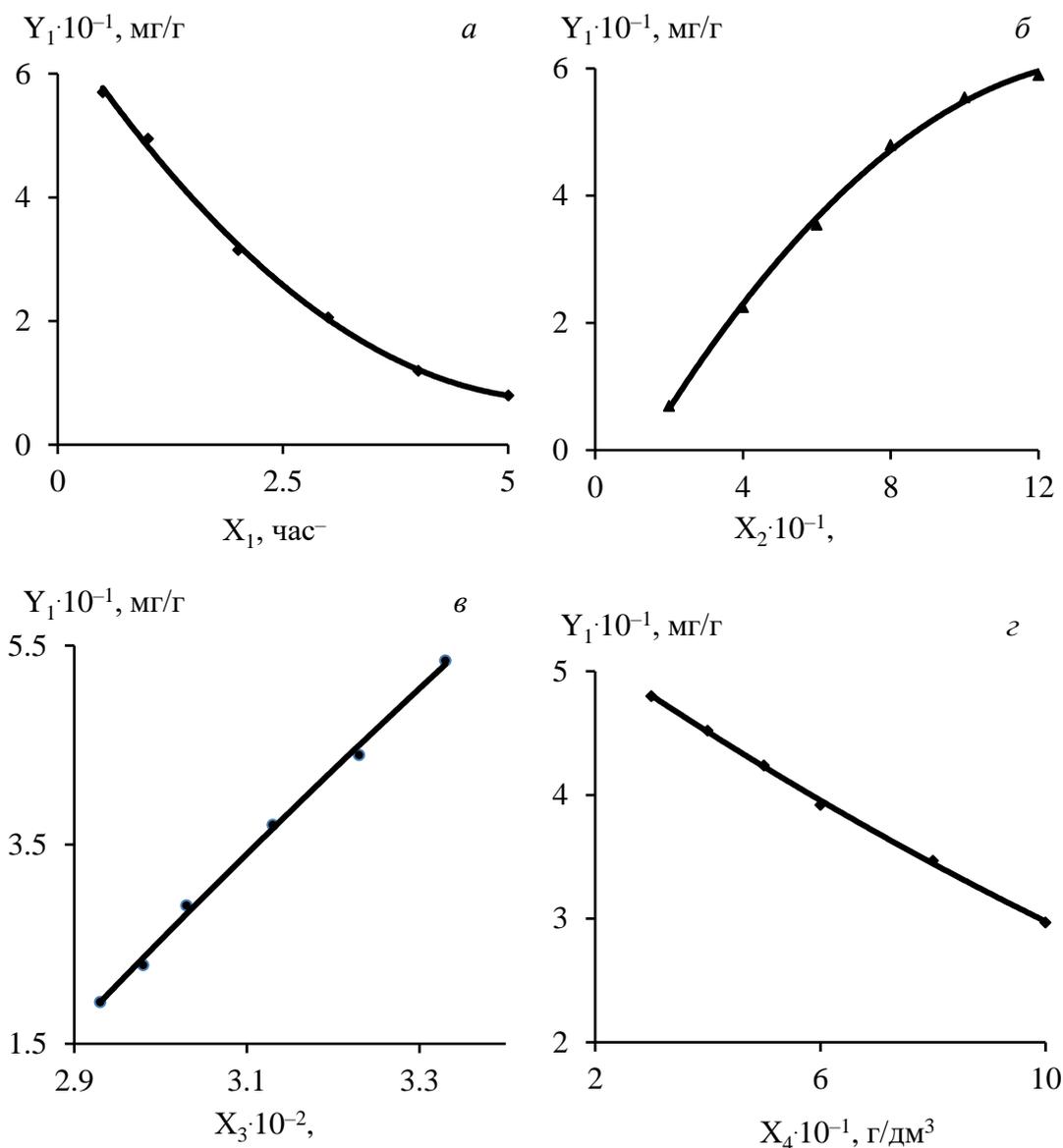


Рис. 7.19. Зависимость ПДОЕ «Метозоль» при сорбции индия от: удельная скорость пропускания раствора (а); исходная концентрация металла в растворе (б); температура (в); концентрация серной кислоты (г)

$$Y_{1(1,2)} = f(X_1, X_2) = -1,432 + 1,282X_2 - 0,262X_1X_2 + 0,197X_1^2 - 0,035X_2^2; R_{1(1,2)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{1(1,3)} = f(X_1, X_3) = -36,253 + 17,716X_3 - 0,671X_1X_3 + 0,197X_1^2 - 1,393X_3^2; R_{1(1,3)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{1(1,4)} = f(X_1, X_4) = 5,018 + 0,938X_4 - 1,101X_1X_4 + 0,197X_1^2 - 0,006X_4^2; R_{1(1,4)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{1(2,3)} = f(X_2, X_3) = 12,027 - 5,279X_2 + 1,929X_2X_3 - 0,037X_2^2 - 1,239X_3^2; R_{1(2,3)}^2 = 0,998;$$

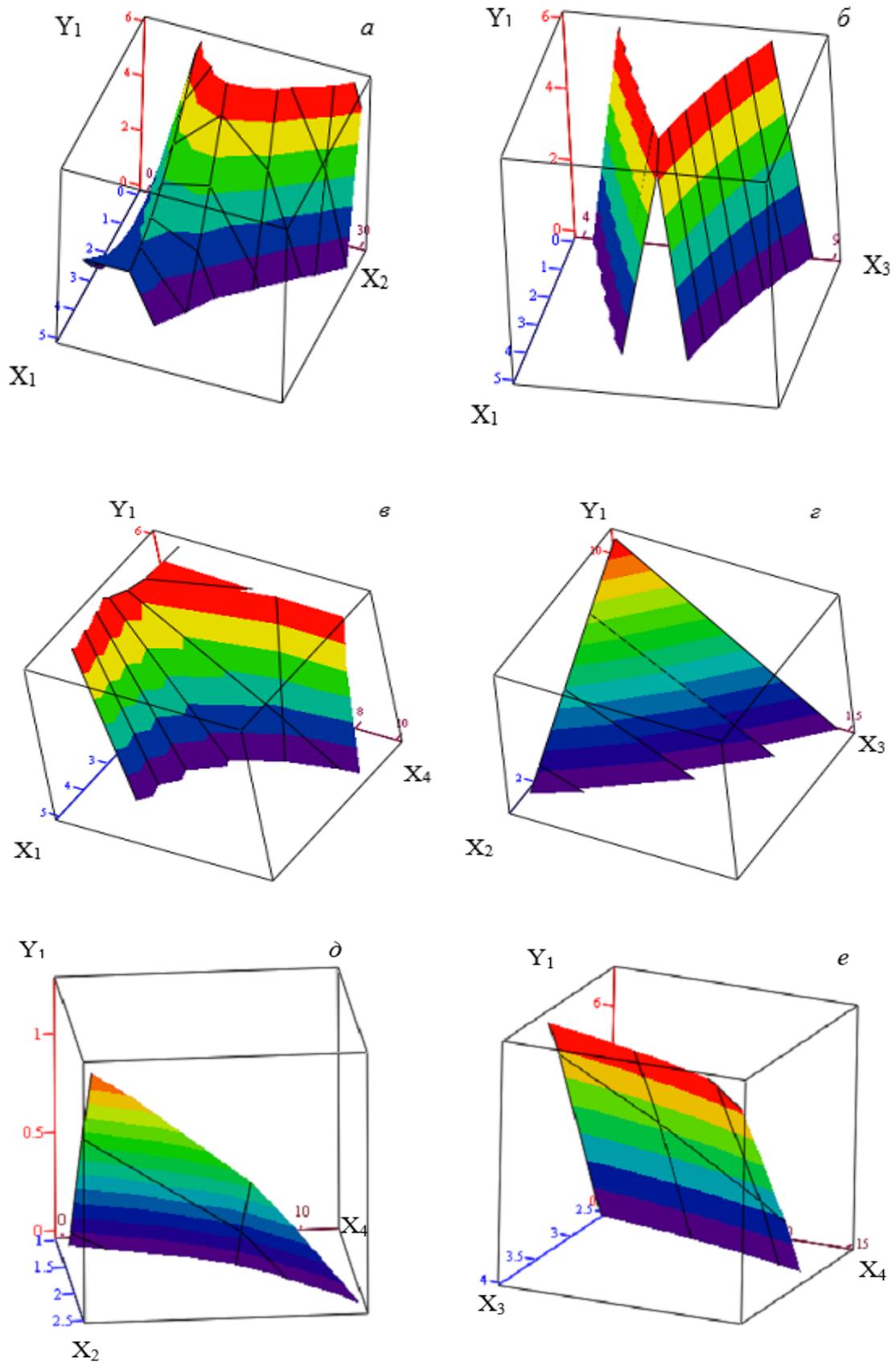


Рис. 7.20. Зависимость величины функций 3D:  $Y_{1(i,j)} = f(X_i, X_j)$ , от значений параметров  $X_i, X_j$ : 1,2 (а); 1,3 (б); 1,4 (в); 2,3 (г); 2,4 (д); 3,4 (е)

$$Y_{1(2,4)} = f(X_2, X_4) = -1,326 + 1,113X_2 - 0,024X_2X_4 - 0,038X_2^2 - 0,004X_4^2; R_{1(2,4)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{1(3,4)} = f(X_3, X_4) = -33,6 + 15,362 X_3 - 0,066X_3X_4 - 1,06X_3^2 - 0,003X_4^2; R_{1(3,4)}^2 = 0,996.$$

Для визуальной интерпретации в координатах « $Y_{1(i,j)}-f(X_i, X_j)$ » построены графики трехмерных поверхностей (гиперболических параболоидов по форме), путем перемещения в пространстве параболы – функции  $Y_{1(i)} = f(X_i)$ , по направляющей – функции  $Y_{1(j)} = f(X_j)$  (рис. 7.20).

Максимумы  $Y_{1(i)}$  для функций 2D зафиксированы при следующих значениях  $X_i$ : 0,1 (1); 19,2 (2); 381 (3); 7,4 (4), в соответствии с которыми по уравнениям  $Y_{1(1-3,2-4)}$  рассчитаны максимумы сечений  $Y_{1(i,j)}$  для функций 3D (табл. 7.61).

Таблица 7.61. Координаты точек максимумов сечений ( $X_i, X_j$ ) и соответствующие им значения  $Y_{1(i,j)} = f(X_i, X_j)$  функций 3D

$X_1, \text{ час}^{-1}$	$X_2 \cdot 10^{-1}, \text{ мг/дм}^3$	$X_3 \cdot 10^{-2}, \text{ К}$	$X_4 \cdot 10^{-1}, \text{ г/дм}^3$	$Y_1 \cdot 10^{-1}, \text{ мг/г}$
0,1	14,1	-	-	9,32
	-	3,73		10,20
-	14,1	-	0,1	5,10
		3,73	-	14,45
	-	-	0,1	6,78
	-	3,73		8,93

Выявленные при анализе трехмерных графиков поверхностей  $Y_{3D} = f(X_i, X_j)$  закономерности вполне соответствуют физической модели процесса сорбции индия, а именно: при уменьшении удельной скорости пропускания исходного раствора и его кислотности, увеличении температуры и концентрации индия в водной фазе, значения ПДОЕ реагента «Метозоль» возрастают.

Зависимость величины переменной  $Y_{1(i,j,p)}$  от значений трех параметров  $X_i, X_j, X_p$ , приведенных в табл. 7.60, можно представить в виде уравнений 4D:

$$Y_{1(i,j,p)} = Y_{4D} = f(X_i, X_j, X_p) = a_{000} + a_{i00}X_i + a_{0j0}X_j + a_{00p}X_p + a_{ij0}X_iX_j + a_{i0p}X_iX_p + a_{0jp}X_jX_p + b_{i00}X_i^2 + b_{0j0}X_j^2 + b_{00p}X_p^2.$$

Для значений  $Y_{1(i,j,p)} = Y_{4D} = f(X_i, X_j, X_p)$  получили следующие полиномиальные уравнения (4D):

$$Y_{1(1,2,3)} = 13,072 - 5,272X_2 - 0,263X_1X_2 + 2,001X_2X_3 + 0,198X_1^2 - 0,036X_2^2 - 1,350X_3^2; R_{1(1,2,3)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{1(1,2,4)} = -1,440 + 1,337X_2 - 0,263X_1X_2 - 0,020X_2X_4 + 0,198X_1^2 - 0,036X_2^2 - 0,006X_4^2; R_{1(1,2,4)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{1(1,3,4)} = -7,13 + 8,011X_1X_3 - 14,243X_1X_4 + 4,29X_3X_4 + 0,198X_1^2 - 1,310X_3^2 - 0,006X_4^2; R_{1(1,3,4)}^2 = 0,997;$$

$$Y_{1(2,3,4)} = -10,041 + 1,11X_2X_3 - 1,29X_2X_4 + 3,242X_3X_4 - 0,038X_2^2 - 1,166X_3^2 - 0,004X_4^2; R_{1(2,3,4)}^2 = 0,998.$$

Величины коэффициентов  $a_{i,j,p}$  уравнений 4D находили, решая линейные уравнения  $Y_{1(i,j,p)}$  в пакете “Maple”:

$a_{000}$	$x_i^{(1)} x_j^{(1)} x_p^{(1)} x_i x_j^{(1)} x_i x_p^{(1)} x_j x_p^{(1)} x_i^{2(1)} x_j^{2(1)} x_p^{2(1)}$	=	$y^{(1)}$
$a_{i00}$	$x_i^{(2)} x_j^{(2)} x_p^{(2)} x_i x_j^{(2)} x_i x_p^{(2)} x_j x_p^{(2)} x_i^{2(2)} x_j^{2(2)} x_p^{2(2)}$		$y^{(2)}$
$a_{0j0}$	$x_i^{(3)} x_j^{(3)} x_p^{(3)} x_i x_j^{(3)} x_i x_p^{(3)} x_j x_p^{(3)} x_i^{2(3)} x_j^{2(3)} x_p^{2(3)}$		$y^{(3)}$
$a_{00p}$	$x_i^{(4)} x_j^{(4)} x_p^{(4)} x_i x_j^{(4)} x_i x_p^{(4)} x_j x_p^{(4)} x_i^{2(4)} x_j^{2(4)} x_p^{2(4)}$		$y^{(4)}$
$a_{ij0}$	$x_i^{(5)} x_j^{(5)} x_p^{(5)} x_i x_j^{(5)} x_i x_p^{(5)} x_j x_p^{(5)} x_i^{2(5)} x_j^{2(5)} x_p^{2(5)}$		$y^{(5)}$
$a_{i0p}$	$x_i^{(6)} x_j^{(6)} x_p^{(6)} x_i x_j^{(6)} x_i x_p^{(6)} x_j x_p^{(6)} x_i^{2(6)} x_j^{2(6)} x_p^{2(6)}$		$y^{(6)}$
$a_{0jp}$	$x_i^{(7)} x_j^{(7)} x_p^{(7)} x_i x_j^{(7)} x_i x_p^{(7)} x_j x_p^{(7)} x_i^{2(7)} x_j^{2(7)} x_p^{2(7)}$		$y^{(7)}$
$b_{i00}$	$x_i^{(8)} x_j^{(8)} x_p^{(8)} x_i x_j^{(8)} x_i x_p^{(8)} x_j x_p^{(8)} x_i^{2(8)} x_j^{2(8)} x_p^{2(8)}$		$y^{(8)}$
$b_{0j0}$	$x_i^{(9)} x_j^{(9)} x_p^{(9)} x_i x_j^{(9)} x_i x_p^{(9)} x_j x_p^{(9)} x_i^{2(9)} x_j^{2(9)} x_p^{2(9)}$		$y^{(9)}$
$b_{00p}$	$x_i^{(10)} x_j^{(10)} x_p^{(10)} x_i x_j^{(10)} x_i x_p^{(10)} x_j x_p^{(10)} x_i^{2(10)} x_j^{2(10)} x_p^{2(10)}$		$y^{(10)}$

Зависимость величины переменной  $Y_{1(i,j,p,q)}$  от значений параметров  $X_i, X_j, X_p, X_q$  (табл. 7.60) можно представить в виде полиномиального уравнения 5D:

$$Y_{1(i,j,p,q)} = Y_{5D} = f(X_i, X_j, X_p, X_q) = a_{0000} + a_{i000}X_i + a_{0j00}X_j + a_{00p0}X_p + a_{000q}X_q + a_{ij00}X_iX_j + a_{i0p0}X_iX_p + a_{i00q}X_iX_q + a_{0jp0}X_jX_p + a_{0j0q}X_jX_q + a_{00pq}X_pX_q + b_{i000}X_i^2 + b_{0j00}X_j^2 + b_{00p0}X_p^2 + b_{000q}X_q^2.$$

В пакете “Excel” с помощью функции “Регрессия” получено следующее полиномиальное уравнение 5D для  $Y_{1(1,2,3,4)}$ :

$$Y_{1(1,2,3,4)} = Y_{5D} = f(X_1, X_2, X_3, X_4) = -8,949 - 0,264X_1X_2 + 1,188X_2X_3 - 1,297X_2X_4 + 3,269X_3X_4 + 0,198 X_1^2 - 0,036X_2^2 - 1,297X_3^2 - 0,005X_4^2; R_{1(1,2,3,4)}^2 = 0,998.$$

Чтобы проверить корректность расчетов по полиномиальному уравнению

$Y_{2(3,4,5,6)}$ , возникла необходимость в проведении дополнительных опытов. Полученные экспериментальные значения ПДОЕ с ранее не задействованными параметрами сравнили с величинами, рассчитанными по уравнению  $Y_{1(1,2,3,4)} = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$  (табл. 7.62).

Таблица 7.62. Экспериментальные и расчётные значения ПДОЕ при сорбции  $In^{3+}$  из растворов

$X_1$ , час <sup>-1</sup>	$X_2 \cdot 10^{-1}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$X_3 \cdot 10^{-2}$ , К	$X_4 \cdot 10^{-1}$ , г/дм <sup>3</sup>	$Y_{1(1,2,3,4)} \cdot 10^{-1}$ , мг/г		$\Delta Y_1 / Y_{1(экс)}$ , %
				Опытные	Расчётные	
0,25	8,4	3,28	2,0	6,14	6,38	3,9
7,0				1,01	1,04	3,0
1,0	1,0			0,096	0,1	4,2
	14,0			5,92	6,19	4,6
	8,4	3,38	5,49	5,68	3,5	
		3,43	5,82	6,07	4,3	
	3,28	1,0	4,85	5,08	4,7	
		12,0	2,56	2,47	3,5	

Выявленные расхождения между экспериментальными и рассчитанными полной динамической обменной емкостью реагента «Метозоль» по индию изменяются в интервале 3,0–4,7 % от величины опытных значений переменной  $Y_{1(1,2,3,4)} = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ , что подтверждает адекватность представленной в аналитической форме регрессионной зависимости процесса сорбции исследуемого металла.

#### Десорбция индия и регенерация реагента «Метозоль»

Необходима максимальная степень десорбции индия ( $Y_2 = \varepsilon$ , %) и регенерации реагента «Метозоль» наименьшим количеством элюента – соляной кислотой (1:1). В ходе выполненных работ определено существенное влияние на значение функции  $Y_2 = f(X_5, X_6, X_7, X_8)$  таких технологических параметров, как: степень насыщения ионита  $X_8 = F$ , %; концентрация соляной кислоты в элюенте  $X_7 = [HCl]$ , г/дм<sup>3</sup>; температура элюента  $X_6 = T$ , К; удельная скорость пропускания элюента  $X_5 = V_{эл}/V_{реаг}$ , час<sup>-1</sup> (табл. 7.63).

Принимая во внимание наличие зависимостей  $Y_{2(5-8)}$  от  $X_{5-8}$ , близких к экстремальным, выразили полученные экспериментальные данные в аналитической форме – в виде полиномиальных функций (2D):  $Y_{2(5)} = f(X_5)$ ,  $Y_{2(6)} = f(X_6)$ ,  $Y_{2(7)} = f(X_7)$  и  $Y_{2(8)} = f(X_8)$  (рис. 7.21).

Таблица 7.63. Влияние параметров  $X_5$ – $X_8$  на степень регенерации ионита  $Y_2$

$X_5, \text{ час}^{-1}$	$X_6 \cdot 10^{-2}, \text{ К}$	$X_7 \cdot 10^{-2}, \text{ г/дм}^3$	$X_8 \cdot 10^{-1}, \%$	$Y_2 \cdot 10^{-1}, \%$
0,25	3,28	1,8	5	9,95
0,5				9,85
1				9,65
2				9,3
3				8,9
4				8,5
0,75				2,93
	2,98	0,5	8,5	
	3,03	0,75	9,0	
	3,13	1,0	9,45	
	3,23	1,4	9,8	
	3,33	2,0	9,9	
	3,28	1,8	1	9,9
			3	9,75
			4	9,67
			6	9,5
			7	9,38
			9	9,1

Критерием оценки адекватности полученных полиномиальных функций и эмпирических зависимостей служила величина  $R_{2(i)}^2$ .

Выявлено, что зависимости  $Y_{2(i)} = f(X_i)$  наиболее соответствуют следующие функции (2D):

$$Y_{2(5)} = -0,0055X_5^2 - 0,3609X_5 + 10,033; R_{2(5)}^2 = 0,997;$$

$$Y_{2(6)} = -4,6315X_6^2 + 31,234X_6 - 42,753; R_{2(6)}^2 = 0,999;$$

$$Y_{2(7)} = -0,8097X_7^2 + 2,9298X_7 + 7,2847; R_{2(7)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{2(8)} = -0,0056X_8^2 - 0,0419X_8 + 9,9386; R_{2(8)}^2 = 0,998.$$

Затем, в режиме «Multivariate Regression» (пакет «Mathcad») последовательно представили в аналитической форме зависимость переменной  $Y_{2(i,j)}$ , как функции 3D двух одновременно изменяющихся параметров  $X_i, X_j$ :

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

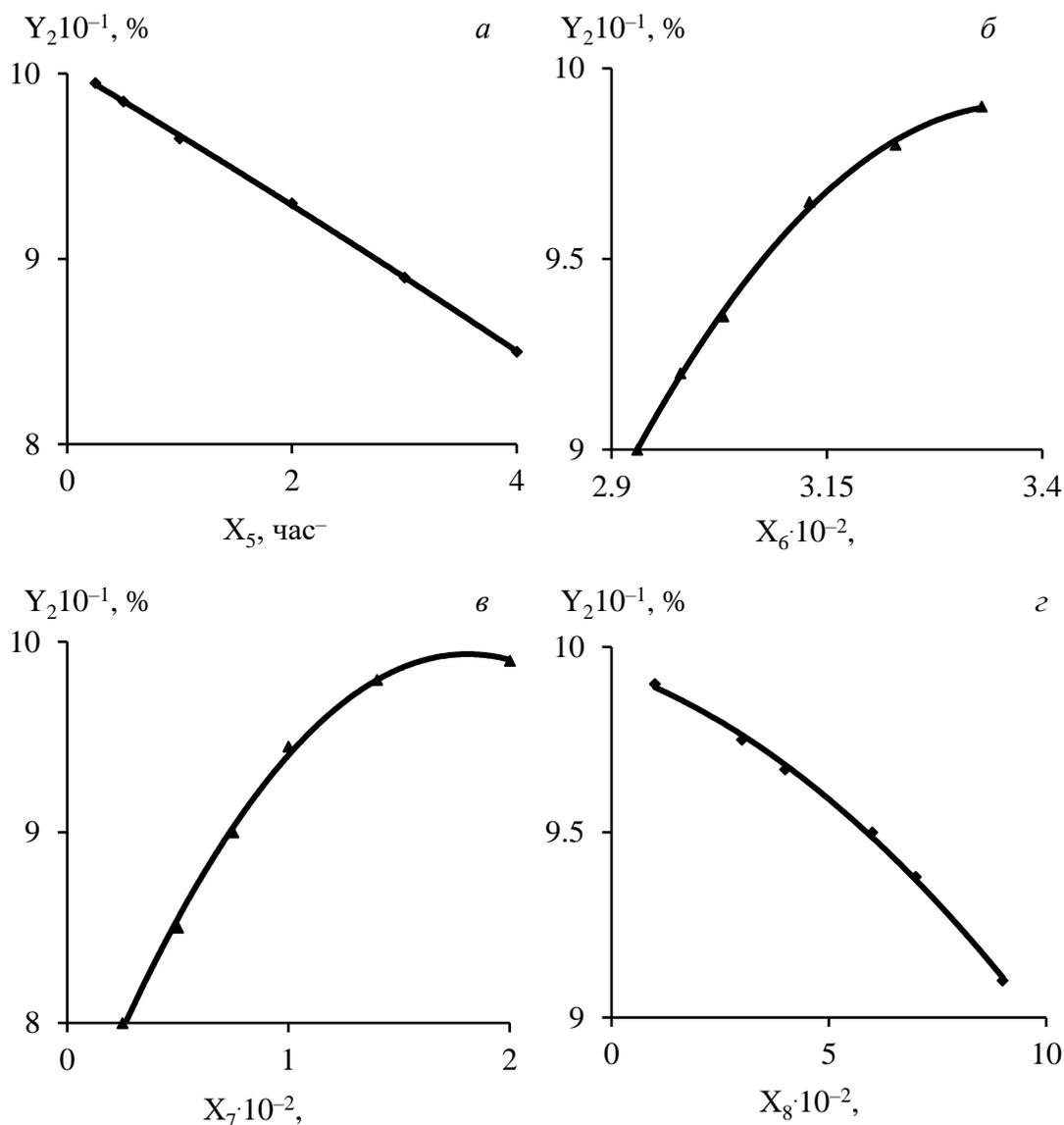


Рис. 7.21. Зависимость степени регенерации «Метозоль» от: удельная скорость пропускания элюента (а); температура (б); концентрация HCl в элюенте (в); степень насыщения ионита (г)

Для переменной  $Y_{2(i,j)}$ , в зависимости от параметров  $X_5$ – $X_8$  существуют следующие функциональные зависимости 3D:

$$Y_{2(5,6)} = f(X_5, X_6) = -44,787 + 32,83X_6 - 0,111X_5X_6 - 0,008X_5^2 - 4,909 X_6^2; R_{2(5,6)}^2 = 0,992;$$

$$Y_{2(5,7)} = f(X_5, X_7) = 7,311 + 3,068X_7 - 0,204 X_5X_7 - 0,009X_5^2 - 0,843 X_7^2; R_{2(5,7)}^2 = 0,990;$$

$$Y_{2(5,8)} = f(X_5, X_8) = 9,849 + 0,086X_8 - 0,071X_5X_8 - 0,001X_5^2 - 0,013X_8^2; R_{2(5,8)}^2 = 0,978;$$

$$Y_{2(6,7)} = f(X_6, X_7) = -39,114 + 28,901X_6 + 0,892 X_6X_7 - 4,498X_6^2 - 0,821X_7^2; R_{2(6,7)}^2 = 0,997;$$

$$Y_{2(6,8)} = f(X_6, X_8) = 66,47 - 22,698 X_8 + 6,937X_6X_8 - 5,265X_6^2 - 0,015X_8^2; R_{2(6,8)}^2 = 0,907;$$

$$Y_{2(7,8)} = f(X_7, X_8) = 12,621 - 0,977X_8 + 0,581X_7X_8 - 0,869X_7^2 - 0,017X_8^2; R_{2(7,8)}^2 = 0,962.$$

Для визуальной интерпретации в координатах « $Y_{1(i,j)}-f(X_i, X_j)$ » построены графики трехмерных поверхностей (гиперболических параболоидов по форме), путем перемещения в пространстве параболы – функции  $Y_{1(i)} = f(X_i)$ , по направляющей – функции  $Y_{1(j)} = f(X_j)$  (рис. 7.22).

Максимумы  $Y_{2(i)}$  для функций 2D зафиксированы при следующих значениях  $X_i$ : 0,1 (1); 19,2 (2); 381 (3); 7,4 (4), в соответствии с которыми по уравнениям  $Y_{2(1-3,2-4)}$  рассчитаны максимумы сечений  $Y_{2(i,j)}$  для функций 3D (табл. 7.64).

Таблица 7.64. Координаты точек максимумов сечений ( $X_i, X_j$ ) и соответствующие им значения  $Y_{2(i,j)} = f(X_i, X_j)$  функций 3D

$X_5, \text{ час}^{-1}$	$X_6 \cdot 10^{-2}, \text{ К}$	$X_7 \cdot 10^{-2}, \text{ г/дм}^3$	$X_8 \cdot 10^{-1}, \%$	$Y_2 \cdot 10^{-1}, \%$
0,1	3,37	-	-	~10,0
	-	1,81		~10,0
	-	-	0,1	9,86
-	3,37	1,81	-	9,95
		-		6,74
	-	1,81	0,1	9,78

Выявленные при анализе трехмерных графиков поверхностей  $Y_{i,j} = Y_{3D} = f(X_i, X_j)$  закономерности вполне соответствуют физической модели процесса десорбции индия, а именно: при снижении удельной скорости пропускания элюента ( $X_5$ ) и степени насыщения сорбента ( $X_8$ ), при увеличении температуры в системе ( $X_6$ ) и концентрации соляной кислоты в элюенте ( $X_7$ ) степень регенерации ионита ( $Y_2$ ) возрастает.

Зависимость величины переменной  $Y_{2(i,j,p)}$  от значений трех параметров  $X_i, X_j, X_p$ , приведенных в табл. 7.63, можно представить в виде полиномиальных уравнений 4D:

$$Y_{2(i,j,p)} = Y_{4D} = f(X_i, X_j, X_p) = a_{000} + a_{i00}X_i + a_{0j0}X_j + a_{00p}X_p + a_{ij0}X_iX_j + a_{i0p}X_iX_p + a_{0jp}X_jX_p + b_{i00}X_i^2 + b_{0j0}X_j^2 + b_{00p}X_p^2.$$

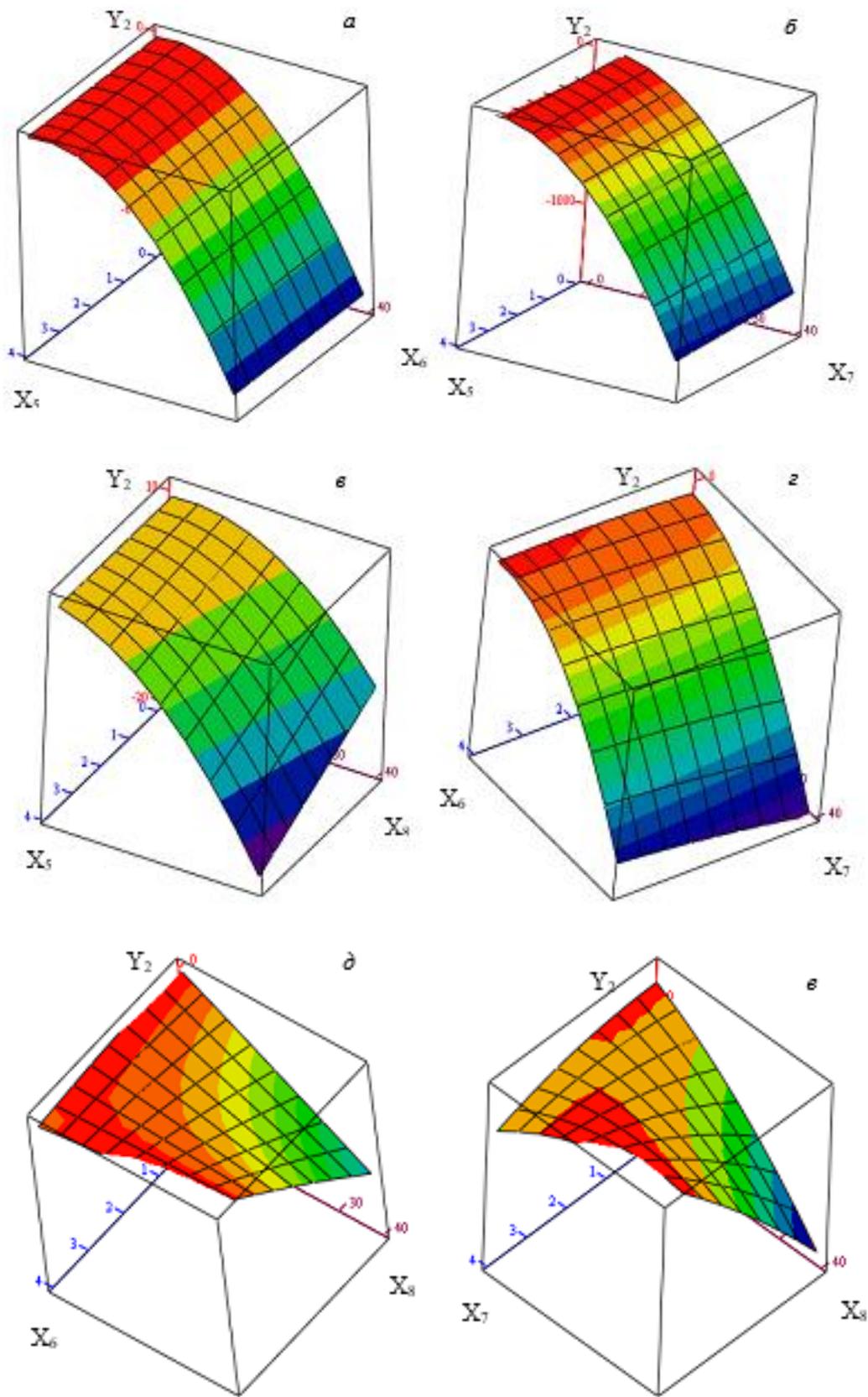


Рис. 7.22. Зависимость величины функций 3D:  $Y_{2(i,j)} = f(X_i, X_j)$ , от значений параметров  $X_i, X_j$ : 5,6 (а); 5,7 (б); 5,8 (в); 6,7 (г); 6,8 (д); 7,8 (е)

Величины коэффициентов  $a_{i,j,p}$  уравнений 4D находим, решая линейные уравнения  $Y_{1(i,j,p)}$  в пакете «Maple».

Для значений  $Y_{2(i,j,p)} = Y_{4D} = f(X_i, X_j, X_p)$  получили следующие полиномиальные уравнения (4D):

$$Y_{2(5,6,7)} = f(X_5, X_6, X_7) = -41,042 + 30,47X_6 - 0,113X_5X_6 + 0,889 X_6X_7 - 0,0098X_5^2 - 4,77X_6^2 - 0,8395 X_7^2; R_{2(3,4,5)}^2 = 0,991;$$

$$Y_{2(5,6,8)} = f(X_5, X_6, X_8) = 65,624 - 22,354X_8 - 0,072X_5X_8 + 6,853X_6X_8 - 0,004X_5^2 - 5,188X_6^2 - 0,017X_8^2; R_{2(5,6,8)}^2 = 0,963;$$

$$Y_{2(5,7,8)} = f(X_5, X_7, X_8) = 12,602 - 0,915X_8 - 0,072X_5X_8 + 0,581X_7X_8 - 0,0046X_5^2 - 0,8655X_7^2 - 0,0175X_8^2; R_{2(5,7,8)}^2 = 0,973;$$

$$Y_{2(6,7,8)} = f(X_6, X_7, X_8) = 9,469 + 9,645X_6X_7 + 3,184X_6X_8 - 5,745X_7X_8 - 5,007X_6^2 - 0,856X_7^2 - 0,02X_8^2; R_{2(6,7,8)}^2 = 0,962.$$

Зависимость величины переменной  $Y_{2(i,j,p,q)}$  от значений четырех параметров  $X_i, X_j, X_p, X_q$  (табл. 7.63) можно представить в виде полиномиального 5D:

$$Y_{2(i,j,p,q)} = Y_{5D} = f(X_i, X_j, X_p, X_q) = a_{0000} + a_{i000}X_i + a_{0j00}X_j + a_{00p0}X_p + a_{000q}X_q + a_{ij00}X_iX_j + a_{i0p0}X_iX_p + a_{i00q}X_iX_q + a_{0jp0}X_jX_p + a_{0j0q}X_jX_q + a_{00pq}X_pX_q + b_{i000}X_i^2 + b_{0j00}X_j^2 + b_{00p0}X_p^2 + b_{000q}X_q^2.$$

В пакете «Excel» с помощью функции «Регрессия» получено следующее полиномиальное уравнение 5D для  $Y_{2(3,4,5,6)}$ :

$$Y_{2(5,6,7,8)} = Y_{5D} = f(X_5, X_6, X_7, X_8) = 9,656 - 0,072X_5X_8 + 9,663X_6X_7 + 3,206X_6X_8 - 5,757X_7X_8 - 0,006X_5^2 - 5,033X_6^2 - 0,858X_7^2 - 0,0195X_8^2; R_{2(5,6,7,8)}^2 = 0,972.$$

Чтобы проверить корректность расчетов по полиномиальному уравнению  $Y_{2(3,4,5,6)}$ , возникла необходимость в проведении дополнительных опытов со значениями параметров, которые раньше не были задействованы. Полученные значения степени регенерации ионита сравнили с величинами, рассчитанными по уравнению  $Y_{2(5,6,7,8)} = f(X_5, X_6, X_7, X_8)$  (табл. 7.65).

Выявленные расхождения между экспериментальными и рассчитанными значениями степени регенерации сорбента раствором соляной кислоты не превышают 2,5 % от опытных значений переменной  $Y_2 = f(X_5, X_6, X_7, X_8)$ , что

Таблица 7.65. Экспериментальные и расчётные значения степени регенерации реагента «Метозоль» при десорбции индия из фазы ионита

X <sub>5</sub> , час <sup>-1</sup>	X <sub>6</sub> ·10 <sup>-2</sup> , К	X <sub>7</sub> ·10 <sup>-2</sup> , г/дм <sup>3</sup>	X <sub>8</sub> ·10 <sup>-1</sup> , %	Y <sub>2(5-8)</sub> ·10 <sup>-1</sup> , %		ΔY <sub>2</sub> /Y <sub>2(экс)</sub> , %	
				Опытные	Расчётные		
0,2	3,28	1,8	5	9,78	9,99	2,1	
5				8,42	8,11	3,7	
0,75	3,38	0,2	5	9,81	9,97	1,6	
	3,43			9,83	9,98	1,5	
	3,28	2,2		8,15	7,87	3,4	
		1,8		2	9,24	9,58	3,7
				8	9,72	9,90	1,9
					8,92	9,32	4,5

подтверждает адекватность представленной в аналитической форме регрессионной зависимости степени регенерации исследуемого реагента «Метозоль» от основных технологических параметров процесса десорбции индия.

## 7.6. Выводы

1. Независимо от исходной концентрации индия в растворе (0,013 – 0,18 г/дм<sup>3</sup>) при сорбции в динамическом режиме 85–95 % обменной емкости смолы S955 занято ионами цинка, железа и сурьмы; доля индия составляет 0,5–2,2 %, что делает нецелесообразным сорбционное извлечение индия из технологических растворов на ионообменных хелатных смолах.

2. Селективность смол по отношению к Zn<sup>2+</sup> снижается в ряду: СН90 > TP207 (Na<sup>+</sup>) > S930 ~ S984 ~ TP207 (H<sup>+</sup>) >> АНКБ–35 >> КУ–23 ~ Amberlite IR–120 ~ ВП–1П ~ СХО–12МР ~ КФГМ–7, что позволило рекомендовать иминодиуксусные амфолиты для глубокой очистки растворов от меди и цинка.

3. Процесс очистки сточных вод на иминодиуксусных смолах лимитируется сорбцией цинка, поскольку нормативы ПДК ( $Zn < 0,01 \text{ мг/дм}^3$ ) достигнуты только для амфолита Lewatit TP-207 ( $Na^+$ ) со значением ДОЕ =  $18,3 \text{ г/дм}^3$  смолы.

4. По совокупности показателей сорбции выявлены преимущества иминодиуксусной смолы TP207, которая выбрана для проведения дальнейших исследований. Регенерация насыщенных иминодиуксусных смол раствором 15 %  $H_2SO_4$  позволила на 99,9 % десорбировать металлы.

5. Реализована схема двухступенчатой очистки посредством селективного поглощения элементов: на первой ступени – меди, на второй – цинка. Фильтроцикл по объему пропущенного раствора до «проскока» по цинку ( $Zn \geq 0,01 \text{ мг/дм}^3$ ), при динамической обменной емкости ДОЕ =  $14,6 \text{ г/дм}^3$  смолы, составляет  $\sim 1,4 \text{ м}^3$  или  $\sim 1390$  удельных объемов; всего пропущен объем очищаемого раствора  $\sim 3 \text{ м}^3$  или  $\sim 4035$  удельных объемов. По достижению «проскока» по цинку ( $Zn = 0,06 \text{ мг/дм}^3$ ) ионит с первой ступени сорбционной очистки был выведен на регенерацию, а смола со второй ступени переведена на первую.

6. В условиях повышенного содержания ионов жесткости по сравнению с ионами меди и цинка, при пропускании первых 20–30 удельных объемов раствора интенсивно поглощаются кальций и магний: для первого удельного объема наблюдалось снижение концентрации кальция с  $397,6$  до  $274,2 \text{ мг/дм}^3$ , а магния с  $86,6$  до  $69,2 \text{ мг/дм}^3$ . При этом содержание меди и цинка в очищенной воде превышало требования ПДК<sub>рыб-хоз</sub>, соответственно, в 90 и 65 раз. При сорбции цветных металлов до остаточной концентрации  $\sim$  ПДК, последние вытесняют из ионита первично сорбированные ионы жесткости.

7. В процессе сорбции тяжелых металлов из Cu–Zn растворов на амфолите TP207 примесью, лимитирующей процесс очистки, является цинк. Извлечение цинка в процессе сорбционной очистки, при скоростях фильтрации  $V_{\text{раст}}/V_{\text{см}} = 5\text{--}25 \text{ час}^{-1}$ , составило не менее 90,0–99,9 %. При оптимальной скорости фильтрования ( $5\text{--}7 \text{ час}^{-1}$ ), достигнуто нормативное содержание цинка в очищенной воде при динамической обменной емкости смолы  $14,6 \text{ г/дм}^3$ .

8. При регенерации Lewatit TP207 серной кислотой рекомендуется распределение полученных фракций элюата (0,8 удельных объемов): первая (с низким содержанием цветных металлов) – на нейтрализацию; вторая (состав, г/дм<sup>3</sup>: 21,1 Zn, 0,72 Cu, 0,017 Fe, ≤ 0,6 Ca, ≤ 1,12 Mg, 64 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – на осаждение цинка; третья (≤ 150 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – на доукрепление серной кислотой и регенерацию смолы.

9. Технологическая схема очистки подотвальных и карьерных вод Сафьяновского месторождения включает следующие основные операции: очистка воды от механических примесей на фильтре с кварцевым песком и периодическим взрыхлением загрузки; сорбционное извлечение меди и цинка (≤ 0,01 мг/дм<sup>3</sup> Zn) на двух последовательно работающих сорбционных фильтрах; корректировка очищенной воды до pH 6,5–8,5 раствором едкого натра; взрыхление (0,2 час), регенерация (150 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с расходом 1 м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup>·ч) в течение 2,4 час) и отмывка очищенной водой (расход 5 м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup>·час) в течение 6 час) ионита; приготовление рабочих растворов элюента (150 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и щелочи (11 г/дм<sup>3</sup> NaOH).

10. При очистке шахтных вод (55,5 м<sup>3</sup>/час) от меди и цинка общие капитальные затраты – 102 млн. руб; затраты на получении 1 м<sup>3</sup> очищенной воды ~4 руб; общие затраты на содержание узла очистки шахтной воды ~2 млн. руб/год; окупаемость капитальных и эксплуатационных затрат по доочистке шахтных вод от металлов-примесей ~10 лет.

11. Значений динамической обменной емкости по цинку ионита TP207 ( $Y_1$ , г/дм<sup>3</sup>) при сорбции из водной фазы описывается полиномиальным уравнением 5D для  $Y_{1(1,2,3,4)}$ :

$$Y_{1(1,2,3,4)} = Y_{5D} = f(X_1, X_2, X_3, X_4) = 11,969 - 0,123X_1X_2 + 0,082X_1X_4 + 0,180X_2X_4 + 2,348X_3X_4 - 0,0377X_1^2 - 0,0155X_2^2 - 2,354X_3^2 - 0,593X_4^2; R_{1(1,2,3,4)}^2 = 0,991,$$

где  $X_1 = V_{\text{раст}}/V_{\text{см}} = (1-10) \text{ час}^{-1}$  – удельная скорость пропускания исходного раствора;  $X_2 = C = (0,5-20) \text{ мг/дм}^3$  – исходная концентрация цинка в растворе;  $X_3 = (293-373) \text{ K}$  – температура раствора;  $X_4 = (3-11)$  – величина pH исходного раствора.

12. Степень регенерации ионита TP207 серной кислотой ( $Y_2 = \varepsilon$ , %) подчиняется полиномиальному уравнению 5D для  $Y_{2(5,6,7,8)}$ :

$$Y_{2(5,6,7,8)} = Y_{5D} = f(X_5, X_6, X_7, X_8) = 121,110 - 1,037X_5X_8 - 86,920X_6X_7 - 34,983X_6X_8 + \\ + 68,321X_7X_8 + 0,256X_5^2 + 42,963X_6^2 - 3,815X_7^2 + 0,020X_8^2; R_{2(5,6,7,8)}^2 = 0,927,$$

где  $X_5 = V_{эл}/V_{см} = (0,2-1,0)$  час<sup>-1</sup> – удельная скорость пропускания элюента;

$X_6 = (293-353)$  К – температура элюента;  $X_7 = (20-250)$  г/дм<sup>3</sup> – концентрация серной

кислоты в элюенте;  $X_8 = (10-90)$  % – степень насыщения ионита.

13. Рассмотрена возможность очистки шахтных вод (~500 м<sup>3</sup>/час) отработанного медного рудника от никеля и марганца сорбционным и мембранным методами, реализованная в пилотном масштабе на АО «Уралэлектромедь». Общая сумма капитальных вложений в сорбционную технологию составляет ~551 млн. руб.; эксплуатационные затраты ~204,6 млн. руб.; себестоимость производства очищенной воды составит ~45,8 руб/м<sup>3</sup>; дополнительно можно получить ~8 т медного купороса и ~22 т никелевого купороса с экономическим эффектом ~4 млн. руб/год.

14. При очистке шахтной воды по технологии обратного осмоса (~68,7 руб/м<sup>3</sup>) удалось полностью извлечь ионы марганца, железа, никеля, меди, существенно снизить перманганатную окисляемость, мутность, общую жесткость, солесодержание; значение рН уменьшилось до 5–6, что связано с глубоким обессоливанием воды и наличием в ней растворенного углекислого газа; полученный пермеат является по факту деионизованной водой. Статьи затрат по технологиям – сорбционная/обратный осмос, млн. руб: 551/819 – капитальные; 204,6/299,6 – эксплуатационные годовые.

15. При сорбционной очистке дренажной воды после механической фильтрации на кварцевом песке наилучшее удаление марганца (1 мг/дм<sup>3</sup>), железа ( $\leq 2,5$  мг/дм<sup>3</sup>), свинца и цинка ( $\leq 0,4$  мг/дм<sup>3</sup>) обеспечивает сорбент на основе каолина – КФГМ-7 с предварительной обработкой перманганатом калия (2,5 мг/дм<sup>3</sup>). Технология внедрена в практику очистки воды с производительностью ~10 м<sup>3</sup>/час.

16. В ходе укрупненных испытаний по выделению индия из растворов в динамическом режиме: подтверждены значения динамической (~ 11 мг/г) и полной динамической объемных емкостей (~ 49 мг/г) реагента «Метозоль», полученные

при объемной скорости пропускания раствора  $V_{\text{ж}}/V_{\text{р}} = 1 \text{ час}^{-1}$  и проведении трех циклов «сорбция–десорбция». При десорбции раствором соляной кислоты (1:1) индий полностью переходит в состав элюата, повторное использование которого на стадии регенерации свежих порций реагента «Метозоль» позволяет наращивать концентрацию индия в жидкой фазе (3–4 г/дм<sup>3</sup>).

17. При переработке 28800 м<sup>3</sup>/год производственных растворов (~0,084 г/дм<sup>3</sup> In) получено ~2,4 т/год индия на сумму ~21,7 млн. руб, что составляет порядка ~10 млн. руб/год прибыли.

18. Значения ПДОЕ по индию для реагента «Метозоль» ( $Y_1$ , мг/г) при сорбции из водной фазы описывается уравнением  $5D$  для  $Y_{1(1,2,3,4)}$ :

$$Y_{1(1,2,3,4)} = Y_{5D} = f(X_1, X_2, X_3, X_4) = - 8,949 - 0,264X_1X_2 + \\ + 1,188X_2X_3 - 1,297X_2X_4 + 3,269X_3X_4 + 0,198X_1^2 \\ - 0,036X_2^2 - 1,297X_3^2 - 0,005X_4^2; R_{1(1,2,3,4)}^2 = 0,998,$$

где  $X_1 = V_{\text{раст}}/V_{\text{реаг}}$ , час<sup>-1</sup>; исходная концентрация индия в растворе  $X_2 = C_{\text{мет}}$ , мг/дм<sup>3</sup>; температура  $X_3 = T$ , K; концентрация серной кислоты в исходном растворе  $X_4 = C_{\text{кис}}$ , г/дм<sup>3</sup>.

19. Степень регенерации реагента «Метозоль» ( $Y_2$ , %) при десорбции раствором соляной кислоты (1:1) соответствует полиномиальному уравнению  $5D$  для  $Y_{2(5,6,7,8)}$ :

$$Y_{2(5,6,7,8)} = Y_{5D} = f(X_5, X_6, X_7, X_8) = 9,656 - 0,072X_5X_8 + 9,663X_6X_7 + \\ + 3,206X_6X_8 - 5,757X_7X_8 - 0,006X_5^2 - 5,033X_6^2 - 0,858X_7^2 - \\ - 0,0195X_8^2; R_{2(5,6,7,8)}^2 = 0,972,$$

где  $X_5 = V_{\text{эл}}/V_{\text{реаг}}$ , час<sup>-1</sup>; температура элюента  $X_6 = T$ , K; концентрация соляной кислоты в элюенте  $X_7 = [\text{HCl}]$ , г/дм<sup>3</sup>; степень насыщения ионита  $X_8 = F$ , %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены основные физико–химические закономерности адсорбции и сорбции ионов цветных и редких металлов в фазе органических смол и на поверхности минеральных сорбентов – высокодисперсных исходных и модифицированных монтмориллонитов (ММ):

а) степень извлечения ионов элементов ( $\beta$ , %) в зависимости от температуры, кислотности растворов и удельного расхода сорбентов:

– на органических сорбентах:

Purolite S955, Lewatit TP260: 95–99  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; 1–90  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ;

Lewatit TP207: 99–99,9  $\text{Cu}^{2+}$ ; 65–77  $\text{Ni}^{2+}$ ; 21–30  $\text{Mn}^{2+}$ ;

– на минеральных сорбентах:

КФГМ–7: 17–88 Mn; 32–47 Fe; 14–47 Pb; 64–95 Zn;

ММ: 28–99  $\text{Zn}^{2+}$ ; 6–55  $\text{Fe}^{2+}$ ; 9–97  $\text{Ni}^{2+}$ ; 8–99  $\text{Cu}^{2+}$ ; 49–51  $\text{Pb}^{2+}$ ;

«Метозоль»: 40–70  $\text{In}^{3+}$ ; 14–39  $\text{Fe}^{3+}$ ;

б) СОЕ/ДОЕ сорбентов (ммоль/дм<sup>3</sup>) в широком диапазоне значений в зависимости от природы сорбтива:

– органические: (138–399)/(213–223) LewatitTP207; (57–228)/(-) PuroliteS955; (56–340)/(-) LewatitTP260; (4,5–117)/(-) LewatitTP272;

– минеральные: (2,3–5,4)/(-) «Экозоль-401»; (45–392)/(304–438) «Метозоль»; (23–26)/(1–12) КФГМ–7;

в) ряды селективности сорбентов к сорбтивам:

$\text{In}^{3+}$ : Lewatit TP260 > Purolite S955 > Lewatit TP272;

$\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ : Purolite S955 > LewatitTP260 > LewatitTP272;

$\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ : «Экозоль» > ММ- $\text{Na}^+$  > ММ- $\text{Ca}^{2+}$ ;

г) сорбция гидратированных катионов исследованных сорбтивов на органических и минеральных сорбентах соответствует моделям Ленгмюра и Фрейндлиха; для  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в области высоких равновесных концентраций элементов выявлена ступенчатая адсорбция по модели Дубинина-Радужкевича на

Lewatit TP207, вследствие преимущественного взаимодействия «сорбат–сорбат» по физическому механизму, обусловленному молекулярными силами притяжения;

д) сорбция катионов  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  на органических смолах Purolite S955, Lewatit TP260, Lewatit TP272 и минеральном «Метозоль» протекает по механизму ионного обмена сорбтивов с противоионами функциональных групп сорбентов по типу «сорбент–сорбат»;

е) кинетические уравнения моделей псевдопервого ( $k_1 = (0,04\text{--}3,24) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ;  $R_1^2 = 0,91\text{--}0,99$ ) и псевдвторого ( $k_2 = (0,11\text{--}17,0) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ;  $R_2^2 = 0,97\text{--}0,99$ ) порядков удовлетворительно описывают равновесные характеристики по сорбции  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  с органическими смолами Purolite S955, Lewatit TP260, Lewatit TP272 и минеральным сорбентом «Метозоль», что допускает лимитирование процесса химической реакцией обмена;

ж) величины энергии активации ( $\Delta E = 6\text{--}35 \text{ кДж/моль}$ ) соответствуют диффузионным процессам; для «Метозоль» и  $\text{Fe}^{3+}$   $\Delta E = 47\text{--}70 \text{ кДж/моль}$ , что также предполагает влияние стадии химического взаимодействия на скорость процесса.

з) в целом сорбция цветных и редких металлов на ионообменных хелатных смолах и неорганических модифицированных алюмосиликатах протекает в смешанном режиме, что подтверждено адекватностью моделей внешней и внутренней диффузии, а также химической кинетики.

2. Выявлены термодинамические параметры процесса взаимодействия  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  с полифункциональными смолами Purolite S955, Lewatit TP260, TP272, TP207 и минеральными сорбентами «Метозоль», «Экозоль-401»:

– при сорбции  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  положительные значения изменения энтальпии  $\Delta H$ , кДж/моль:  $\leq 50$  синтезированные смолы;  $\leq 40$  «Метозоль», характерны для эндотермического процесса;

– при сорбции  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  отрицательные значения изменения энтальпии  $-\Delta H$ , кДж/моль:  $\leq 16$  монтмориллониты, характеризуют экзотермический эффект;

– положительные значения изменения энтропии  $\Delta S$ , Дж/моль·К: 40–190 ионообменные смолы; 90–200 алюмосиликаты, вероятно характеризуют процессы

разупорядочивания сольватных оболочек и дегидратации взаимодействующих сорбатов с полярными группами сорбентов;

– абсолютные величины изменения энергии Гиббса для синтезированных смол при сорбции относительно невелики:  $-\Delta G = 10-40$  кДж/моль.

3. По данным ИК-спектроскопии для ряда элементов (Cu, Ni, Zn, In) выявлены колебания характеристических полос с амино- и фосфорорганическими функциональными группами сорбентов, что свидетельствует о возможной реализации хелатного взаимодействия и является определяющим при выборе ионита и режима извлечения целевого компонента.

4. Представлено адекватное математическое описание процессов извлечения элементов из растворов и последующей их десорбции в виде квадратичных полиномиальных зависимостей основных характеристик процессов сорбции/десорбции ( $Y_{z,p,\dots,q}$ ) от физико-химических параметров систем ( $X_{i,j,\dots,l}$ ) в диапазоне исследованных значений с проверкой адекватности по критерию коэффициента детерминации ( $R^2$ ) и дополнительным экспериментом, с ранее не использованными значениями аргументов.

5. Разработан, испытан и внедрен в производство ряд сорбционных технологий по селективному извлечению цветных и редких металлов из промышленных растворов с получением первичных концентратов для последующей переработки в товарные продукты по известным технологиям.

6. В обеспечении решения важной народно-хозяйственной задачи по расширению сырьевой базы цветной металлургии результаты выполненных исследований использованы в проектных решениях по модернизации технологии производства и при разработке технологических регламентов получения никеля, меди, цинка, свинца, индия на предприятиях ОАО «УГМК», с ожидаемым экономическим эффектом свыше 60 млн. руб/год и эколого-экономическим эффектом от предотвращения загрязнения водоемов несколько сотен ( $n=100$ ) млн. руб/год.

7. Полученные теоретические и экспериментальные результаты работы могут быть использованы в учебном процессе «Технического университета

УГМК» и иных учебных заведений при подготовке технических специалистов, при написании учебников и учебных пособий, в справочных изданиях по металлургии цветных и редких металлов.

**Направление дальнейшей разработки темы исследования:**

1. Изучение применимости изученных сорбционных технологий для выделения ценных компонентов из растворов подземного и кучного выщелачивания, комбинирование технологий для извлечения и разделения ценных элементов.

2. Реализация технологий в промышленном масштабе, подтверждение возможности осуществления и экономической рентабельности представленных научных и технологических решений.

3. Исследование эффективной десорбции, позволяющей получать высококонцентрированные растворы при минимальном расходе элюентов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Додин Д.А., Изоитко В.М. Суперкрупные техногенные месторождения платиновых металлов // Обогащение руд. 2006. № 6. С. 19–23.
2. Сенютина А.Б. Экономическое обоснование разработки техногенных месторождений, содержащих металлы платиновой группы // Изв. вузов. Геология и разведка. 2006. № 6. С. 70–73.
3. Додин Д.А., Неручев С.С., Чернышов Н.М. Проблемы комплексного использования платиносодержащих руд России // Горный журнал. 1997. № 2. С. 8–11.
4. Стехин А.И., Кунилов В.Е., Олешкевич О.И. Техногенные месторождения цветных и благородных металлов в Норильском районе // Недра Таймыра. 1995. Вып. 1. С. 85–93.
5. Бодуэн А.Я., Петров Г.В., Мардарь И.И., Иванов Б.С. Извлечение благородных и цветных металлов из техногенного сырья Норильского промышленного региона: практика и исследования // Успехи современного естествознания. 2013. № 3. С. 143–145;
6. Чебурашкин С.Г. Опыт разработки техногенных месторождений в Норильском промышленном районе // Обогащение руд. 2010. № 6. С. 49–53.
7. Купилов В.Е., Рябкин В.А., Люльков В.А. Минерально-сырьевая база РАО «Норильский никель» и перспектива её развития // Цветные металлы. 1996. № 5. С. 35–37.
8. Самойлов А.Г., Шатков В.А. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2000. № 1. С. 45–48.
9. Томилина Т.М. Оценка возможности переработки сырья техногенного происхождения с целью повышения выхода цветных и благородных металлов: На примере медного и никелевого заводов ЗФ ОАО ГМК «Норильский никель». Дис... канд. тех. наук: 05.16.07. Норильск, 2005. 194 с.

10. Федосеев И.В. Концентрирование платиновых металлов из хвостов Норильской обогатительной фабрики с помощью магнитной сепарации // Цветные металлы. 2006. № 3. С. 39–40.

11. Сенютина А.Б. Экономическое обоснование вовлечения в разработку техногенных месторождений металлов платиновой группы. Дис ... канд. экон. наук: 08.00.01. Москва, 2006. 128 с.

12. Нафталь М.Н., Шестакова Р.Д. Платиносодержащие пирротиновые концентраты Норильска – новый взгляд на проблему комплексной переработки // Цветные металлы. 2001. № 6. С. 43–48.

13. Кайтмазов Н.Г., Пыхтин Б.С., Фомичев В.Б. Вовлечение в переработку сырья техногенного происхождения // Цветные металлы. 2001. № 6. С. 41–42.

14. Брусничкина-Кириллова Л.Ю., Большаков Л.А. Исследование процесса бактериального выщелачивания техногенных отходов норильского обогатительного производства // Цветные металлы. 2009. № 8. С. 72–74.

15. Дмитриев И.В., Кудрин Е.Г., Петров А.Ф. Вовлечение лежалого пирротинового сырья в автоклавную окислительную технологию переработки никель-пирротиновых концентратов // Цветные металлы. 2010. № 6. С. 70–73.

16. Нафталь М.Н., Шур М.Б., Асанова И.И. Автоклавная гидрометаллургия никель-пирротиновых концентратов – ключ к комплексному решению экологических и технологических проблем ЗФ ГМК «Норильский никель» // Цветные металлы. 2005. № 10. С. 81–90.

17. Гидаракос Е., Ерехинский А.Н., Зиньков А.В. Комплексное устойчивое управление отходами. Горнодобывающая промышленность. М.: Информационно-технический отдел Академии Естествознания, 2016. 638 с.

18. Фомичев В.Б., Благодатин Ю.В., Сухарев С.В., Захаров Б.Л., Бойко И.В. Технология переработки техногенного магнетитанового месторождения содержащего драгоценные металлы // Цветные металлы. 2000. № 6. С. 27–29.

19. Макаров В.А. Благородные металлы техногенных минеральных объектов сибирского региона: ресурсы и проблемы геолого-технологической оценки: Сбор. докл. / II Международный конгресс «Цветные металлы Сибири 2010», Красноярск,

2–4 сент. 2010 г. – Красноярск, 2010. – С. 37–45.

20. Kovalev V.N. State-of-the-art techniques of recovery platinum metals from the scrap of copper-nickel production / Challenges and solutions in Mineral Industry // Freiberg, 2009. P. 187–189.

21. Ковалев В.Н. Современные технологии концентрирования платиновых металлов из техногенных отходов переработки сульфидных медно-никелевых руд // Записки Горного института. 2011. Т. 189. С. 284–287.

22. Петров Г.В., Ковалев В.Н. Сульфатизационное вскрытие продуктов пирометаллургической переработки техногенных платиносодержащих отходов // Записки Горного института. 2011. Т. 192. С. 32–34.

23. Гинсбург С.И., Шорилов Ю.С., Орлов А.М. Химия платиновых металлов в процессах серноокислотной переработки сырья. М.: Гиредмет, 1979. 48 с.

24. Петров Г.В., Грейвер Т.Н., Лазаренков В.Г. Современное состояние и технологические перспективы производства платиновых металлов при переработке хромитовых руд. СПб.: Недра, 2001. 200 с.

25. Чернышев А.А., Петров Г.В., Беленький А.М. Современные технологии переработки медеэлектролитных шламов // Цветная металлургия. 2009. № 4. С. 20–24.

26. Bellemans I., Wilde E.D., Moelans N., Verbeken K. Metal losses in pyrometallurgical operations - A review // Advances in Colloid and Interface Science. 2018. Vol. 255. P. 47–63.

27. Lin X., Peng Z., Yan J., Li Z. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust // Journal of Cleaner Production. 2017. Vol. 149. P. 1079–1100.

28. Boulamanti A., Moya J.A. *Production costs of the non-ferrous metals in the EU and other countries: Copper and zinc* // Resources Policy. 2016. Vol. 49. P. 112–118.

29. Caro T. The ancient metallurgy in Sardinia (Italy) through a study of pyrometallurgical materials found in the archaeological sites of Tharros and Montevecchio (West Coast of Sardinia) // Journal of Cultural Heritage. 2017. Vol. 28. P. 65–74.

30. Kaya M. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical

and chemical recycling processes // Waste Management. 2016. Vol. 57. P. 64–90.

31. Meshram A., Singh K.K. Recovery of valuable products from hazardous aluminum dross: A review // Resources, Conservation and Recycling. 2018. Vol. 130. P. 95–108.

32. Pérez I., Moreno-Ventas I., Ríos G. Chemical degradation of magnesia-chromite refractory used in the conversion step of the pyrometallurgical copper-making process: A thermochemical approach // Ceramics International. 2018. In press, corrected proof.

33. Lin X., Peng Z., Yan J., Li Z., Jiang T. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust // Journal of Cleaner Production. 2017. Vol. 149. P. 1079–1100.

34. Ebin B., Isik M.I. Chapter 5: Pyrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from WEEE // WEEE Recycling. 2016. P. 107–137.

35. Dimitrijević M., Kostov A., Tasić V., Milosević N. Influence of pyrometallurgical copper production on the environment // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 164. Iss. 2–3. P. 892–899.

36. Jiang Y., Chen M., Chen J., Zhao B. Interactions of  $MgO \cdot Al_2O_3$  spinel with Cu,  $Cu_2O$  and copper matte at high temperature // Ceramics International. 2018. Vol. 44, Iss. 12. P. 14108–14112.

37. Пирометаллургический способ рафинирования черновой меди: а.с. 269489 СССР: С 22b 15/14 / М.П. Смирнов, В.А. Ленивецев, Ю.П. Новгородцев, Г.А. Бибенина; заявитель и патентообладатель Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов. № 1305906/22-1; заявл. 13.11.1969; опубл. 17.04.1970. Бюл. № 15.

38. Покровный флюс: а.с. 219125 СССР: В 22d, С 22b / А.А. Ганичев, М.И. Баранов, Н.И. Шавкунов, В.И. Смирнов, В.Д. Мишин, В.И. Деев, А.П. Дорошкевич; заявитель и патентообладатель Сухоложский завод вторичных цветных металлов. № 1120456/22-2; заявл. 16.12.1966; опубл. 30.05.1968. Бюл. № 18.

39. Флюс для рафинирования меди и сплавов на медной основе: пат. 2185454 Рос. Федерации: С22В9/10, С22В15/14 / Л.В. Шмаков, В.И. Черемискин, Н.А. Мочалов, С.Н. Мочалов, В.И. Заика, А.Е. Шиманаев, И.А. Скотников;

патентообладатели Мочалов Н.А., Шмаков Л.В., Черемискин В.И.; заявл. 30.11.2000; опубл. 20.07.2002.

40. Способ огневого рафинирования черновой меди: а.с. 92836 СССР: 40а, 30 / В.А. Ванюков, А.И. Орлов. № 432648; заявл. 04.08.1950; опубл. 30.03.1959.

41. Способ получения рафинированной меди: а.с. 31133 СССР: 40а, С 22b / А.Н. Генварский. № 116683; заявл. 04.10.1932; опубл. 31.07.1933.

42. Способ огневого рафинирования меди: пат. 2185454 Рос. Федерации: С22В9/10, С22В15/14 / И.О. Попов, С.М. Устинов, Б.Н. Бутырский, А.М. Макаров; патентообладатели Попов И.О., Устинов С.М., Бутырский Б.Н. № 2009124157/02; заявл. 24.06.2009; опубл. 10.06.2010. Бюл. № 16.

43. Способ рафинирования меди и медных сплавов: пат. 2307874 Рос. Федерации: С22С1/02, С22В15/14 / А.Н. Задиранов, А.М. Ткалич; патентообладатель ОАО Гайский завод по обработке цветных металлов «СПЛАВ». № 2005135994/02; заявл. 21.11.2005; опубл. 10.10.2007. Бюл. № 28.

44. Способ огневого рафинирования металлов в термодинамически равновесной системе капельно-газовой среды: пат. 2265672 Рос. Федерации: С22В9/05, С22В15/14 / Ю.В. Мартемьянов; патентообладатель Мартемьянов Ю.В. № 2003132266/02; заявл. 05.11.2003; опубл. 10.12.2005. Бюл. № 34.

45. Способ огневого рафинирования белого матта: пат. 2244033 Рос. Федерации: С22В15/14 / А.И. Окунев, Н.А. Путилова; патентообладатель Государственное Учреждение Институт металлургии Уральского отделения РАН. № 2002131133/02; заявл. 19.11.2002; опубл. 10.01.2005. Бюл. № 1.

46. Способ выплавки меди и медных сплавов: пат. 2227169 Рос. Федерации: С22В15/14, С22С1/02 / А.Н. Задиранов, Д.А. Козин, А.Г. Титова, О.С. Кузьмин, Д.Д. Лащенко, И.И. Ершов; патентообладатель ОАО «Ревдинский завод по обработке цветных металлов». № 2002131133/02; заявл. 18.12.2002; опубл. 20.04.2004.

47. Способ рафинирования меди и сплавов на медной основе: пат. 2185455 Рос. Федерации: С22В15/14, С22В9/10 / Л.В. Шмаков, В.И. Черемискин, Н.А. Мочалов, К.Н. Трубецкой, Г.А. Денисов, С.Н. Мочалов, А.А. Кузнецов;

патентообладатель Шмаков Л.В., Черемискин В.И., Мочалов Н.А.; заявл. 30.11.2000; опубл. 20.07.2002.

48. Способ рафинирования меди: пат. 2094510 Рос. Федерации: С22В15/14 / Е.И. Елисеев, А.И. Вольхин, А.М. Евгенов, С.С. Бобов, Г.Н. Колесов; патентообладатель АОЗТ «Кыштымский медеэлектролитный завод»; заявл. 01.09.1995; опубл. 27.10.1997.

49. Способ очистки медных расплавов: пат. 2082791 Рос. Федерации: С22В15/14 / А.А. Щерецкий, В.В. Апухтин, В.С. Шумихин, Н.И. Толочко, Н.Ф. Ярошенко; патентообладатель Институт проблем литья АН Украины; заявл. 22.07.1994; опубл. 27.06.1997.

50. Способ разделения медно-никелевого файнштейна: пат. 2495145 Рос. Федерации: С22В1/08, С22В15/14, С22В23/06 / Ю.Т. Мельников, Д.О. Криницын; патентообладатель ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет». № 2012107946/02; заявл. 01.03.2012; опубл. 10.10.2013. Бюл. № 28.

51. Синтетический шлак: а.с. 309060 СССР: С22В9/10, С22В23/06 / И. Ф. Ничков, С. П. Распопин; патентообладатель Уральский политехнический институт имени С. М. Кирова. № 1415726/22-1; заявл. 03.03.1970; опубл. 09.07.1971. Бюл. № 22.

52. Способ переработки железо-никель-кобальтовых сплавов: а.с. 203909 СССР: С22В23/06 / Д. И. Лисовский, Г. С. Викторович, Ф. Л. Аршинов, К. К. Белоглазов, Б. Ф. Вернер, И. А. Касавин, Д. В. Пришлецов, А. П. Суслов, В. М. Цейнер, Я. М. Шнеерсон; патентообладатель Московский институт стали и сплавов. № 1050179/22-2; заявл. 20.01.1966; опубл. 22.12.1967. Бюл. № 21.

53. Способ рафинирования никельсодержащей крицы а.с. 156174 СССР: С 21с; 18b, 9 / Л.И. Гольденберг. № 752174/22-2; заявл. 15.09.1961; опубл. 1963. Бюл. № 15.

54. Способ рафинирования никеля от кобальта, меди и железа при помощи никельсодержащего хлоридного шлака, содержащего хлориды щелочных и щелочноземельных металлов и хлорид никеля а.с. 109017 СССР: С22В23/06, С22В9/10 / Л.Л. Чермак, С.Е. Люмкис, Д.П. Чернышев, И.И. Шрамко, Е.П. Петров.

№ 429706/5/1043 1181; заявл. 06.10.1953.

55. Способ рафинирования цинка: а.с. 1036780 СССР: С22В19/32 / В.К. Григорьев, Ш.А. Наханова, М.М. Кириллова; патентообладатель Всесоюзный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов. № 3400834/22-02; заявл. 22.02.1982; опубл. 23.08.1983. Бюл. № 31.

56. Способ рафинирования гартцинка центробежной фильтрацией и аппарат для его осуществления: пат. 2585874 Рос. Федерации: С22В19/32 / В.Е. Дьяков; патентообладатель Дьяков В.Е. № 2015101648/02; заявл. 20.01.2015; опубл. 10.06.2015. Бюл. № 16.

57. Способ очистки цинка от железа: а.с. 331108 СССР: С22В19/32 / Л.М. Рабичева, Н.М. Филиппова; заявитель и патентообладатель Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов. № 1407266/22-1; заявл. 18.02.1970; опубл. 07.03.1972. Бюл. № 9.

58. Способ рафинирования цинка от железа; а.с. 102174 СССР: 40а 15<sub>01</sub>, 40а 34<sub>80</sub>/ Р.Д. Русев. № 9328/451300 в министерство цветной металлургии СССР; заявл. 07.08.1952.

59. Способ очистки отходов цинка от примесей и печь для осуществления способа: пат. 2436854 Рос. Федерации: С22В19/32, F27В17/00 / А.И. Гончаров; патентообладатель Гончаров А.И. № 2010124543/02; заявл. 15.06.2010; опубл. 20.12.2011. Бюл. № 35.

60. Способ очистки цинкосодержащего сырья от оксидов примесных металлов, примесных металлов и печь для осуществления способа: пат. 2389809 Рос. Федерации: С22В19/32, F27В17/00, С22В7 / А.И. Гончаров, В.А. Васенков; патентообладатель Гончаров А.И. № 2008138809/02; заявл. 29.09.2008; опубл. 20.05.2010. Бюл. № 14.

61. Способ очистки цинка от оксидов примесных металлов и печь для осуществления способа: пат. 2261925 Рос. Федерации: С22В19/32, F27В17/00, С22В7 / А.И. Гончаров; патентообладатель Гончаров А.И. № 2004105766/02; заявл. 26.02.2004; опубл. 10.10.2005. Бюл. № 28.

62. Способ очистки вторичных цинковых сплавов: пат. 2324750 Рос.

Федерации: С22В19/32, С22В9/02 / С.В. Волочай, С.Е. Порозова, В.Н. Анциферов, В.Б. Кульметьева; патентообладатель ФГНУ «Научный центр порошкового материаловедения, ЗАО ПТК «Высокие технологии». № 2006127317/02; заявл. 27.07.2006; опубл. 20.05.2008. Бюл. № 14.

63. Способ очистки цинка и цинковых сплавов: а.с. 844633 СССР С22В19/32 / В.А. Кечин, В.М. Крымов, Е.Я. Люблинский, Н.М. Демидо, И.В. Алексанянц, В.Г. Шутченко ; заявитель и патентообладатель Северо-Кавказский горно-металлургический институт, завод Электроцинк. № 2820918/22-02; заявл. 24.09.1979; опубл. 07.07.1981. Бюл. № 25.

64. Способ рафинирования цинка: а.с. 395462 СССР: С22В9/10 С22В19/32 / А. В. Тарасов, Л. М. Рабичева, Н. М. Филиппова; заявитель Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов. № 1800765/22-1; заявл. 21.06.1972; опубл. 28.08.1973. Бюл. № 35.

65. Способ рафинирования чернового свинца от меди: пат. 2523034 Рос. Федерации: С22В13/06 / А.К. Орлов, Г.В. Коновалов, А.Я. Бодуэн, А.В. Цыбизов, А.Г. Сырков; патентообладатель ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». № 2012151075/02; заявл. 28.11.2012; опубл. 20.07.2014. Бюл. № 20.

66. Способ рафинирования чернового свинца и свинцовых сплавов от меди: пат. 2323987 Рос. Федерации: С22В13/06 / Ю.А. Быстров, Н.А. Кудрявцев, А.И. Русин, В.Ф. Серебряков; патентообладатель ОАО «Аккумуляторная компания «Ригель». № 2006115409/02; заявл. 04.05.2006; опубл. 10.05.2008. Бюл. № 13.

67. Способ окислительного щелочного рафинирования свинца: пат. 2259411 Рос. Федерации: С22В13/06 / В.С. Чекушин, С.П. Бакшеев, Н.В. Олейникова; патентообладатель Чекушин В.С., ГОУ ВПО «Красноярская государственная академия цветных металлов и золота». № 2003133054/02; заявл. 11.11.2003; опубл. 27.08.2005. Бюл. № 24.

68. Способ рафинирования свинца от примесей сурьмы, олова и мышьяка: пат. 2219265 Рос. Федерации: С22В13/06 / З.И. Вайсгант, А.Г. Морачевский, М.Н.

Хабачев; патентообладатель ООО «Эльта»; заявл. 09.08.2001; опубл. 20.12.2003.

69. Способ рафинирования от сурьмы свинцово-сурьмяного сплава и свинца: пат. 2208652 Рос. Федерации: С22В13/06 / З.И. Вайсгант, А.Г. Морачевский, А.И. Русин, М.Н. Хабачев; патентообладатель ООО «Эльта»; заявл. 24.05.2001; опубл. 20.07.2003.

70. Способ удаления висмута из расплавленного свинца добавлением сплавов кальций-магний: пат. 2237736 Рос. Федерации: С22В13/06 / С. Могра; патентообладатель СКВ ЛА РОШ ДЕ РАМ САС; заявл. 10.04.2001; опубл. 10.10.2004.

71. Способ тонкого обезмеживания свинца: пат. 2177045 Рос. Федерации: С22В13/06 / В.С. Сорокина, А.Д. Бессер, Е.И. Калнин, А.М. Астафьев; патентообладатель ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов «Гинцветмет»; заявл. 14.02.2001; опубл. 20.12.2001.

72. Способ рафинирования свинца: пат. 2133292 Рос. Федерации: С22В13/06 / Н.Ф. Бастраков, А.И. Поздин; патентообладатель Бастраков Н.Ф.; заявл. 07.07.1998; опубл. 20.07.1999.

73. Способ рафинирования свинца: пат. 2062807 Рос. Федерации: С22В13/06 / Г.Ф. Казанцев, Н.М. Барбин; патентообладатель Научно-исследовательская внедренческая фирма «Феникс-металл»; заявл. 23.04.1993; опубл. 27.06.1996.

74. Окислитель для рафинирования черного свинца: пат. 2039105 Рос. Федерации: С22В13/06 / С.Б. Зленко, С.М. Дьяков, А.М. Лашкин, Б.Ф. Крутоголов, И.А. Федьковский; патентообладатель Владикавказское предприятие «Вторцветмет»; заявл. 03.09.1993; опубл. 09.07.1995.

75. Способ рафинирования свинцово-сурьмяного сплава от сурьмы: пат. 2130087 Рос. Федерации: С22В13/06 / В.Ф. Серебряков, А.И. Русин, В.А. Козлов, Т.И. Сороко, Б.М. Лелеков, М.А. Кольцов; патентообладатель Серебряков В.Ф., Русин А.И., Козлов В.А., Сороко Т.И., Лелеков Б.М., Кольцов М.А.; заявл. 11.03.1997; опубл. 10.05.1999.

76. [Электронный ресурс] // Пирометаллургические способы рафинирования олова. URL: <http://metal-archive.ru/> (дата обращения: 25.12.2019).

77. Способ получения высококачественной меди вакуумной дуговой плавкой: пат. 2156822 Рос. Федерация: С22В15/14 / В.А. Дробышев, В.Г. Зиновьев, А.Б. Золотарев, В.С. Зурабов, Ю.И. Чистов, В.И. Кораблев, А.А. Дубиков, А.К. Шиков, В.И. Панцырный, А.Е. Воробьева; заявитель ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»; патентообладатель ООО «Научно-производственное предприятие «НАНОЭЛЕКТРО»; заявл. 16.08.1999; опубл. 27.09.2000.

78. Способ рафинирования медного или никелевого сплавов или меди и установка для осуществления способа: пат. 2490341 Рос. Федерация: С22В9/04, С22В15/14 / Н.И. Артемьев, Е.В. Андреев; патентообладатели Артемьев Н.И., Андреев Е.В. № 2011151278/02; заявл. 15.12.2011; опубл. 20.08.2013. Бюл. № 23.

79. Способ получения индия высокой чистоты: пат. 2507283 Рос Федерация: С22В9/04, С22В58/00 / А.А. Гасанов Ахмедали, Г.Г. Кознов, А.Н. Почтарёв, О.В. Аникин; патентообладатель ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности ОАО «Гиредмет». № 2012156408/02; заявл. 25.12.2012; опубл. 20.02.2014. Бюл. № 5.

80. Способ рафинирования галлия: пат. 2246549 Рос Федерация: С22В9/04, С22В58/00 / С.А. Козлов, М.В. Сажин, И.О. Петрухин, Е.А. Жукова, В.А. Кузьмин, В.А. Шпак, В.М. Галахин, Г.А. Клушин; патентообладатель ОАО Научно-исследовательский институт материалов электронной техники (НИИМЭТ). № 2003102993/02; заявл. 04.02.2003; опубл. 20.02.2005. Бюл. № 5.

81. Способ извлечения германия из железоуглеродистых расплавов, содержащих серу: пат. 2172357 Рос Федерация: С22В9/04, С22В41/00 / И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова, Л.И. Леонтьев; патентообладатель Институт металлургии Уральского отделения РАН; заявл. 08.02.2000; опубл. 20.08.2001.

82. Способ рафинирования олова: а.с. 867056 СССР: С22В 9/04 / С.Н. Сутурин, А.А. Клевакин, А.Е. Семенов, В.Е. Дьяков, Н.Н. Хороших; заявитель Новосибирский оловянный комбинат. № 2363504/02; заявл. 19.05.1976; опубл. 10.11.2011. Бюл. № 31.

83. Способ вакуумного рафинирования цветных металлов и аппарат для его осуществления: а.с. 884312 СССР: С22В 9/04 / Ю.С. Арзамасцев, Г.В. Семенов, В.Н. Трынкин, А.Е. Семенов, В.Е. Дьяков, Б.А. Соловьев, А.П. Дугельный; заявитель Центральный научно-исследовательский институт оловянной промышленности, Новосибирский оловянный комбинат. № 2977309/02; заявл. 28.08.1980; опубл. 10.11.2011. Бюл. № 31.

84. Способ вакуумного рафинирования олова от свинца: пат. 2640480 Рос. Федерация: С22В 7/00 / В.Е. Дьяков; заявитель Дьяков В.Е. № 2017103704; заявл. 03.02.2017; опубл. 09.01.2018. Бюл. № 1.

85. Кляйн С.Э., Воронов В.В., Аксенов В.И. Экологические проблемы в металлургии. Сточные воды. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 441 с.

86. Селицкий Г.А. Методика расчета технологических параметров электрокоагуляционного способа очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Водоснабжение и канализация. 2009. № 4. С. 72–78.

87. Хаджиев П., Хаджиев А., Кун М., Кепль Д. Об использовании экстракции и электролиза при переработке медьсодержащих растворов на руднике «Асарел» // Цветные металлы . 1998. № 4 . С 40–41 .

88. Кононенко Н.А. Электромембранные системы с поверхностно-активными органическими веществами: Дис...докт. хим. наук. 02.00.05. Краснодар. 2004. 300 с.

89. Ионообменные мембраны в электродиализе. Сб. статей под ред. К. М. Салдадзе. Л.: Химия. 1970. 288 с.

90. Способ очистки кислых и щелочных сточных вод от меди: пат. 2042643 Рос. Федерация: С02F1/58 / О.В. Мишина, В.И. Иванова, Л.А. Трофимова; патентообладатель Завод «Ладога». № 4953806/26; заявл. 27.06.1991; опубл. 27.08.1995.

91. Patterson J.W. and W.A. Jancuk. Cementation Treatment of Copper in Wastewater // Proc. 32<sup>nd</sup> Purdue Indus. Waste Conf. 1977. P. 853–865.

92. Бабенко С.А., Пинигин С.А., Тасоев Р.И. Исследование процесса цементации меди железными стружками // Изв. Томского политехнического института. 1976. Т. 275. С. 92–95.

93. Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Макурин Ю.Н., Быков Н.А. Исследование извлечения меди в барабанном цементаторе // Горный информационно-аналитический бюллетень. М.: МГГУ, 2005. № 5. С. 302–311.

94. Миронов В.А., Шишкин А.Ю., Поляков А.В., Трейс Ю.К. Извлечение меди из водных растворов с использованием железных порошковых материалов // Журнал Белорусского гос. университета. Экология. 2018. № 1. С. 97–102.

95. Способ извлечения меди из растворов цементацией: а.с. 417507 СССР: С 22В15/12 / Б.Д. Халезов, В.Г. Чудаков, Е.А. Ветренко; заявитель Уральский научно-исследовательский и проектный институт медной промышленности «Унипромедь». № 1495869/22-1; заявл. 07.12.1970; опубл. 28.02.1974. Бюл. № 8.

96. Епископосян М.Л., Каковский И.А. Изучение кинетики цементации меди и серебра металлическим железом из хлоридных растворов // Цветные металлы. 1965. Т. 38. № 10. 1965. С. 15–19.

97. Епископосян М.Л., Каковский И.А. Изучение кинетики цементации меди и серебра металлическим железом из сульфатных растворов // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1966. Т.9. № 1. С. 34–40.

98. Способ и устройство для непрерывной цементации электроположительных металлов из кислого раствора: пат. 2574174 Рос. Федерация: С22В3/46, С22В3/02 / В.М. Бочкарёв, А.В. Егоров, Е.П. Бучихин, Ю.М. Сысоев, А.Г. Эрисов; патентообладатель ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», ООО «РУНАЯРА». № 2014146336/02; заявл. 19.11.2014; опубл. 10.02.2016. Бюл. № 4.

99. Шевелёва Л.Д., Лебедь А.Б., Мальцев Г.И. Цементация меди на металлизированных пиритных огарках // Цветные металлы. 2002. № 5. С.31–34.

100. Колесников А.В. Восстановление меди металлическим цинком в водных растворах в присутствии высокомолекулярных ПАВ // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18. № 1. С. 46–55.

101. Даценко В.В., Хоботова Э.Б. Экологический подход к решению проблемы утилизации отходов гальванических производств. Экология и промышленность России. 2013. № 2. С. 10–13.

102. Рябухин А.Г., Кошелев И.В. Безотходная технология очистки промывных и сточных вод гальваники и травления металлов // Изв. Челябинского научного центра. Вып. 4 (17). 2002. С. 57–58.

103. Способ очистки никелевого электрлита от меди: а.с. 333211 СССР: С22В3/46, С22В3/04 / Л.А. Казанский, А.С. Крылов, М.Л. Подгоецкий, В.И. Сахаров, Г.Т. Рябко, И.С. Иванов; \_\_заявитель Конструкторское бюро «Цветметавтоматика». № 1082506/22; заявл. 08.06.1966; опубл. 21.03.1972. Бюл. № 11.

104. Способ извлечения никеля: пат. 2503731 Рос. Федерация: С22В3/46, С22В23/00 / М.В. Васёха, А.В. Барышников, К.М. Фалин, Д.А. Теслюк; патентообладатель ФГБОУ ВПО «Мурманский государственный технический университет». № 2012143565/02; заявл. 11.10.2012; опубл. 10.01.2014. Бюл. № 1.

105. Способ извлечения галлия из щелочных галлийсодержащих растворов: пат. 2337165 Рос Федерация: С22В3/46, С22В58 / А.С. Сенюта; патентообладатель ОАО «РУСАЛ Всероссийский Алюминиево-магниевый Институт». № 2006142672/02; заявл. 24.11.2006; опубл. 17.10.2008. Бюл. № 30.

106. Способ извлечения галлия из щелочных растворов цементацией галламой алюминия: пат. 2343215 Рос Федерация: С22В3/46, С22В58 / А.С. Сенюта, И.В. Давыдов; патентообладатель ОАО «РУСАЛ Всероссийский Алюминиево-магниевый Институт». № 2007109732/02; заявл. 12.03.2007; опубл. 10.01.2009. Бюл. № 1.

107. Способ извлечения металлического свинца из сульфатизированных свинецсодержащих продуктов: а.с. 341852 СССР: С22В3/46, С22В3/04 / А.А. Салин и А.З. Дикаревич; \_\_заявитель Государственный научно-исследовательский и

проектный институт по обогащению руд цветных металлов «Казмеханобр». № 1379410/22-1; заявл. 24.11.1969; опубл. 14.11.1972. Бюл. № 19.

108. Феофанов В.А., Давыдов Г.И., Чилыева Л.И. Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции. Специальный выпуск опубликованных работ. Алма-Ата: Казмеханобр, 1991. С. 23–28.

109. Соложенкин П.М. Механизм гальванохимической очистки сточных вод от токсичных загрязнений // Горный информационно–аналитический бюллетень. 2005. № 2. С. 262–266.

110. Зайцев Е.Д. Совершенствование метода гальванокоагуляции вредных примесей в сточных водах промышленных предприятий // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2000. № 2. С. 69–75.

111. Способ очистки сточных вод гальванокоагуляцией: пат. 2074125 Рос Федерация: С02F1/463 / В.И. Погорелов; заявитель и патентообладатель Научно-производственная фирма «Интер-Эко». № 94025704/26; заявл. 08.07.1994; опубл. 27.02.1997. Бюл. № 6.

112. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов: пат. 2519412 Рос Федерация: С02F1/463 / Е.Г. Филатова, А.А. Соболева, В.И. Дударев, Е.А. Анциферов; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «ИрГТУ». № 2012158159/05; заявл. 28.12.2012; опубл. 10.06.2014. Бюл. № 16.

113. Халтурина Т.И., Курилина Т.А., Чубракова О.В. Исследование влияния вида гальванопары на эффективность процесса гальванокоагуляции сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов // Изв. ВУЗов. Строительство. 2011. № 5. С. 87–93.

114. Орехова Н.Н., Чалкова Н.Л. Изучение извлечения цинка из модельной воды сорбционными методами и гальванокоагуляцией // Горный информационно–аналитический бюллетень. 2011. № 8. С. 136–141.

115. Шадрунова И.В., Орехова Н.Н., Сабанова М.Н. Переработка гидроминерального сырья медно–цинковой подотрасли // Тр. Междунар. конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. С. 221–226.

116. Способ осаждения ионов тяжелых металлов из водных растворов: пат. 2113519 Рос. Федерация: С22В3/44, С22В15/00, С22В19/00 / Л.А. Воропанова, О.К. Кузнецов, Е.А. Куликова; патентообладатель Воропанова Л.А.; заявл. 27.08.1996; опубл. 20.06.1998.

117. Способ осаждения ионов тяжелых металлов из водных растворов: пат. 2106415 Рос. Федерация: С22В3/44, С22В15/00, С22В19/00 / Л.А. Воропанова, Т.Е. Мешкова, В.Ю. Меркулова, В.Б. Цогоев, Е.А. Куликова, С.Г. Рубановская; патентообладатель Воропанова Л.А. № 96117359/02; заявл. 27.08.1996; опубл. 10.03.1998.

118. Способ извлечения ионов железа, цинка, меди и марганца: пат. 2338801 Рос. Федерация: С22В3/08, С22В19/00 / Л.А. Воропанова, З.А. Суладзе; патентообладатель Воропанова Л.А. № 2006128084/02; заявл. 03.08.2006; опубл. 20.11.2008. Бюл. № 32.

119. Способ гидролитического осаждения железа: пат. 005237 Евразийского патентного ведомства: С22В3/08, С22В19/00 / С. Фуглеберг; заявитель и патентообладатель Оутокумпу Ойй. № 200300648; заявл. 07.12.2001; опубл. 30.12.2004.

120. Способ очистки сульфатных растворов цветных металлов от железа: пат. 2365641 Рос. Федерация: С22В3/44, С22В15/00, С22В19/00 / Я.М. Шнеерсон, В.Ф. Козырев, Л.В. Чугаев, А.Ю. Лапин, К.А. Плеханов, Г.В. Скопов, А.Б. Лебедь, Г.П. Харитиди, В.Д. Шевелев; патентообладатель ООО «Институт Гипроникель», ООО «УГМК-ХОЛДИНГ». № 2007124424/02; заявл. 28.06.2007; опубл. 27.08.2009. Бюл. № 24.

121. Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Sobyenin V.A. Highly dispersed Rh-, Pt-, Ru/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2-δ</sub> catalysts prepared by sorption-hydrolytic deposition for diesel fuel reforming to syngas // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. Vol. 237. P. 237–244.

122. Héroguel F., Silvioli L., Du Y.-P., Luterbacher J.S. Controlled *deposition* of titanium oxide overcoats by non-hydrolytic sol gel for improved catalyst selectivity and stability // Journal of Catalysis. 2018. Vol. 358. P. 50–61.

123. I.B. Baguc, I.E. Ertas, M. Yurderi, A. Bulut, M. Kaya Nanocrystalline Metal Organic Framework (MIL-101) Stabilized Copper Nanoparticles: Highly Efficient Nanocatalyst for the Hydrolytic Dehydrogenation of Methylamine Borane // *Inorganica Chimica Acta*. 2018. In press, accepted manuscript.

124. Kaprielova K.M., Yakovina O.A., Ovchinnikov I.I., Koscheev S.V., Lisitsyn A.S. Preparation of platinum-on-carbon catalysts via hydrolytic deposition: Factors influencing the deposition and catalytic properties // *Applied Catalysis A: General*. 2012. Vol. 449. P. 203–214.

125. Gao M., Yang W., Yu Y. Monodisperse PtCu alloy nanoparticles as highly efficient catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. Iss. 31. P. 14293–14300,

126. Способ осаждения металлов из растворов: а.с. 917532 СССР: С22В3/00 / Ш.А. Алтаев, Л.Н. Скрипченко, Г.М. Черний, В.А. Тумаков; заявитель Институт горного дела АН Казахской ССР. № 2978108/22-02; заявл. 26.08.1980; опубл. 15.10.1982. Бюл. № 38.

127. Красногорская Н.Н., Пестриков С.В., Легуше Э.Ф., Сапожникова Е.Н. Анализ эффективности реагентных методов удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод // *Безопасность жизнедеятельности*. 2004. № 3. С. 21–23.

128. Scarazzato T., Panossian Z., Tenório J.A.S., Pérez-Herranz V., Espinosa D.C.R. A review of cleaner production in electroplating industries using electro dialysis // *Journal of Cleaner Production*. 2017. Vol. 168. P. 1590–1602.

129. Razak M.R., Yusof N.A., Haron M.J., Ibrahim N., Al-Lohedan H.A. Iminodiacetic acid modified kenaf fiber for waste water treatment // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. Vol. 112. P. 754–760.

130. Wang Y., Liu S. Glass-ceramics from a zinc-electroplating solid waste: Devitrification promoted further crystallization of parent glass upon heat treatment // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. Iss. 9. P. 10663–10668.

131. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М.: Наука, 1990. 279 с.

132. Kosoljtkul P., Rakkroekkong P., Vas-Umnuay P. Parameter-controllable microchannel reactor for enhanced deposition of copper sulfide thin films // *Thin Solid Films*. 2018. Vol. 646. P. 150–157.

133. Narjis A., Outzourhit A., Aberkouks A., Hasnaoui M.E., Nkhaili L. Spectroscopic study and thermoelectric properties of a mixed *phase* copper sulfide lamellas // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol 762. P. 46–48.

134. Chen J., Qin Z., Martino T., Guo M., Shoesmith D.W. Copper transport and sulphide sequestration during copper corrosion in anaerobic aqueous sulphide solutions // *Corrosion Science*. 2018. Vol. 131. P. 245–251.

135. Loranca-Ramos F.E., Diliegros-Godines C.J., González R.S., Pal M. Structural, optical and electrical properties of copper antimony sulfide thin films grown by a citrate-assisted single chemical bath deposition // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 427. Part A. P. 1099–1106.

136. Трифонова Т.А., Селиванова Н.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А., Михайлов В.А. Утилизация гальваношламов сложного состава // *Изв. Самарского науч. центра РАН*. 2012. Т. 14. № 5(3). С. 850–852.

137. Сватовская Л.Б., Латутова М.Н., Макарова Е.И., Смирнов М.А. Утилизация отходов, содержащих ионы тяжелых металлов и нефтепродукты // *Экология и промышленность России*. 2009. № 3. С. 35–39.

138. Способ переработки шламов гальванических производств: пат. 2408739 Рос. Федерация: С22В7/00, С22В5/04 / А.А. Юдаков, А.Ю. Чириков, В.П. Рева, А.О. Белый; патентообладатель Институт химии ДВО РАН, ООО «Научно-производственное объединение Эколог». № 2010104228/02; заявл. 08.02.2010; опубл. 10.01.2011. Бюл. № 1.

139. Селицкий Г.А., Ермаков Д.В. Пути повышения глубины очистки кислых сточных вод // *Экология производства*. 2011. № 4. С. 70–77.

140. Способ очистки природных и сточных вод, содержащих катионы щелочно-земельных и щелочных металлов с большим ионным радиусом: пат. 2215695 Рос. Федерация: С02F1/28, С02F5/14, С02F103:04, С02F103:08 / В.В.

Свиридов, А.В. Свиридов, А.Ф. Никифоров; патентообладатель Свиридов В.В. № 2001108302/12; заявл. 28.03.2001; опубл. 10.11.2003. Бюл. № 31.

141. Рубановская С.Г., Величко Л.Н. Использование нетрадиционных материалов при извлечении ионов тяжелых металлов гидрометаллургическими способами // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2010. № 5. С. 7–10.

142. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // Journal of Environmental Management. 2011. Vol. 92. P. 407–418.

143. E.N. Zare, A. Motahari, M. Sillanpää Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review // Environmental Research. 2018. Vol. 162. P. 173–195.

144. Siyal A.A., Shamsuddin M.R., Khan M.I., Rabat N.E., Azizli K.A. A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes // Journal of Environmental Management. 2018. Vol. 224. P. 327–339.

145. Matlock M.M., Henke K.R., Atwood D.A. Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs // Journal of Hazardous Materials. 2002. Vol. 92. P. 129–142.

146. Rangabhashiyam S., Balasubramanian P. Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae // Bioresource Technology Reports. 2018. In press, accepted manuscript.

147. Talaiekhosani A., Rezania S. Application of photosynthetic bacteria for removal of heavy metals, macro-pollutants and dye from wastewater: A review // Journal of Water Process Engineering. 2017. Vol. 19. P. 312–321.

148. Renu M.A., Singh K., Upadhyaya S., Dohare R.K. Removal of heavy metals from wastewater using modified agricultural adsorbents // Materials Today: Proceedings. 2017. Vol. 4. Iss. 9. P. 10534–10538.

149. Способ извлечения металлов из кислых растворов экстракцией: а.с. 963282 СССР: С22В3/00 / А.В. Радушев, Л.Н. Радушева, Б.Д. Халезов, Г.А. Павличенко, Р.М. Андреева, Н.Н. Ищенко, Э.И. Рыжова, Е.И. Суржа; заявитель

Мариупольский металлургический институт. № 3262807/22-02; заявл. 20.03.1981; опубл. 15.08.1990. Бюл. № 30.

150. Родионов А.И, Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. Учебное пособие для ВУЗов. М: Химия, 1989. 512 с.

151. Способ экстракции меди из водного раствора: пат. 2104315 Рос. Федерация: С22В3/26, С22В15 / Л.А. Воропанова, Л.Н. Величко, Е.Н. Козырев; патентообладатель Воропанова Л.А.

152. Способ экстракции меди: а.с. 648123 СССР: С22В15, В01Д11/04 / Р.Ф. Дальтон; заявитель «Империал Кемикал Индастриз Лимитед». № 2448199/22-02; заявл. 26.01.1977; опубл. 15.02.1979. Бюл. № 6.

153. Радусhev А.В., Гусев В.Ю., Набойченко С.С. Органические экстрагенты для меди // Цветные металлы. 2002. № 3. С. 18–27.

154. Jiang F., Pei J., Yin S., Zhang L., Wang X. Solvent extraction and stripping of copper in a Y-Y type microchannel reactor // Minerals Engineering. 2018. Vol. 127. P. 296–304.

155. Wang Y., Zhang Z., Kuang S., Wu G., Liao W. Selective extraction and recovery of copper from chloride solution using Cextrant 230 // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 181. P. 16–20.

156. Kugeria P.M., Mwangi I., Wachira J., Njoroge P. Copper extraction by wet chemical method // Journal of Sustainable Mining. 2018. In press, accepted manuscript.

157. Aksamitowski P., Wieszczycka K., Wojciechowska I. Selective copper extraction from sulfate media with N,N-dihexyl-N'-hydroxypyridine-carboximidamides as extractants // Separation and Purification Technology. 2018. Vol. 201. P. 186–192.

158. Kuzmin V.I., Kuzmina V.N., Gudkova N.V., Kuzmin D.V. Extraction of metal bromides from chloride brines with mixtures of molecular iodine and tributyl phosphate // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 180. P. 221–228.

159. Xu D., Shah Z., Cui Y., Jin L., Sun G. Recovery of rare earths from nitric acid leach solutions of phosphate ores using solvent extraction with a new amide extractant (TODGA) // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 180. P. 132–138.

160. Shi C., Duan D., Jia D., Jing Y. A highly efficient solvent system containing ionic liquid in tributyl phosphate for lithium ion extraction // *Journal of Molecular Liquids*. 2014. Vol. 200. Part B. P. 191–195.

161. Mondal S., Majumder S.K. Studies on the copper extraction in a channel-based packed extraction device // *Minerals Engineering*. 2018. Vol. 126. P. 194–206.

162. Способ экстракции ионов из водных растворов: пат. 2607284 Рос. Федерация: С22В3/26, С22В19/00, С22В11/00 / Л.А. Воропанова, Н.Б. Кокоева; патентообладатель Воропанова Л.А.

163. Способ получения таллия из сернокислых производственных растворов: а.с. 158072 СССР: С22В3/26 / Л.К. Чучалин, И.А. Кузин, С.М. Милаев, А. Акылбеков. № 790599/22-2; заявл. 11.08.1962; опубл. 18.10.1963. Бюл. № 20.

164. Способ извлечения кобальта из никелевых растворов: а.с. 169253 СССР: С22В3/26 / Н.И. Гельперин, В.Л. Пибалк, Л.Д. Юрченко, М.И. Дьякова. № 885882/23-26; заявл. 07.03.1964; опубл. 11.03.1965. Бюл. № 6.

165. Способ очистки никелевого анализа от кобальта экстракцией: а.с. 180344 СССР: С22В3/26 / Н.И. Гельперин, В.Л. Пибалк, Л.Д. Юрченко, М.И. Дьякова. № 888719/22-2; заявл. 16.03.1964; опубл. 21.03.1966. Бюл. № 7.

166. Omelchuk K., Chagnes A. New cationic exchangers for the recovery of cobalt(II), nickel(II) and manganese(II) from acidic chloride solutions: Modelling of extraction curves // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 180. P. 96–103.

167. Hachemaoui A., Belhamel K. Simultaneous extraction and separation of cobalt and nickel from chloride solution through emulsion liquid membrane using Cyanex 301 as extractant // *International Journal of Mineral Processing*. 2017. Vol. 161. P. 7–12.

168. Kursunoglu S., Ichlas Z.T., Kaya M. Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study // *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 169. P. 135–141.

169. Zhu Z., Yoko P., Cheng C.Y. Recovery of cobalt and manganese from nickel laterite leach solutions containing chloride by solvent extraction using Cyphos IL 101 // *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 169. P. 213–218.

170. Mubarok M.Z., Hanif L.I. Cobalt and Nickel Separation in Nitric Acid Solution by Solvent Extraction Using Cyanex 272 and Versatic 10 // *Procedia Chemistry*. 2016. Vol. 19. P. 743–750.

171. Cheng C.Y., Barnard K.R., Zhang W., Zhu Z., Pranolo Y. Recovery of nickel, cobalt, copper and zinc in sulphate and chloride solutions using synergistic solvent extraction // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2016. Vol. 24. Iss. 2. P. 237–248.

172. Morcali M.H., Khajavi L.T., Dreisinger D.B. Extraction of nickel and cobalt from nickeliferous limonitic laterite ore using borax containing slags // *International Journal of Mineral Processing*. 2017. Vol. 167. P. 27–34.

173. Способ очистки никелевого электролита от тяжелых металлов: а.с. 142029 СССР: С22В3/26 / И.Б. Милованова, П.И. Бобиков, Л.М. Гиндин, С.Е. Креймер, В.Н. Розов. № 674183/22; заявл. 20.07.1960; опубл. 1961. Бюл. № 20.

174. Hutton-Ashkenny M., Ibane D., Barnard K.R. Reagent selection for recovery of nickel and cobalt from nitric acid *nickel* laterite leach solutions by solvent extraction // *Minerals Engineering*. 2015. Vol. 77. P. 42–51.

175. Cheng C.Y., Urbani M.D., Davies M.G., Pranolo Y., Zhu Z. Recovery of nickel and cobalt from leach solutions of nickel laterites using a synergistic system consisting of Versatic 10 and Acorga CLX 50 // *Minerals Engineering*. 2015. Vol. 77. P. 17–24.

176. Yang Y.-Z., Zhu T., Xia C.-B., Xin X.-M., Liu Z.-Y. Study on the extraction of cobalt and nickel from  $\text{NH}_4\text{SCN}$  solution by Winsor II microemulsion system // *Separation and Purification Technology*. 2008. Vol. 60. Iss. 2. P. 174–179.

177. Luo L., Wei J.-h., Wu G.-y., Toyohisa F., Atsushi S. Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solution using PC88A // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006. Vol. 16. Iss. 3. P. 687–692.

178. Zong L., Liu F., Chen D., Zhang X., Li A. A novel pyridine based polymer for highly efficient separation of *nickel* from high-acidity and high-concentration cobalt solutions // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 334. P. 995–1005.

179. Способ экстракционной очистки никелевого электролита: а.с. 196344 СССР: С22В3/26 / В.П. Говоров, Б.Л. Кошурников. № 1012948; заявл. 16.06.1965; опубл. 16.05.1967. Бюл. № 11.

180. Xing W.D., Lee M.S., Senanayake G. Recovery of metals from chloride leach solutions of anode slimes by solvent extraction. Part I: Recovery of gold with Cyanex 272 // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 180. P. 58–64.

181. Guimarães A.S., Silva P.S., Mansur M.B. Purification of nickel from multicomponent aqueous sulfuric solutions by synergistic solvent extraction *using* Cyanex 272 and Versatic 10 // *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 150. P. 173–177.

182. Mubarak M.Z., Hanif L.I. Cobalt and Nickel Separation in Nitric Acid Solution by Solvent Extraction Using Cyanex 272 and Versatic 10 // *Procedia Chemistry*. 2016. Vol. 19. P. 743–750.

183. Способ извлечения металлов из водных растворов их солей и пульп экстракцией: а.с. 240245 СССР: С22В3/26 / М.Д. Ивановский, М.А. Меретуков, А.М. Гольман; заявитель МИСИ. № 983197/22-1; заявл. 11.05.1967; опубл. 21.03.1969. Бюл. № 12.

184. Способ очистки сульфатных цинковых растворов от примесей экстракцией: а.с. 433228 СССР: С22В19/26 / Ю.Г. Фролов, Б.В. Громов, И.С. Воронин, А.С. Куленов, В.В. Сергиевский, Л.Б. Федянина, Г.Л. Пашков, Т.К. Самылтыров. № 1778663/22-1; заявл. 26.04.1972; опубл. 25.06.1974. Бюл. № 23.

185. Jafari H., Abdollahi H., Gharabaghi M., Balesini A.A. Solvent extraction of zinc from synthetic Zn-Cd-Mn chloride solution using D2EHPA: Optimization and thermodynamic studies // *Separation and Purification Technology*. 2018. Vol. 197. P. 210–219.

186. Platzer S., Kar M., Leyma R., Chib S., Roller A., Jirsa F., Krachler R., Macfarlane D., Kandioller W., Keppler B.K. Task-specific thioglycolate ionic liquids for heavy metal extraction: Synthesis, extraction efficacies and recycling properties // *Journal of Hazardous Materials*. 2017. Vol. 324. Part B. P. 241–249.

187. Способ очистки кислых сточных вод от ионов тяжелых металлов: пат. 2108301 Рос. Федерация: С02F1/62 / Н.Н. Тетерина, С.М. Адеев, А.В. Радусhev;

патентообладатель АО «Уральский научно-исследовательский и проектный институт галургии»; заявл. 07.08.1996; опубл. 10.04.1998. Бюл. № 33.

188. Способ очистки сточных вод: пат. 2145942 Рос. Федерация: C02F1/52, C02F1/54 / Г.В. Калабин, А.Ш. Гершенкоп, А.И. Николаев, В.Ф. Скороходов, Л.П. Сулименко; патентообладатель Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН; заявл. 14.04.1998; опубл. 27.02.2000.

189. Чеканова Л.Г. Новые реагенты для очистки сточных вод от цветных металлов ионной флотацией // Тр. Междунар. конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург: «УИПЦ», 2012. С. 128–132.

190. Corin K.C., Song Z.G., Wiese J.G., O'Connor C.T. Effect of using different grinding media on the flotation of a base metal sulphide ore // Minerals Engineering. 2018. Vol. 126. P. 24–27.

191. Hoseinian F.S., Rezai B., Kowsari E., Safari M. Kinetic study of Ni(II) removal using ion flotation: Effect of chemical interactions // Minerals Engineering. 2018. Vol. 119. P. 212–221.

192. Meng Q., Yuan Z., Yu L., Xu Y., Du Y. Study on the activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using benzyl hydroxamic acid as collector // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2018. Vol. 62. P. 209–216.

193. Xu L., Tian J., Wu H., Lu Z., Hu Y. Effect of Pb<sup>2+</sup> ions on ilmenite flotation and adsorption of benzohydroxamic acid as a collector // Applied Surface Science. 2017. Vol. 425. P. 796–802.

194. Kupka N., Rudolph M. Froth flotation of scheelite – A review // International Journal of Mining Science and Technology. 2018. Vol. 28. Iss. 3. P. 373–384.

195. Obushenko T.I., Astrelin I.M., Tolstopalova N.M., Varbanets M.A., Kondratenko T.A. Wastewater treatment from toxic metals by flootoextraction // Journal of Water Chemistry and Technology. 2008. T. 30. № 4. С. 241–245.

196. Micheau C., Diat O., Bauduin P. Ion foam flotation of neodymium: From speciation to extraction // Journal of Molecular Liquids. 2018. Vol. 253. P. 217–227.

197. Han B., Altansukh B., Haga K., Stevanović Z., Shibayama A. Development of copper recovery process from flotation tailings by a combined method of high–pressure leaching–solvent extraction // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 352. P. 192–203.
198. Silva E.M.S., Peres A.E.C., Silva A.C., Leal M.C.M., Almeida V.O. Sorghum starch as depressant in mineral flotation: part 1 – extraction and characterization // *Journal of Materials Research and Technology*. 2018. In press, corrected proof.
199. Соложенкин П.М., Небера В.П.. Исследования по извлечению металлов из сбросных растворов в Греции // *Цветные металлы*. 2001. № 4. С. 52–56.
200. Raval N.P., Shah P.U., Shah N.K. Adsorptive removal of nickel (II) ions from aqueous environment: A review // *Journal of Environmental Management*. 2016. Vol. 179. P. 1–20.
201. Rubio J., Tessele F. Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation // *Minerals Engineering*. 1997. Vol. 10. Iss. 7. P. 671–679.
202. Gupta N. Evaluation of graphite depressants in a poly-metallic sulfide flotation circuit // *International Journal of Mining Science and Technology*. 2017. Vol. 27. Iss. 2. P. 285–292.
203. Jurkiewicz K. The influence of electrolyte on precipitate flotation of cobalt hydroxide // *International Journal of Mineral Processing*. 1986. Vol. 17. Iss. 1–2. P. 67–81.
204. Tian M., Gao Z., Sun W., Han H., Hu Y. Activation role of lead ions in benzohydroxamic acid flotation of oxide minerals: New perspective and new practice // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 529. P. 150–160.
205. Cao Q., Chen X., Feng Q., Wen S. Activation mechanism of *lead* ion in the flotation of stibnite // *Minerals Engineering*. 2018. Vol. 119. P. 173–182.
206. Liu J., Long H., Corin K.C., O'Connor C. T. A study of the effect of grinding environment on the flotation of two copper sulphide ores // *Minerals Engineering* 2018. Vol. 122. P. 339–345.
207. Ng W.S., Cooper L., Connal L.A., Forbes E., Franks G.V. Tuneable collector/depressant behaviour of xanthate-functional temperature-responsive polymers

in the flotation of copper sulfide: Effect of shear and temperature // Minerals Engineering. 2018. Vol. 117. P. 91–99.

208. Bai S., Li C., Fu X., Ding Z., Wen S. Promoting sulfidation of smithsonite by zinc sulfide species increase with addition of ammonium chloride and its effect on flotation performance // Minerals Engineering. 2018. Vol. 125. P. 190–199.

209. Feng Q., Wen S. Formation of zinc sulfide species on smithsonite surfaces and its response to flotation performance // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 709. P. 602–608.

210. Гоба В.Е., Тихонова Л.П., Копыл С.А., Ковтун М.Ф., Тарасенко Ю.А., Любчик С.Б., Фонсека И.М. Углеродные сорбенты из отходов для извлечения меди и других металлов из многокомпонентных растворов // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2005. № 5 . С. 39–44.

211. Shawabkeh R. A., Loureiro J.M., Kartel M.T. Adsorption of chromium ions from aqueous solution using activated carbo-aluminosilicate material // Combined and Hybrid Adsorbents. 2006. P. 249–254.

212. Ерастова В.А., Киричевский Д.С., Новиков М.Г. Активированный алюмосиликатный сорбент «Глинт» – сорбент нового поколения // Журнал «Инженерные Системы «АВОК Северо–Запад». 2008. № 2. С. 42–43.

213. Михайлов Г.Г., Морозова А.Г., Лонзингер Т.М., Лонзингер А.В., Пашкеев И.Ю. Особенности необратимой сорбции катионов тяжелых металлов гранулированным сорбентом на основе силикатов и алюмосиликатов кальция // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2011. № 12. С. 46–53.

214. Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г., Семенова И.А., Гагарина Л.И. Исследование сорбции тяжелых металлов из водных растворов двухкальциевым силикатом // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. 2005. № 6. С. 174–178.

215. Трифонова О.А., Домрачева В.А., Рязанцев А.А. Очистка сточных вод от ионов меди(II) и железа(III) сорбентами, полученными на основе тугнуйских

каменных углей Гусиноозерского месторождения // Цветные металлы. 2002. № 5. С. 38–40.

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

217. Дударева Г.Н., Рандин О.И. Сорбция ионов никеля(II) модифицированными углеродными сорбентами // Изв. ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2013. № 1(4). С. 34–38.

218. Дударева Г.Н., Везенцев А.И. Углеродные сорбенты для избирательного извлечения никеля(II) из водных растворов // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2013. № 10(153). С. 125–130.

219. Способ извлечения тяжелых и цветных металлов: пат. 2219257 Рос. Федерация: С22В3/24, С02F1/28 / В.Н. Герасимова, Е.П. Осиненко; патентообладатель Институт химии нефти СО РАН. № 2002101759/02; заявл. 17.01.2002; опубл. 20.12.2003.

220. Реброва Т.И., Квятковский А. Н. , Кадырова З.О. О возможности использования золы Усть-Каменогорской ТЭЦ для очистки сточных вод. Цветные металлы. 1972. № 10. С. 28–29.

221. Способ получения сорбента ионов металлов: пат. 2050973 Рос. Федерация: В01J20/30 / Г.В. Новиков, А.В. Михайлов, В.В. Пушканов, А.А. Чижевский; патентообладатель Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов; заявл. 02.11.1992; опубл. 27.12.1995.

222. Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В. Сорбция тяжелых металлов Ni, Cd, Cr, Zn, Cu из поверхностной воды на природном и модифицированном клиноптилолитах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 6. С. 808–815.

223. Юминов А.В., Березюк В.Г., Макурин Ю.Н., Матерн А.И. Перспективы использования клиноптилолита для сорбции тяжелых металлов из водных растворов // Тезисы докл. VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего

Востока – 2004». Новосибирск, 11–16 октяб. 2004 г. С. 292. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2004. 338 с.

224. Рубановская С.Г., Величко Л.Н. Использование нетрадиционных материалов при извлечении ионов тяжелых металлов гидрометаллургическими способами // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2010. № 5. С. 7–10.

225. Рубановская С.Г., Величко Л.Н., Донскова И.И. Исследования очистки водных растворов от ионов Cr (VI), Cu (II) и Zn (II) цветных и редких металлов // Цветная металлургия. 2007. № 2. С. 13–18.

226. Везенцев А.И., Голдовская Л.Ф., Воловичева Н.А., Королькова С.В. Исследование эффективности сорбции ионов Cu(II) и Pb(II) нативными формами монтмориллонитовых глин Белгородской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 5. С. 807–811.

227. Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Оценка сорбционной способности монтмориллонита и анионита на его основе по отношению к ионам свинца(II) // Цветные металлы. 2005. № 3. С. 39–42.

228. Bhattacharya K.G., Gupta S.S. Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics // Desalination. 2011. Vol. 272. No. 1–3. P. 66–75.

229. Кормош Е.В. Модифицирование монтмориллонитсодержащих глин для комплексной сорбционной очистки сточных вод: Автореф. дис. ... канд. тех. наук: 02.00.11. Белгород. 2009. 20 с.

230. Ганебных Е.В., Свиридов А.В., Мальцев Г.И. Извлечение цинка из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 1. С. 89–95.

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

232. Свиридов А.В., Ганебных Е.В., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л. Очистка промышленных стоков алюмосиликатными сорбентами // Цветные металлы. 2015. № 12. С. 42–46.

233. Ганебных Е.В., Свиридов А.В., Свиридов В.В., Набойченко С.С., Мальцев Г.И. Извлечение меди из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами // Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. № 1. С. 4–9.

234. Тимофеев К. Л., Мальцев Г. И., Свиридов А. В. Извлечение индия из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 7. Стр. 35–41.

235. Тимофеев К. Л., Мальцев Г. И., Свиридов А. В. Кинетика сорбции ионов индия, железа, цинка на модифицированном монтмориллоните // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2017. Т. 58. № 3. С. 135–143

236. Тимофеев К. Л., Мальцев Г. И., Усольцев А. В., Набойченко С.С. Сорбционная технология извлечения индия из растворов цинкового производства // Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. № 2. С. 43–50.

237. Тимофеев К. Л., Мальцев Г. И., Свиридов А. В., Усольцев А. В. Сорбция индия на модифицированном монтмориллоните в динамическом режиме // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 4. С. 437–442.

238. Способ осаждения ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод: пат. 2104316 Рос. Федерация: С22В3/44, С22В15, С22В23, С22В19, С02F1/46 / Л.А. Воропанова, О.К. Кузнецов, Г.В. Пожиганова, Т.Е. Мешкова; патентообладатель Северо-Кавказский государственный технологический университет опубл. 10.02.1998.

239. Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е., Товасаров А.Д. Сорбция ионов Cu (II) органоминеральным катионитом на основе бентонита // Цветные металлы. 2006. № 3. С. 25–27.

240. Бухтояров О.И., Мосталыгина Л.В., Камаев Д.Н., Костин А.В. Сорбция тяжелых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) на бентонитовой глине Зырянского метсорождения Курганской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 4. С. 518–524.

241. Способ получения сорбционно-ионообменного материала: пат. 2394628 Рос. Федерация: В01J39/16, В01J20/22, В01J20/12, В01D39/14 / В.А. Сомин, Л.Ф.

Комарова, Е.В. Кондратюк, И.А. Лебедев, Л.В. Куртукова; патентообладатель ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»; заявл. 17.03.2009; опубл. 20.07.2010.

242. Способ очистки промышленных стоков: пат. 2143404 Рос. Федерация / В.М. Кнатько, М.В. Кнатько, Е.В. Щербакова; опубл. 27.12.1999. Бюл. № 36.

243. El-Nagga I.M., Abou-Mesalam M.M. Novel inorganic ion exchange materials based on silicates; synthesis, structure and analytical applications of magnesio-silicate and magnesium alumino-silicate sorbents // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 149. Iss. 3. P. 686–692.

244. Abou-Mesalam M.M., El-Naggar I.M. Selectivity modification by ion memory of magnesio-silicate and magnesium alumino-silicate as inorganic sorbents // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 154, Iss. 1–3. P. 168–174.

245. Anuradha Jabasingh S., Ravi T., Abubeker Yimam. Magnetic hetero-structures as prospective sorbents to aid arsenic elimination from life water streams // *Water Science*. 2018. Vol. 32. Iss. 1. P. 151–170.

246. Linsha V., Suchithra P.S., Mohamed A.P., Ananthakumar S. Amine-grafted alumino-siloxane hybrid porous granular media: A potential sol–gel sorbent for treating hazardous Cr (VI) in aqueous environment // *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 220. P. 244–253.

247. Макурин Ю.Н., Юминов А.В., Березюк В.Г. Сорбция растворимых соединений меди (II) на клиноптилолите // *Ж. прикл. химии: Сорбционные и ионообменные процессы*. 2001. Вып. 11. С. 1753–1755.

248. Li Y., Bai P., Yan Y., Yan W., Xu R. Removal of  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , and  $Cu^{2+}$  from aqueous solution by synthetic clinoptilolite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. Vol. 273. P. 203–211.

249. Zhou K., Wu B., Dai X., Chai X. Development of polymeric iron/zirconium-pillared clinoptilolite for simultaneous removal of multiple inorganic contaminants from wastewater // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 347. P. 819–827.

250. Kennedy D.A., Mujčin M., Abou-Zeid C., Tezel F.H. Cation exchange modification of clinoptilolite—thermodynamic effects on adsorption separations of carbon

dioxide, methane, and nitrogen // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. Vol. 274. P. 327–341.

251. Kennedy D.A., Tezel F.H. Cation exchange modification of clinoptilolite – Screening analysis for potential equilibrium and kinetic adsorption separations involving methane, nitrogen, and carbon dioxide // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. Vol. 262, P. 235–250.

252. Способ очистки сточных вод: пат. 2367611 Рос. Федерация: С02F1/28, С02F1/30, В01J19/08 / Л.Б. Сватовская, М.В. Шершнева, Ю.Е. Пузанова, М.М. Байдарашвили, И.В. Васильева, С.В. Мякин, М.М. Сычев; патентообладатель ГОУ ВПО «Петербургский государственный университет путей сообщения». № 2008102185/15; заявл. 21.01.2008; опубл. 20.09.2009.

253. Park M., Park J., Kang J., Han Y.-S., Jeong H.Y. Removal of hexavalent chromium using mackinawite (FeS)-coated sand // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 360. P. 17–23.

254. Kasiuliene A., Carabante I., Bhattacharya P., Caporale A.G., Kumpiene J. Removal of metal(oid)s from contaminated water using iron-coated peat sorbent // *Chemosphere*. 2018. Vol. 198. P. 290–296.

255. Tian J., Miller V., Chiu P.C., Maresca J.A., Imhoff P.T. Nutrient release and ammonium sorption by poultry litter and wood biochars in stormwater treatment // *Science of The Total Environment*. 2016. Vol. 553. P. 596–606.

256. El-Banna M.F., Mosa A., Gao B., Yin X., Wang H. Sorption of lead ions onto oxidized bagasse-biochar mitigates Pb-induced oxidative stress on hydroponically grown chicory: Experimental observations and mechanisms // *Chemosphere*. 2018. Vol. 208. P. 887–898.

257. Способ извлечения ионов металлов из водных растворов: пат. 2297275 Рос. Федерация: В01J20/02, С02F1/28 / Е. В. Поляков, Н.М. Барышева, Г.П. Швейкин, Н.А. Овчинников, И.Ю. Пашкеев, А.Г. Цветохин, Г.Г. Михайлов, А.В. Сенин, В.Г. Бамбуров, Е.Н. Аврорин; заявитель и патентообладатель Институт химии твер. тела УрО РАН. № 2005118547/15; заявл. 20.12.2006; опубл. 20.04.2007. Бюл. № 11.

258. Lihua L., Li T., Yang G., Wang Y., Ling Y. Synthesis of thiol-functionalized mesoporous calcium silicate and its adsorption characteristics for heavy metal ions // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017. Vol. 5. Iss. 6. P. 6201–6215.
259. Ye Q., Li G., Deng B., Luo J., Jiang T. Solvent extraction behavior of metal ions and selective separation  $\text{Sc}^{3+}$  in phosphoric acid medium using P204 // *Separation and Purification Technology*. 2019. Vol. 209. P. 175–181.
260. Golmaei M., Kinnarinen T., Jernström E., Häkkinen A. Extraction of hazardous metals from green liquor dregs by ethylenediaminetetraacetic acid // *Journal of Environmental Management*. 2018. Vol. 212. P. 219–227.
261. Tayade K.C., Kuwar A.S., Ingle S.T., Attarde S.B. Synthesis of organic motif tailored hybrid nanoframes: Exploiting in vitro bioactivity and heavy metal ion extraction applications // *Materials Chemistry and Physics*. 2017. Vol. 188. P. 8–17.
262. Фоминых И.М., Галкин Ю.А., Никифоров А.Ф., Аникин Ю.В., Балакина О.С. Сорбция никеля материалами на основе опал–кристобалитовых пород // *Известия Челябинского научного центра*. Вып. 1 (31). 2006. С. 67–70.
263. Charlet L., Alt-Epping P., Wersin P., Gilbert B. Diffusive transport and reaction in clay *rocks*: A storage (nuclear waste,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), energy (shale gas) and water quality issue // *Advances in Water Resources*. 2017. Vol. 106. P. 39–759.
264. Mantha N.M., Schindler M., Murayama M., Hochella M.F. Silica- and sulfate-bearing rock coatings in smelter areas: Products of chemical weathering and atmospheric pollution I. Formation and mineralogical composition // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012. Vol. 85. P. 254–7274.
265. Gutierrez M., Fuentes H.R. A mechanistic modeling of montmorillonite contamination by cesium sorption // *Applied Clay Science*. 1996. Vol. 11. Iss. 1. P. 11–24.
266. Cappelletti P., Colella A., Langella A., Mercurio M., Gennaro B. Use of surface modified natural zeolite (SMNZ) in pharmaceutical preparations Part 1. Mineralogical and technological characterization of some industrial zeolite-rich rocks // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. Vol. 250. P. 232–244.

267. Черемисина О.В. Теория и практика извлечение цветных, черных и редкоземельных металлов из промышленных растворов, стоков, природных вод и грунтов. СПб: Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет), 2008. 148 с.

268. Luo Y., Ding J., Shen Y., Tan W., Liu F. Symbiosis mechanism of iron and manganese oxides in oxic aqueous systems // *Chemical Geology*. 2018. Vol. 488. P. 162–170.

269. Park J.H., Kim B.-S., Chon C.-M. Characterization of *iron* and manganese minerals and their associated microbiota in different mine sites to reveal the potential interactions of microbiota with mineral formation // *Chemosphere*. 2018. Vol. 191. P. 245–252.

270. Ануфриева С.И., Дубинчук Г.В., Лихникевич Е.Г. Кобальтоносные железомарганцевые корковые образования – сорбционный материал для извлечения цветных металлов из технологических растворов и сточных вод. // Минералого-геохимические методы изучения железомарганцевых руд мирового океана: труды совещания «Совершенствование минералого-геохимических методов и подготовки к освоению железомарганцевых руд Мирового океана». Москва, 20–21 марта, 2007. М.: ВИМС, 2009. С. 210–217.

271. García-Mendieta A., Solache-Ríos M., Olguín M.T. Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron–manganese systems // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. Vol. 118. Iss. 1–3. P. 489–495.

272. Miguel M.G., Barreto R.P., Pereira S.Y. Study of a tropical soil in order to use it to retain aluminum, iron, manganese and fluoride from acid mine drainage // *Journal of Environmental Management*. 2017. Vol. 204. Part 1. P. 563–570.

273. Способ очистки воды от ионов тяжелых металлов: пат. 2259956 Рос. Федерация: С02F1/62, С02F103:16 / В.Н. Макаров, Д.В. Макаров, А.С. Луговская, В.Т. Калинин; патентообладатель Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук. № 2004119116/15; заявл. 23.06.2004; опубл. 10.09.2005.

274. Способ изготовления фильтрующего материала и фильтрующий материал: пат. 2219994 Рос. Федерация: В01J20/02, В01J20/06, В01J20/30 / В.М. Сафин, А.М. Фридкин, Н.Р. Гребенщиков, С.М. Кочергин, В.Ф. Захаренков; патентообладатель ООО «Акватория». № 2002111380/15; заявл. 29.04.2002; опубл. 27.12.2003.

275. Соколова Т.В. Применение гранулированного торфа для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов: Дис... канд. техн. наук. 25.00.36. Минск. 1988. 171 с.

276. Lourie E., Gjengedal E. Metal sorption by peat and algae treated peat: Kinetics and factors affecting the process // *Chemosphere*. 2011. Vol. 85. Iss. 5. P. 759–764.

277. Kasiuliene A., Carabante I., Bhattacharya P., Caporale A.G., Kumpiene J. Removal of metal(oid)s from contaminated water using iron-coated peat sorbent // *Chemosphere*. 2018. Vol. 198. P. 290–296.

278. Brown P.A., Gill S.A., Allen S.J. Metal removal from wastewater using peat // *Water Research*. 2000. Vol. 34. Iss. 16. P. 3907–3916.

279. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // *Arabian Journal of Chemistry*. 2011. Vol. 4. Iss. 4. P. 361-377.

280. Способ очистки сточных вод от вредных примесей, содержащих кадмий: пат. 2206522 Рос. Федерация: С02F9/04, С02F9/04, С02F1:28, С02F1:56, С02F103:16 / А.Ю. Никифоров, В.И. Фомина, И.А. Никифоров, Л.А. Ильина; патентообладатель ООО Научно-производственная фирма «Гальтек». № 2002104350/12; заявл. 20.02.2002; опубл. 20.06.2003.

281. Зоубоулис А. И., Матис К.А., Соложенкин П.М., Небера В.П. Удаление ионов токсичных металлов их растворов с помощью промышленных твердых полупродуктов // *Цветные металлы*. 1999. № 12. С. 45–47.

282. Хелмицкий Н.Н. Применение отходов горно-обогатительного производства для сорбционной очистки сточных вод // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2006. С.354–358.

283. Способ очистки сточных вод гальванических производств с использованием ферритизированного гальваношлама: пат. 2301777 Рос.

Федерация: С02F1/62, С02F1/66, С02F101/20, С02F103/16 / В.А. Мишин, В.В. Семенов, И.Г. Лейбель, О.И. Лейбель; патентообладатель Ульяновский государственный технический университет. № 2005137608/15; заявл. 02.12.2005; опубл. 27.06.2007. Бюл. № 18.

284. Подольская З.В., Бузаев М.В., Климов Е.С. Адсорбция ионов тяжелых металлов на гальванических шламах и захоронение шламов в почву // Журнал прикладной химии. 2011. Вып. 1. С. 39–43.

285. Способ очистки сточных вод от ионов металлов: пат. 2152360 Рос. Федерация: С02F1/62, С02F1/28, С02F1/52 / Л.Б. Сватовская, М.В. Шершнева, А.В. Панин, А.В. Тарасов, Т.В. Смирнова, А.В. Смирнов; патентообладатель Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения. № 98116012/12; заявл. 24.08.1998; опубл. 10.07.2000.

286. Brown M. J., Lester J.N. Metal removal in activated sludge: the role of bacterial extracellular polymers / M. J. Brown, J. N. Lester // Water Res. 1979. V. 13. P. 817–837.

287. Li J., Xing X., Li J., Shi M., Li R. Preparation of thiol-functionalized activated carbon from sewage sludge with coal blending for heavy metal removal from contaminated water // Environmental Pollution. 2018. Vol. 234. P. 677–683.

288. Sodhi V., Bansa A., Jha M.K. Excess sludge disruption and pollutant removal from tannery effluent by upgraded activated sludge system // Bioresource Technology. 2018. Vol. 263. P. 613–624.

289. Pagnanelli F., Mainelli S., Bornoroni L., Dionisi D., Toro L. Mechanisms of heavy-metal removal by activated sludge // Chemosphere. 2009. Vol. 75. Iss. 8. P. 1028–1034.

290. Zhao C., Liu J., Yuan G., Liu J., Liao J. A novel activated sludge-graphene oxide composites for the removal of uranium(VI) from aqueous solutions // Journal of Molecular Liquids. 2018. In press, accepted manuscript.

291. Gylienė O., Višniakova S. Heavy Metal Removal from Solutions Using Natural and Synthetic Sorbents // Environmental Research, Engineering and Management. 2008. № 1(43). P. 28–34.

292. Magesh G., Bhoopathi G., Nithya N., Arun A.P., Kumar E.R. Tuning effect of polysaccharide Chitosan on structural, morphological, optical and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles // *Superlattices and Microstructures*. 2018. Vol. 117. P. 36–45.

293. Senra T.D.A., Campana-Filho S.P., Desbrières J. Surfactant-polysaccharide complexes based on quaternized chitosan. Characterization and application to emulsion stability // *European Polymer Journal*. 2018. Vol. 104. P. 128–135.

294. Способ микробиологической очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов: цинка, кадмия и свинца: пат. 2216525 Рос. Федерация: C02F3/34, C12N1/20, C12N1/20, C12R1:01 / Г.Н. Соловых, Е.И. Ушакова, И.Б. Ившина, Е.К. Раимова; патентообладатель Оренбургская государственная медицинская академия, Соловых Г.Н., Ушакова Е.И., Ившина И.Б., Раимова Е.К. № 2002106289/13; заявл. 11.03.2002; опубл. 20.11.2003.

295. Tang R., Shen Y., Wang M., Zhai Y., Gao Q. Highly chemoselective and efficient production of 2,6-difluorobenzamide using *Rhodococcus ruber* CGMCC3090 resting cells // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2017. Vol. 124. Iss. 6. P. 641–646.

296. Lopez L.Y., Merma A.G., Torem M.L., Pino G.H. Fundamental aspects of hematite flotation using the bacterial strain *Rhodococcus ruber* as bioreagent // *Minerals Engineering*. 2015. Vol. 75. P. 63–69.

297. Ерастова В.А., Киричевский Д.С., Новиков М.Г. Активированный алюмосиликатный сорбент «ГЛИНТ» – сорбент нового поколения // *Научно-технический журнал «Инженерные системы»*. 2008. № 2. С. 42–43.

298. Кузнецов А.Е., Градова Н.Б., Лушников С.В., Энгельхарт М., Вайссер Т., Чеботаева М.В. Прикладная экобиотехнология: учебное пособие в 2 т.: Т.2. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 485 с.

299. De Carvalho R.P., Freitas J.R., Sousa A.D. Biosorption of copper ions by dried leaves: chemical bonds and site symmetry // *Hydrometallurgy*. 2003. Vol. 71. No. 1–2. P. 277–283.

300. Bădescu I.S., Bulgariu D., Ahmad I., Bulgariu L. Valorisation possibilities of exhausted biosorbents loaded with metal ions – A review // *Journal of Environmental Management*. 2018. Vol. 224. P. 288–297.
301. Zare E.N., Lakouraj M.M., Kasirian N. Development of effective nano-biosorbent based on poly m-phenylenediamine grafted dextrin for removal of Pb (II) and methylene blue from water // *Carbohydrate Polymers*. 2018. Vol. 201. P. 539–548.
302. Николадзе Г.И. Технологии очистки природных вод: Учеб. для вузов. М.: Высшая школа, 1987. 479 с.
303. Водоподготовка: Справочник. / Под ред. С.Е. Беликова. М.: Аква–Терм, 2007. 240 с.
304. Шидловская И.П. Комплексная утилизация сточных вод медеплавильных предприятий: Дисс. ... канд. техн. наук. 05.16.02. Екатеринбург. 2006. 143 с.
305. Franco P.E., Veit M.T., Borba C.E., Gonçalves G.C., Suzaki P.Y.R. Nickel(II) and zinc(II) removal using Amberlite IR-120 resin: Ion exchange equilibrium and kinetics // *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 221. P. 426–435.
306. Jha M.K., Nguyen N.V., Lee J.-C., Jeong J., Yoo J.-M. Adsorption of copper from the sulfate solution of low copper contents using the cationic resin Amberlite IR 120 // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 164. Iss. 2–3. P. 948–953.
307. Saraji M., Ghambari H. Dispersive liquid–liquid microextraction based on liquid anion exchanger for the direct extraction of inorganic anions // *Journal of Chromatography A*. 2018., In press, corrected proof.
308. Kim H., Gang B., Jung H., Byeon S.-H. Cinnamate Intercalated-Layered Yttrium Hydroxide: A Potential Hybrid UV Filter // *Journal of Solid State Chemistry*. 2018. In press, accepted manuscript.
309. Lin S.-L., Ming-Ren Fuh M.-R. Separation of inorganic anions by capillary ion chromatography with UV detection using poly(vinylimidazole-co-ethylene dimethacrylate) monolithic column // *Talanta*. 2018. In press, accepted manuscript.

310. Chen L., Yin X., Yu Q., Lu S., Wei Y. Rapid and selective capture of perrhenate anion from simulated groundwater by a mesoporous silica-supported anion exchanger // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. Vol. 274. P. 155–162.
311. Селицкий Г.А., Галкин Ю.А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов методом натрий-катионирования // *Металлургия и Машиностроение*. № 2 (11). 2008.
312. Nguyen T.A.H., Ngo H.H., Guo W.S., Zhang J., Nguyen T.V. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater // *Bioresource Technology*. 2013. Vol. 148. P. 574–585.
313. Ngah W.S.W., Teong L.C., Hanafiah M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review // *Carbohydrate Polymers*. 2011. Vol. 83. Iss. 4. P. 1446–1456.
314. Liu R., Chi L., Wang X., Sui Y., Arandiyani H. Review of metal (hydr)oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6. Iss. 4. P. 5269–5286.
315. Паршина И.П., Стряпков А.В. Сорбция ионов металлов органическими катионитами из карьерных растворов // *Вестник ОГУ: Оренбургский гос. ун-т*. 2003. № 5. С. 107–109.
316. Samokhvalov A. Aluminum metal-organic frameworks for sorption in solution: A review // *Coordination Chemistry Reviews*. 2018. Vol. 374. P. 236–253.
317. Alby D., Charnay C., Heran M., Prelot B., Zajac J. Recent developments in nanostructured inorganic materials for sorption of cesium and strontium: Synthesis and shaping, sorption capacity, mechanisms, and selectivity – A review // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 344. P. 511–530.
318. Setia R., Rengasamy P., Marschner P. Effect of exchangeable cation concentration on sorption and desorption of dissolved organic carbon in saline soils // *Science of The Total Environment*. 2013. Vol. 465. P. 226–232.
319. Kołodyńska D., Kowalczyk M., Hubicki Z., Shvets V., Golub V. Effect of accompanying ions and ethylenediaminedisuccinic acid on heavy metals sorption using

hybrid materials Lewatit FO 36 and Purolite Arsen Xnp // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 276. P. 376–387.

320. Morcali M.H., Zeytuncu B., Baysal A., Akman S., Yucel O. Adsorption of copper and zinc from sulfate media on a commercial sorbent // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014. Vol. 2. Iss. 3. P. 1655–1662.

321. Wołowicz A., Hubicki Z. Carbon-based adsorber resin Lewatit AF 5 applicability in metal ion recovery // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Vol. 224. P. 400–414.

322. Cibati A., Foereid B., Bissessur A., Hapca S. Assessment of *Miscanthus × giganteus* derived biochar as copper and zinc adsorbent: Study of the effect of pyrolysis temperature, pH and hydrogen peroxide modification // *J. of Cleaner Production*. 2017. Vol. 162. P. 1285–1296.

323. Pehlivan E., Cetin S., Yanık B.H. Equilibrium studies for the *sorption* of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. Vol. 135. Iss. 1–3. P. 193–199.

324. Girardi F., Hackbarth F.V., Souza S.M.A.U., Souza A.A.U., Vilar V.J.P. Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Linnaeus) as natural *cation* exchanger for metal ions separation: A case study on copper and zinc ions removal // *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 247. P. 320–329.

325. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin / Ayhan Demirbas [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. V. 282. P. 20–25.

326. Jha M.K., Nguyen N.V., Lee J.-C., Jeong J., Yoo J.-M. Adsorption of copper from the sulphate solution of low copper contents using the cationic resin Amberlite IR 120 // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 164. Iss. 2–3. P. 948–953.

327. Franco P.E., Veit M.T., Borba C.E., Gonçalves G.C., Suzaki P.Y.R. Nickel(II) and zinc(II) removal using Amberlite IR-120 resin: Ion exchange equilibrium and kinetics // *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 221. P. 426–435.

328. Ергожин Е.Е., Никитина А.И., Бектенов Н.А., Кабулова Г.К. Сорбция ионов цветных металлов сульфокатионитами на основе нефти и продуктов ее переработки // Цветные металлы. 2010. № 11. С. 29–31.
329. Tausarova B.R., Yergozhin Y.Y., Shitybayev S.A. Water-soluble cation exchange resins based on certain unsaturated derivatives of sulphonic acids // Polymer Science U.S.S.R. 1988. Vol. 30. Iss. 2. P. 371–375.
330. Xu Y., Dai L., Chen J., Gal J.-Y., Wu H. Synthesis and characterization of aniline and aniline-*o*-sulfonic acid copolymers // European Polymer Journal. 2007. Vol. 43. Iss. 5. P. 2072–2079.
331. Скороходов В.И., Аникин Ю.В., Радионов Б.К., Ашихин В.В., Акулич Л.Ф. Сорбционное извлечение цветных металлов из шахтных вод // Цв. металлы. 2000. № 11–12, С. 71–74.
332. Al-Ameri S.A.H., Al-Jibouri M.N.A., Musa T.M.D. Adsorption of some metal complexes derived from acetyl acetone on activated carbon and purolite S-930 // Journal of Saudi Chemical Society. 2014. Vol. 18. Iss. 6. P. 802–813.
333. Patel D.R., Patel N.B., Patel B.M., Patel K.C. Synthesis and dyeing properties of some new monoazo disperse dyes derived from 2-amino-4-(2',4'-dichlorophenyl)-1,3 thiazole // Journal of Saudi Chemical Society. 2014. Vol. 18. Iss. 6. P. 902–913.
334. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений Л.: Химия, 1971. 632 с.
335. Заставный А.М., Гиганов Г.П., Слобцов Л.Е., Уткин А.А. Исследование свойств амфолитов применительно к извлечению меди из сернокислых пульп // Цветные металлы. 1980. № 6. С. 20–23.
336. Черный М.Л. Сорбционное извлечение редкоземельных и цветных металлов из шахтных вод и пульп.: Дисс. ... канд. тех. наук. 05.17.02. Екатеринбург. 2005. 152 с.
337. Martin P.P., Agosto M.F., Bengoa J.F., Fellenz N.A. Zinc and Chromium elimination from complex aqueous matrices using a unique aminopropyl-modified MCM-41 sorbent: Temperature, kinetics and selectivity studies // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2017. Vol. 5. Iss. 1. P. 1210–1218.

338. Fellenz N., Perez-Alonso F.J., Martin P.P., García-Fierro J.L., Bengoa J.F., Marchetti S.G., Rojas S. Chromium (VI) removal from water by means of adsorption-reduction at the surface of amino-functionalized MCM-41 sorbents // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. Vol. 239. P. 138–146.

339. Hubicki, Z., Pawłowski, L. Possibility of copper recovery from wastewater containing copper-ammine complexes // *Environ. Protect. Eng.* 1986. Vol. 12. P. 5–16.

340. Hubicki, Z., Jakowicz, A., Łodyga, A. Application of the ions from waters and sewages. In: Da\_browski, A. (Ed.). *Adsorption and Environmental Protection, Studies in Surface Science and Catalysis*. 1999. Vol.120. Elsevier, Amsterdam–Lausanne–New York–Oxford–Shannon–Singapore–Tokyo.

341. Seggiani M., Vitolo S., D'Antone S. Recovery of nickel from Orimulsion fly ash by iminodiacetic acid chelating resin // *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 81. Iss. 1. P. 9–14.

342. Stefan D.S., Meghea I. Mechanism of simultaneous removal of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions from aqueous solutions using Purolite S930 ion exchange resin // *Comptes Rendus Chimie*. 2014. Vol. 17. Iss. 5. P. 496–502.

343. Dąbrowski A., Hubicki Z., Podkościelny P., Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method // *Chemosphere*. 2004. Vol. 56. Iss. 2. P. 91–106.

344. Zainol Z., Nicol M.J. Ion-exchange equilibria of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748 // *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 99. Iss. 3–4. P. 175–180.

345. Kołodyńska D. The effect of the novel complexing agent in removal of heavy metal ions from waters and waste waters // *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 165. Iss. 3. P. 835–845.

346. Charles J., Bradu C., Morin-Crini N., Sancey B., Crini G. Pollutant removal from industrial discharge *water* using individual and combined effects of adsorption and ion-exchange processes: Chemical abatement // *Journal of Saudi Chemical Society*. 2016. Vol. 20. Iss. 2. P. 185–194.

347. Mazur L.P., Cechinel M.A.P., Souza S.M.A.G.U., Boaventura R.A.R., Vilar V.J.P. Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review // *Journal of Environmental Management*. 2018. Vol. 223. P. 215–253.

348. Neumann S. Ion Exchange Resins in the Electroplating Industry // *Metal Finishing*. 2012. Vol. 110. Iss. 2. P. 22–26.

349. Wei L.-P., Liu P.-Y., Lin K.-C., Yi J.-M., Tsai T.-C. Selective iron sorption for on-line reclaim of chromate electroplating solution at highly acidic condition // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 281. P. 434–443.

350. Zhang Y., Zhu C., Liu F., Yuan Y., Li A. Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review // *Science of The Total Environment*. 2019. Vol. 646. P. 265–279.

351. Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е., Чалов Т.К. Пиридинсодержащие сорбенты для извлечения цветных металлов // *Цветные металлы*. 2008. № 5. С. 31–32.

352. Bouyarmane H., Asri S., Rami A., Roux C., Laghizil A. Pyridine and phenol removal using natural and synthetic apatites as low cost sorbents: Influence of porosity and surface interactions // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 181, Iss. 1–3. P. 736–741.

353. Sakodynskii K.I., Panina L.I., Reznikova Z.A., Kargman V.B., Galitskaya N.B. Polycomplexonates of metals based on vinyl pyridine derivatives as selective sorbents for gas chromatography // *Journal of Chromatography A*. 1986. Vol. 364. P. 455–459.

354. Höll W. H., Xuan Z., Hagen K. Elimination of Health-Relevant Heavy Metals from Raw Waters of the Drinking Water Supply in the PR China by Means of Weakly Basic Anion Exchange Resins // *Institut für Technische Chemie. Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft Wissenschaftliche Berichte Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe*. 2004. FZKA 6994. 88 p.

355. Hubicki Z., Jakowicz A., Łodyga A. Application of the ion-exchange method to remove metallic ions from waters and sewages // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1999. Vol. 120. Part B. P. 497–531.

356. Bladek J., Neffe S. Environmental pollutants and application of the adsorption phenomena for their analyses // *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 120. Part B. 1999. P. 3–36.

357. Технология извлечения цинка из рудничных и подотвальных вод / В.А. Чантурия [и др.] // *Обогащение руд*. 2011. № 1. С. 35–39.

358. Leinonen H., Lehto J., Maekelae A., Purification of nickel and zinc from waste waters of metal-plating plants by ion exchange / H. Leinonen, J. Lehto, A. Maekelae // *Reactive Polymers*. 1994. V. 23. Iss. 2–3. P. 221–228.

359. Скороходов В.И., Горяева О.Ю., Набойченко С.С. Сорбционное поведение металлов в хлоридных растворах / В.И. Скороходов, О.Ю. Горяева, С.С. Набойченко // *Цветные металлы*. 2004. № 5. С. 38–41.

360. Чистяков А.А., Чиркст Д.Э., Черемисина О.В. Изучение сорбции германия, цинка и свинца на слабосновном анионите D-403 / А.А. Чистяков, Д.Э. Чиркст, Черемисина О.В. // *Цветные металлы*. 2009. № 6. С. 93–97.

361. Rawat J.P., Agrawal A. Influence of temperature on the cation exchange equilibrium of some bivalent cations on Duolite ES 467 // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1993. Vol. 71. Iss. 1. P. 73–81.

362. Gupta V.K., Singh P., Rahman N. Adsorption behavior of Hg(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Duolite C-433: a synthetic resin // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 275. Iss. 2. P. 398–402.

363. Leinonen H., Lehto J., Mäkelä A. Purification of nickel and zinc from waste waters of metal-plating plants by ion exchange // *Reactive Polymers*. 1994. Vol. 23. Iss. 2–3. P. 221–228.

364. Способ очистки сульфатнохлоридных никелевых и кобальтовых растворов от цинка: а.с. 174361 СССР: С22В3/26 / Н.П. Колонина, А.М. Иванова, Е.Ф. Красильникова; заявитель Проектный, научно исследовательский институт Гипроникель. № 898569/22-2; заявл. 22.04.1964; опубл. 27.08.1965. Бюл. № 17.

365. Любман Н.Я., Камулбаева М.С. Использование ионообменных фильтрующих элементов для доочистки сточных вод от цинка // *Цветные металлы*. 1988. № 6. С. 56–59.

366. Mikula H., Sohr B., Skrinjar P., Weber J., Fröhlich J. Sulfation of  $\beta$ -resorcylic acid esters—first synthesis of zearalenone-14-sulfate // *Tetrahedron Letters*. 2013. Vol. 54. Iss. 25. P. 3290–3293.

367. Yang Q., Toshima H., Yoshihara T. Syntheses of  $\beta$ -resorcylic acid derivatives, novel potato micro-tuber inducing substances isolated from *Lasiodiplodia theobromae* // *Tetrahedron*. 2001. Vol. 57. Iss. 25. P. 5377–5384.

368. Устройство для очистки подземных вод от железа: пат. 2370456 Рос. Федерация: С02F1/64 / М.В. Кучеров, В.Е. Константинов, А.А. Кропоткин, Ю.В. Расторгуев, Ю.Н. Элембаев; патентообладатель ООО «РЕМБУРВОДСТРОЙ». № 2008126377/15; заявл. 30.06.2008; опубл. 20.10.2009.

369. Галко С.А., Константинов В.Е., Шарыкин Ф.Е., Калашников В.Г. Инновации в системе очистки сточных вод от нефтепродуктов // *Известия ТулГУ. Технические науки*. 2015. Вып. 7. Ч. 2. С. 64–67.

370. Дружинина Т.В., Смоленская Л.М., Струганова М.А. Сорбция тяжелых металлов из модельных растворов аминоксодержащим хемосорбционным полиамидным волокном // *Журнал прикладной химии*. 2003. Т. 76. Вып. 12. С. 1976–1980.

371. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., ХакиMBOLатова К.Х., Никитина А.И. Селективный комплексообразующий анионит для сорбции ионов тяжелых металлов // *Вода: химия и экология*. 2015. № 9. С. 58–63.

372. Абалдуева Е.В. Сорбционные свойства различных аминоксодержащих хемосорбционных волокон: Дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.06. Москва, 2005. 148 с.

373. Shah R., Devi S. Chelating resin containing s-bonded dithizone for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) // *Talanta* 1998. Vol. 45. P. 1089–1096.

374. Grote M., Kettrup A. Ion-exchange *resins* containing S-bonded dithizone and dehydrodithizone as functional groups: Part 1. Preparation of the *Resins* and Investigation of the Sorption of Noble Metals and Base Metals // *Analytica Chimica Acta*. 1985. Vol. 172. P. 223–239.

375. Deng J., Kang X., Chen L., Wang Y., Lu Z. A nanofiber functionalized with *dithizone* by co-electrospinning for lead (II) adsorption from aqueous media // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 196. P. 187–193.

376. Усольцева Г.А., Байконурова А.О., Коныратбекова С.С. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А. Исследование сорбции ионов цветных металлов аминофенольными ионитами // *Цветные металлы*. 2003. № 8–9. С. 65–67.

377. Sasikumar R., Ranganathan P., Chen S.-M., Sireesha P., Kavitha T. Economically applicable  $Ti_2O_3$  decorated m-aminophenol-formaldehyde resin microspheres for dye-sensitized solar cells (DSSCs) // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017. Vol. 494. P. 82–91.

378. Hodgkin J.H., Eibl R. Ferric-ion chelation by aminophenol resins // *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*. 1986. Vol. 4. Iss. 4. P. 285–291.

379. Gosu V., Dhakar A., Sikarwar P., Kumar U.K.A., Zhang T.C. Wet peroxidation of resorcinol catalyzed by copper impregnated granular activated carbon // *Journal of Environmental Management*. 2018. Vol. 223. P. 825–833.

380. Knyazeva I.R., Mukhamedyanova K.M., Syakaev V.V., Gubaidullin A.T., Burilov A.R. Synthesis of rccc- and rctt-diastereoisomers of novel triazole-containing calix resorcinols // *Tetrahedron Letters*. 2018. Vol. 59. Iss. 17. P. 1683–1685.

381. Naeem M.A., Armutlulu A., Kierzkowska A., Müller C.R. Development of High-performance CaO-based  $CO_2$  Sorbents Stabilized with  $Al_2O_3$  or MgO // *Energy Procedia*. 2017. Vol. 114. P. 158–166.

382. Способ очистки природных и сточных вод, содержащих ионы железа тяжелых и цветных металлов: пат. 2118296 Рос. Федерация: С02F1/62 / В.В. Свиридов, А.В. Свиридов; патентообладатель Свиридов В.В. № 95105843/25; заявл. 14.04.95; опубл. 27.08.98. Бюл. № 24.

383. Басаргин Н.Н., Ахмедли М.К., Кафарова А.А. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия алюминия, галлия и индия с 2-бром-4,5-диоксибензол-(1-азо-1')-бензол-4'-сульфокислотой (натриевая соль) // *Журн. аналит. химии*. 1970. Т. 25. № 8. С. 1497–1502.

384. Бурюкина П.А., Власова И.В., Спиридонова К.А. Определение металлов в природных водах методом спектрофотометрии в сочетании с алгоритмом PLS // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 4. С. 418–423.
385. Солдатов В.С., Бычков В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 359 с.
386. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
387. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 258 с.
388. Холоднов В.А., Дьяконов В.П., Иванова Е.Н., Кирьянова Л.С. Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов: Практическое руководство. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2003. 480 с.
389. Дьяконов В.П. Энциклопедия Mathcad 2000i и Mathcad 11. М.: СОЛОН-Пресс, 2004. 832 с..
390. Холоднов В.А., Суханов М.Б., Волин Ю.М. Решение обратной задачи химической кинетики очистки сточной воды от органической примеси // Теоретические основы химической технологии. 1999. Т.33. № 4. С. 392–395.
391. Дьяконов В.П. Maple 9 в математике, физике и образовании. М.: СОЛОН – Пресс. 2004. 688 с.
392. Вершинин С.В. Методы компьютерной математики для нелинейных задач механики и математической физики. Екатеринбург: НИСО УрО РАН, 2002. 48 с.
393. Тимофеев К. Л., Усольцев А. В., Набойченко С. С., Мальцев Г. И. Исследование кинетики совместной сорбции ионов индия и железа на полифункциональном катионите // Вестник Омского университета. 2015. № 3 (77). С. 55–61.
394. Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Мальцев Г.И., Тутубалина И.Л. Сорбция индия, железа и цинка из многокомпонентных систем на аминифосфоновых смолах // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т.23. № 3. С. 273–278.

395. Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Исследование кинетики сорбции ионов индия, железа и цинка на аминоросинофосфоновых смолах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 5. С. 280–289.
396. Свиридов А.В., Ганебных Е.В., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л. Очистка промышленных стоков алюмосиликатными сорбентами // Цветные металлы. 2015. № 12. С. 42–46.
397. Тимофеев К.Л., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Сорбционная очистка никелевых растворов от металлов-примесей // Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallургия. 2016. Т. 16. № 1. С. 157–165.
398. Краюхин С.А., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л., Набойченко С.С. Термодинамическое прогнозирование плавки медеэлектролитного шлама // Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. № 2. С. 12–17.
399. Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Мусин А.Т. Термодинамический анализ пирометаллургической переработки вторичных пылей медеплавильных предприятий // Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallургия. 2016. Т. 16. № 3. С. 127–133.
400. Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Свиридов А.В. Извлечение индия из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 7. Стр. 35–41.
401. Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Свиридов А.В. Кинетика сорбции ионов индия, железа, цинка на модифицированном монтмориллоните // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2017. Т. 58. № 3. С. 135–143.
402. Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Усольцев А.В., Набойченко С.С. Сорбционная технология извлечения индия из растворов цинкового производства // Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. № 2. С. 43–50.
403. Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Свиридов А.В., Усольцев А.В. Сорбция индия на модифицированном монтмориллоните в динамическом режиме // Химия в интересах устойчивого развития . 2017. Т. 25. № 4. С. 437–442.

404. Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л., Попов А.И. Термодинамическое прогнозирование восстановительной плавки свинцового кека // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. 2017. Т.15. № 3. С. 24–30.
405. Курдюмов К.Р., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Лебедь А.Б. Технология комплексной очистки шахтной воды с попутным извлечением цветных металлов // Цветные металлы. 2017. № 12. С. 25–29.
406. Королев А. А., Мальцев Г. И., Тимофеев К. Л., Лобанов В.Г. Переработка сурьмянисто-оловянных концентратов вакуумной дистилляцией // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2018. Т. 20. № 1. С. 6–21.
407. Королев А.А., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л., Лобанов В.Г., Филатов Е.С., Ивенко В.М. Переработка Zn-Pb-Ag сплавов вакуумной дистилляцией // Расплавы. 2018. № 2(1). С. 235–246.
408. Королев А. А., Мальцев Г. И., Тимофеев К.Л., Лобанов В.Г. Равновесные фазовые диаграммы сплава Zn-Ag // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2018. Т. 20. № 3. С. 72–84.
409. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969. 452 с.
410. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Метод исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
411. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Химия, 1978. 344 с.
412. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
413. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
414. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // Separ. Purif. Methods. 2000. Vol. 29. № 2. P. 189–232.
415. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2003. Vol. 78. № 5. P. 562–571.
416. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С. Кинетика сорбции ионов

тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 87–95.

417. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ГИИЛ, 1948. 583 с.

418. Кемпбел Дж. Современная общая химия. Т. 2. М.: Мир, 1975. 476 с.

419. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.

420. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 152 с.

421. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.

422. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. 280 с.

423. Заставный А.М., Гиганов Г.П., Слобцов Л.Е., Уткин А.А. Исследование свойств амфолитов применительно к извлечению меди из сернокислых пульп // Цветные металлы. 1980. № 11. С. 20–23.

424. Pehlivan E., Altun T. Ion-exchange of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , and  $Ni^{2+}$  ions from aqueous solution by Lewatit CNP–80 // Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 140. P. 299–307.

425. Ayres D.M., Davis A.P., Gietka P.M. Removing Heavy Metals from Wastewater // University of Maryland. Engineering Research Center Report. 1994. 21 p.

426. Иванов В.М., Антонова Е.В. Сорбционно-флуориметрическое определение цинка // Вестник Московского Университета. Сер.2. Химия. 2010. Т.51. №4. С. 307–314.

427. Корж Е.Н., Данилова О.Г., Солорева А.А., Гришковец В.И. Яковичин Л.А. Особенности физико-химических свойств хладоносителей на основе хлорида кальция // Ученые записки Таврического национального университета им. В.Н. Вернадского. Серия «Биология, химия». 2006. Т.19 (58). № 2. С. 100–103.

428. Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Давыдова Е.Г. Оценка гидратационной способности ионообменника АНКБ-35, насыщенного аминокислотными комплексами меди (II) и никеля (II) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып. 3. С. 994–1001.

429. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 404 с.
430. ТИ 00194429-0400-15-2013. Производство никеля сернокислого. Технологическая инструкция. Верхняя Пышма: ОАО «Уралэлектромедь», 2013. 48 с.
431. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. 512 с.
432. Adamczuk A., Kołodyńska D. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 274. P. 200–212.
433. Овчаренко Ф.Д., Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И. Ионнообменные равновесия и термодинамика ионного обмена на монтмориллоните с участием ионов переходных металлов // *Укр. хим. журнал*. 1975. Т. 41. № 1. С. 5–10.
434. Климова Г.М., Тарасевич Ю.И. Поглощение из воды ионов тяжелых металлов сорбентами слоистых силикатов, модифицированных полифосфатами // *Химия и технология воды*. 1992. Т. 14. № 12. С. 929–934.
435. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
436. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
437. Свиридов А.В., Ермаков Д.В., Елизаров В.А., Ганебных Е.В. Исследование процессов сорбции катионов никеля и гетерокоагуляции при взаимодействии с высокодисперсными алюмосиликатами // *Межд. симп. «Чистая вода России–2008»*: Сб. материалов «Экологическая безопасность государств-членов ШОС» и X Международный симпозиум и выставка «Чистая вода России – 2008». Екатеринбург: РосНИИВХ, 2008. С. 574–575.
438. Формазюк Н.И., Марков В.Ф., Макурин Ю.Н., Иванов П.Н., Брусницина Л.А., Двойнин В.И. Очистка промышленных стоков от тяжелых металлов: учебное пособие. Екатеринбург, ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 85 с.
439. Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Исследование кинетики сорбции ионов индия, железа и цинка на

аминофосфоновых смолах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 5. С. 280–289.

440. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М.: Высшая школа, 1977. 280 с.

441. Goldberg S., Johnston C.T., Suarez D.L. et al. Chapter 9 Mechanism of Molybdenum adsorption on soils and soil minerals evaluated using vibrational spectroscopy and surface complexation modeling // In: Developments in Earth & Environmental Sciences (Edited by Mark Barnett and Douglas Kent). Elsevier B.V. 2008. Ch. 7. P. 235–266.

442. Rahnemaie, R. Ion adsorption modeling as a tool to characterize metal (hydro)oxide behavior in soil, PhD thesis, Wageningen University, The Netherlands. 2005. 152 p.

443. Борис Радионов, Геннадий Мальцев. Индий в водных растворах. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2014. 352 с.

444. Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Мальцев Г.И., Тутубалина И.Л. Сорбция индия, железа и цинка из многокомпонентных систем на аминофосфоновых смолах // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т.23. № 3. С. 273–278.

445. Туницкий Н.Н., Андреев В.И. К теории динамики сорбции и хроматографии // Журн. физ. химии. 1954. Т. 28. Вып. 11. С. 2007–2020.

446. Прохоров А.М. Большая физическая энциклопедия: В 5 т. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т.1. 704 с.

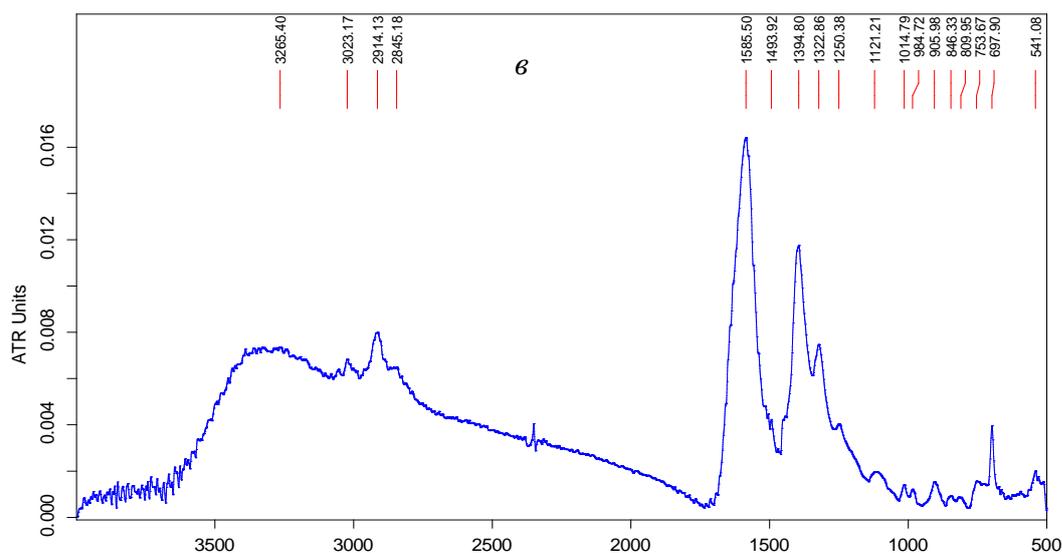
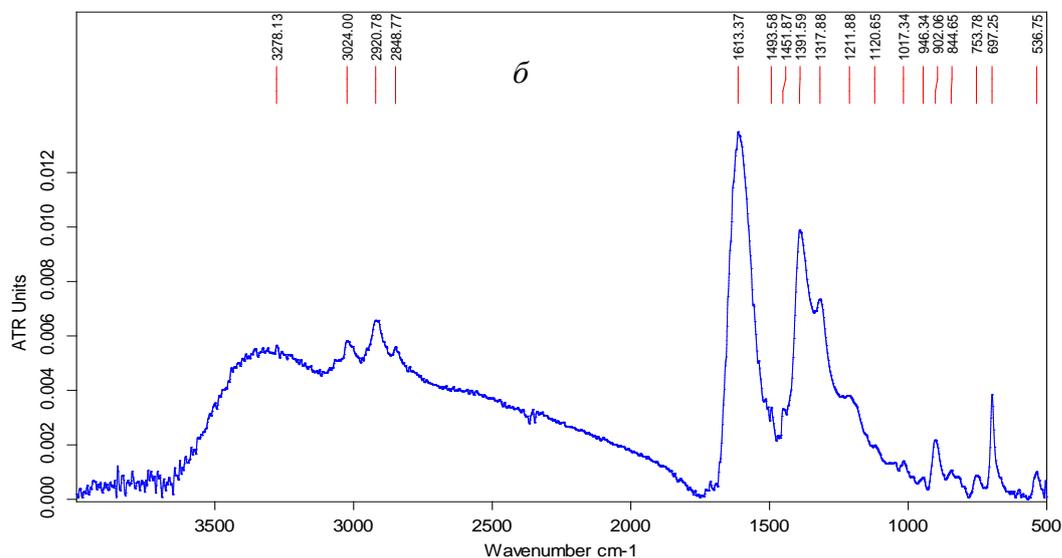
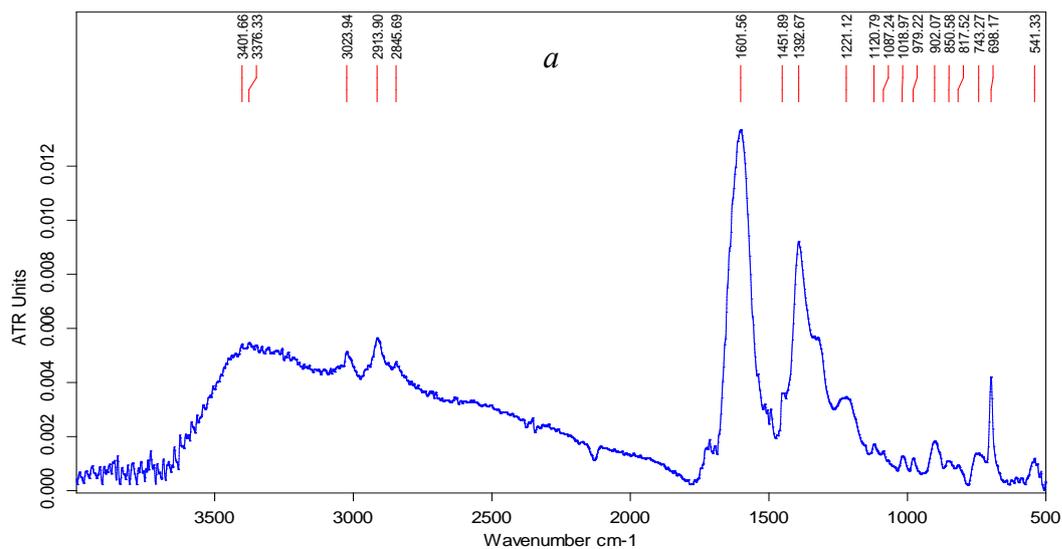
447. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Комарова В.Н. и др. Теоретические основы деминерализации пресных вод. М.: Наука, 1975. 327 с.

448. Венецианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 237 с.

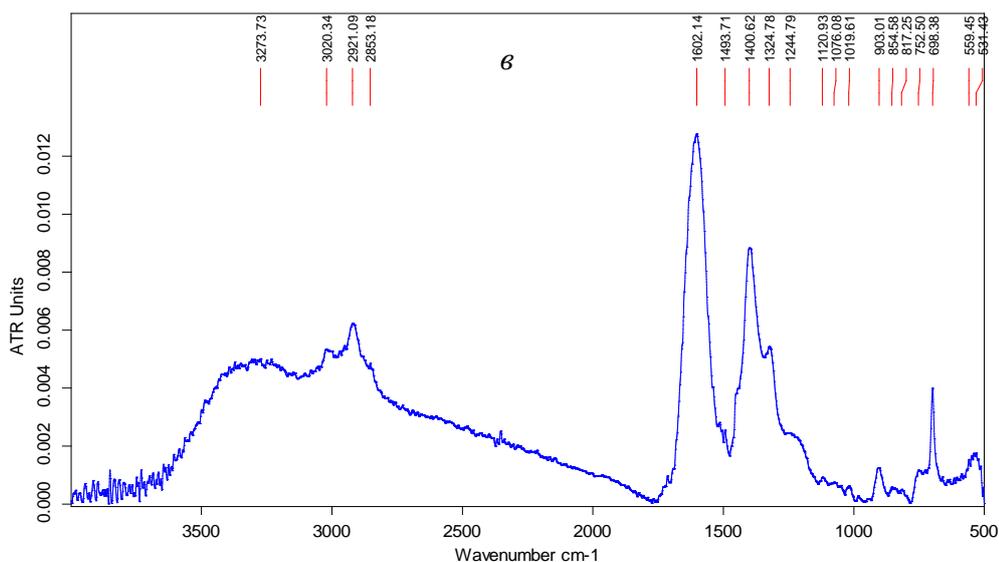
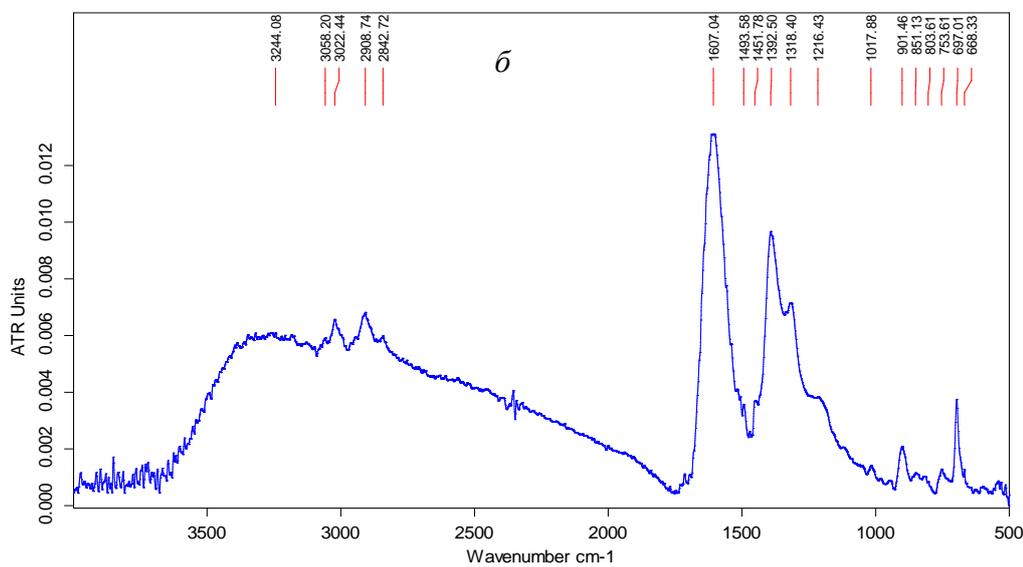
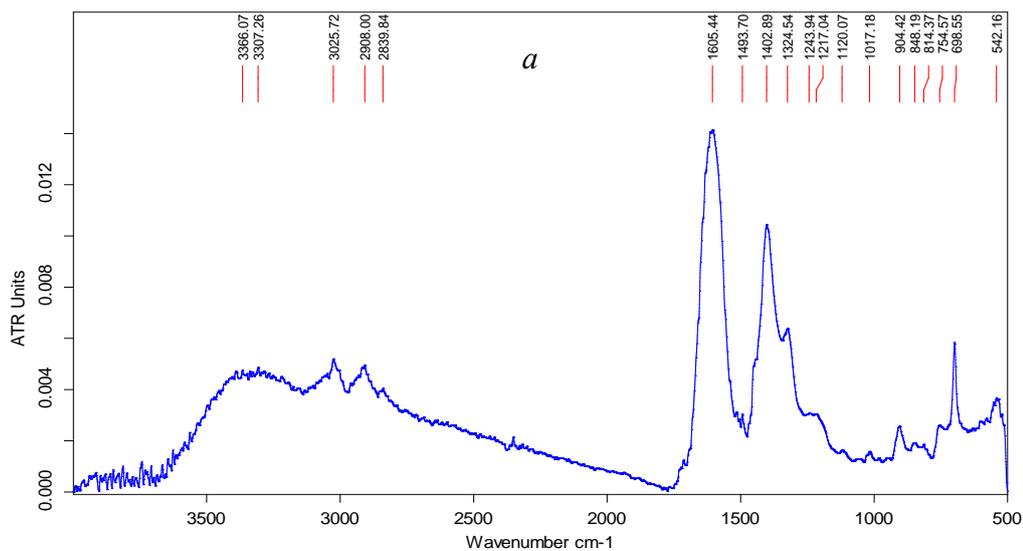
449. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Хим. лит., 1964. Т. 3. 1002 с.

450. МОП–СБИС. Моделирование элементов и технологических процессов / Под ред. П. Антонетти, Д. Антониадиса, Р. Даттона, У. Оулдхема: Пер. с англ. М.: Радио и связь, 1988. 496 с.

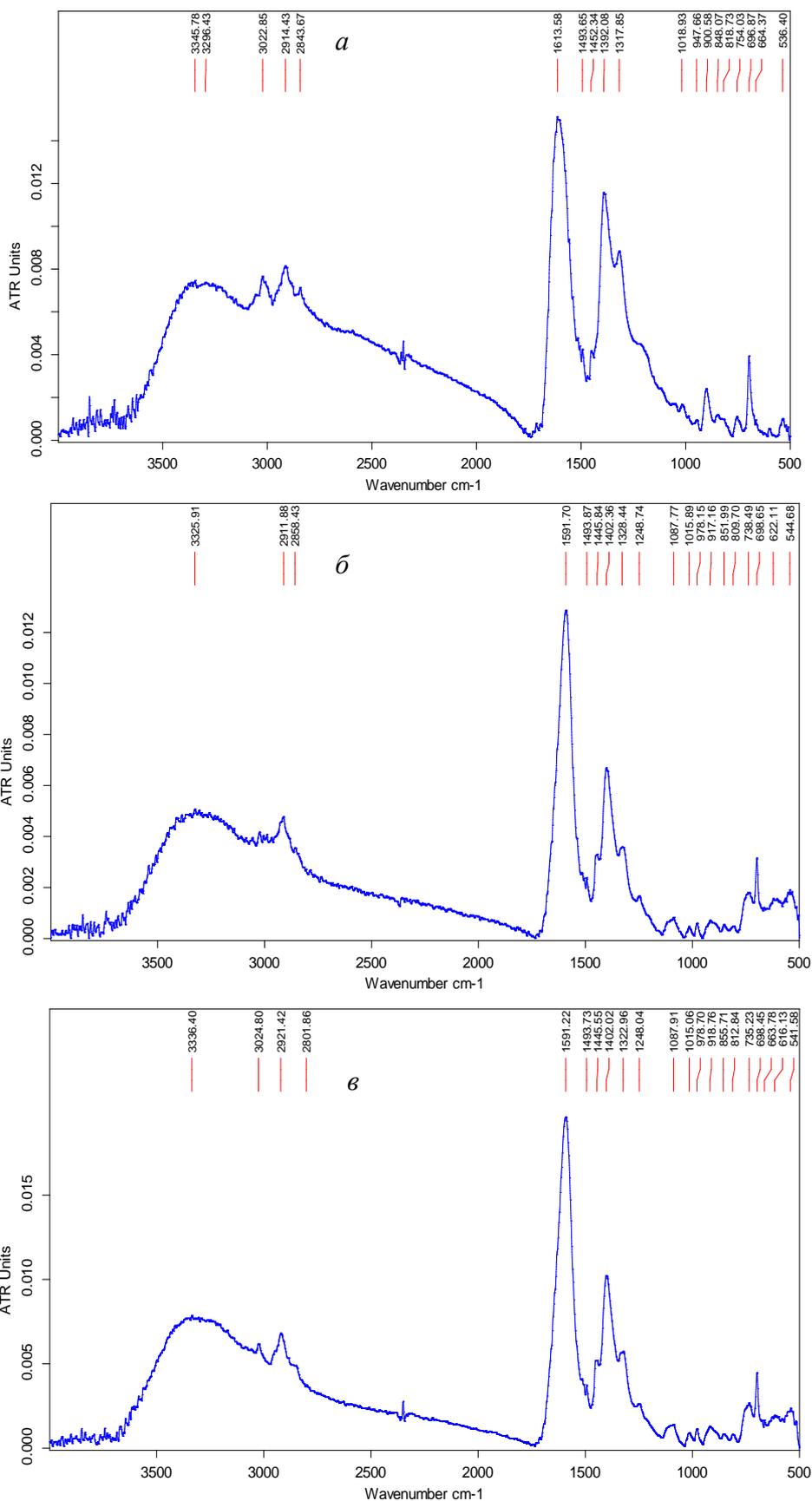
## **ПРИЛОЖЕНИЯ**



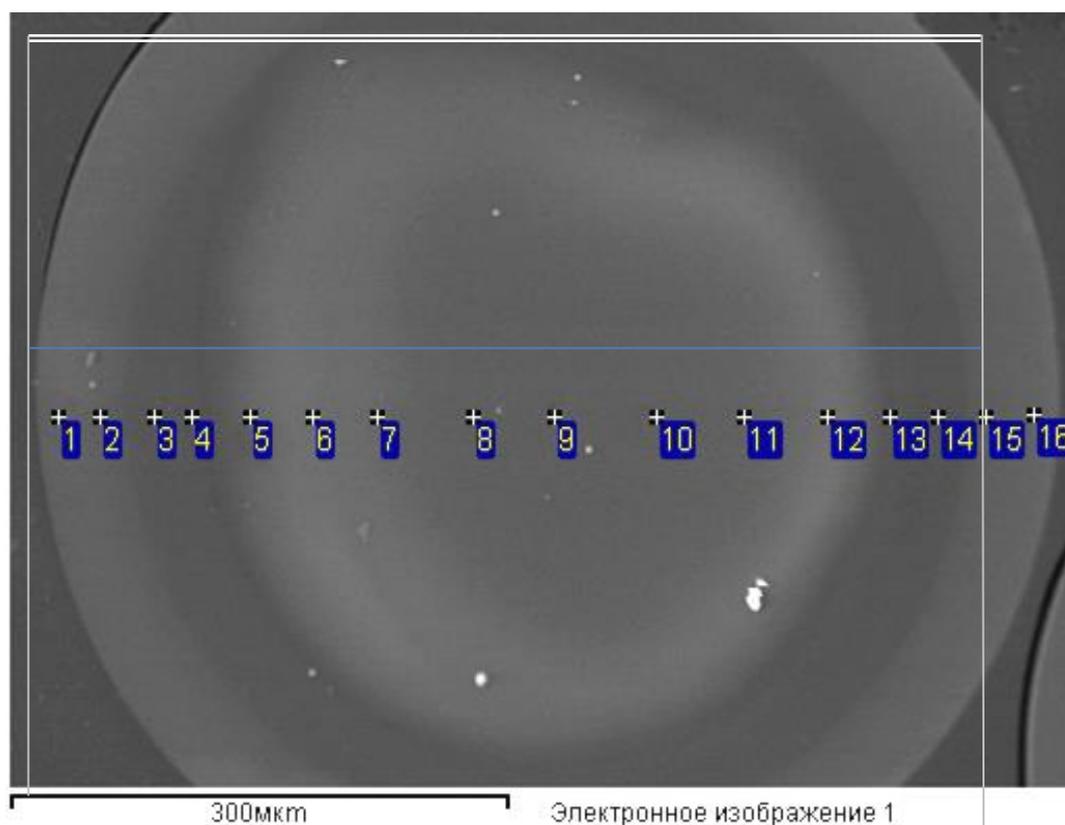
ИК-спектры образцов Lewatit TP207 после насыщения цинком при значениях pH: 6,2 (*a*); 8,6 (*б*); 11,2 (*в*)



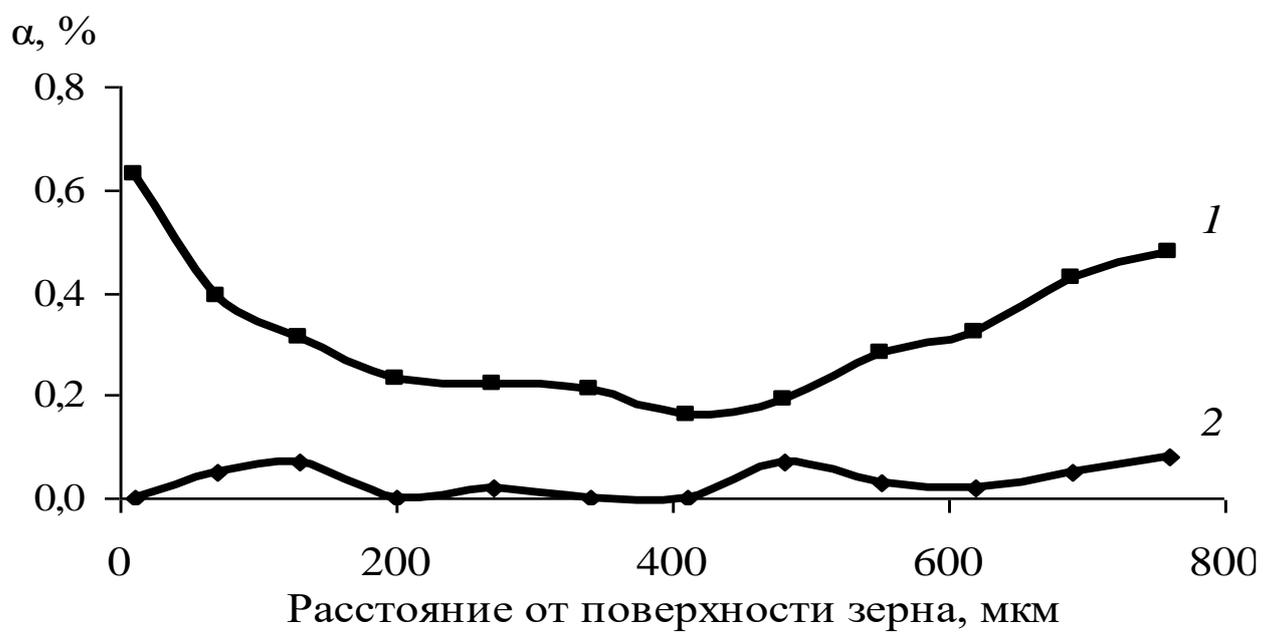
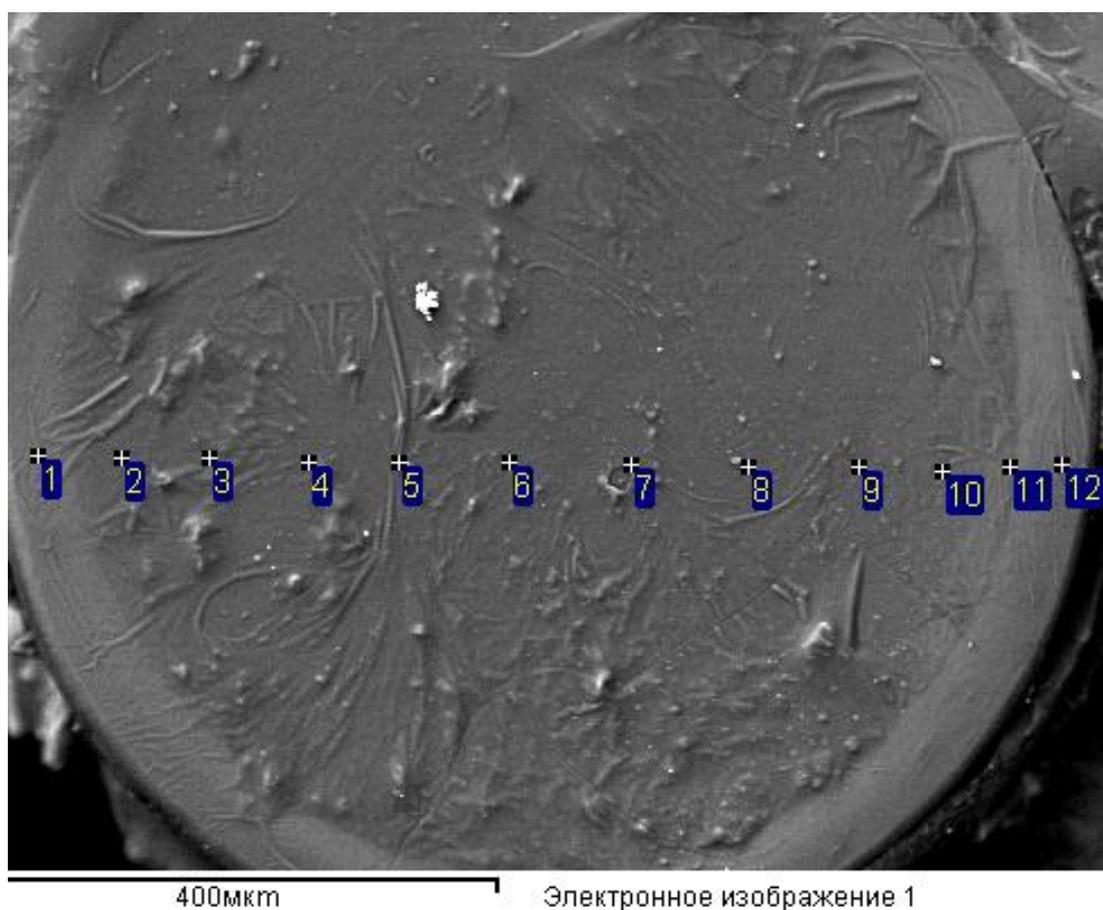
ИК-спектры образцов Lewatit TP207 после насыщения при сорбции из монорастворов (а, б) элементов: Са (а); Mg (б); из 0,5 мг-экв/дм<sup>3</sup> поликомпонентного раствора (в)



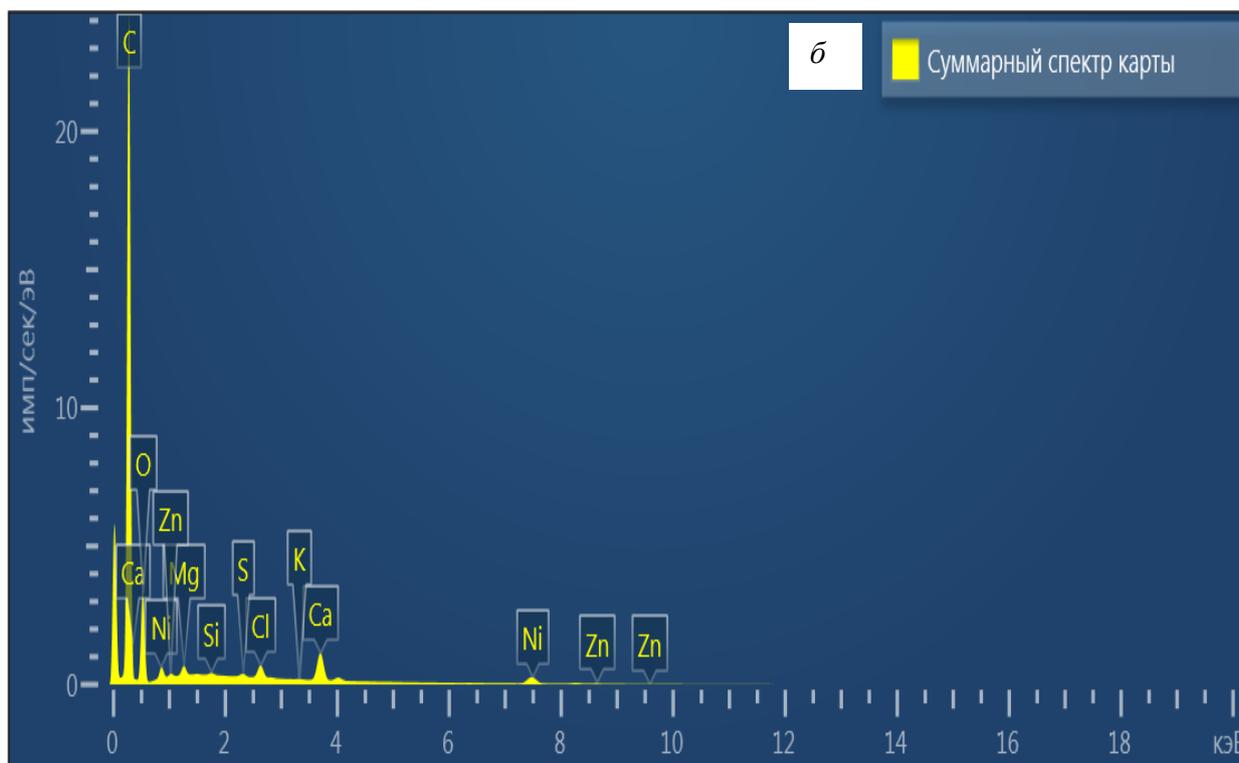
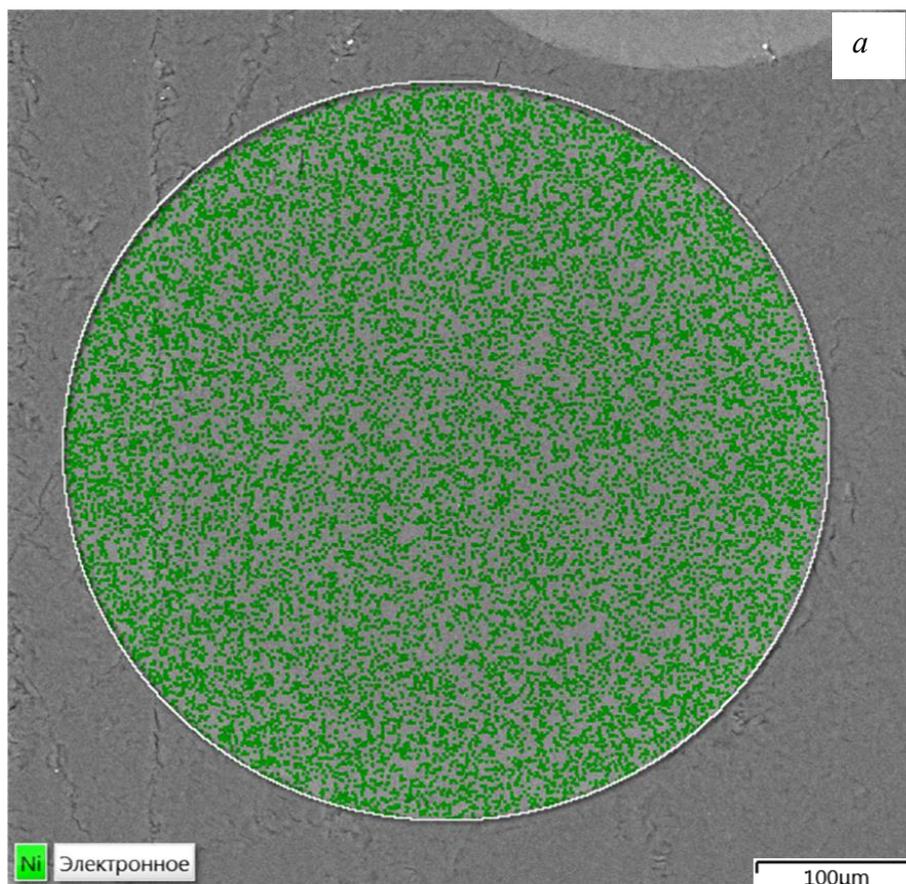
ИК-спектры образцов исходного Lewatit TP207 (а) и после его насыщения на выходе (б) и входе (в) сорбционной колонки



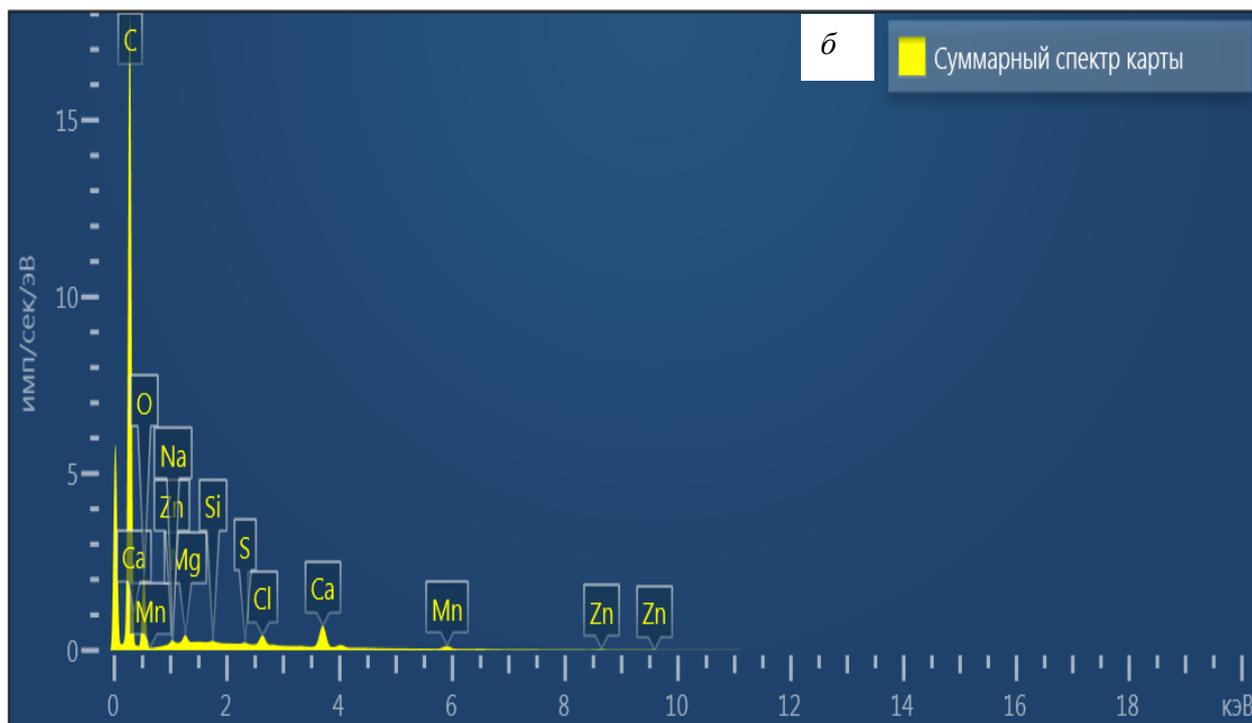
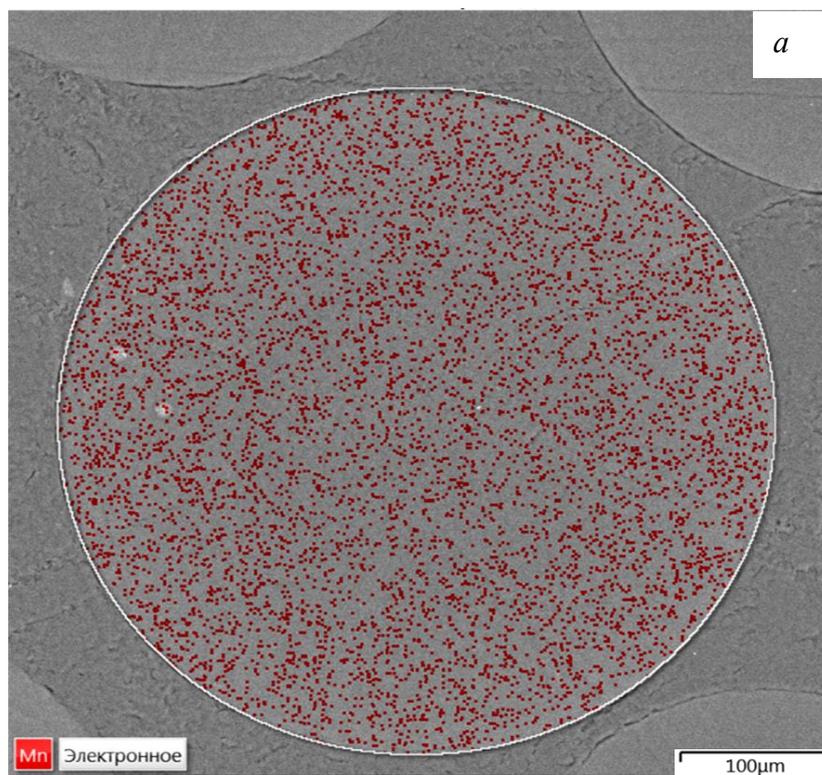
Содержание металлов–примесей: Zn (1); Ca (2), на поверхности и внутри зерна Lewatit TP207 после сорбции из поликомпонентного раствора



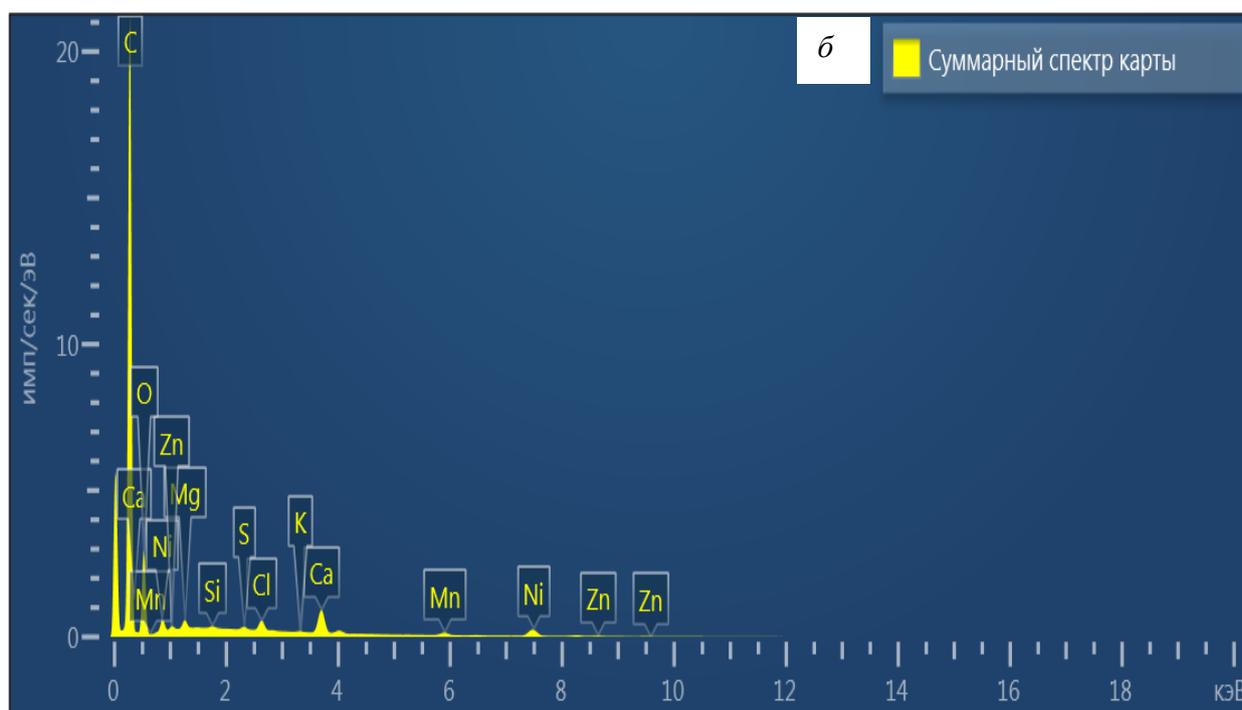
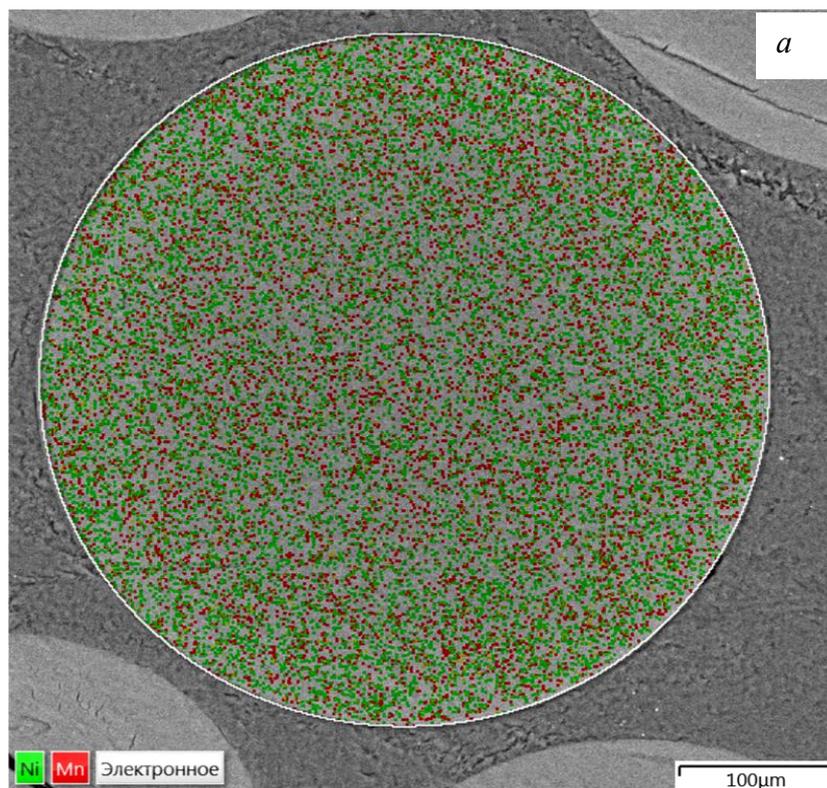
Содержание Ca<sup>2+</sup> (1), Mg<sup>2+</sup> (2) на поверхности и внутри зерна Lewatit TP207 после регенерации раствором серной кислоты



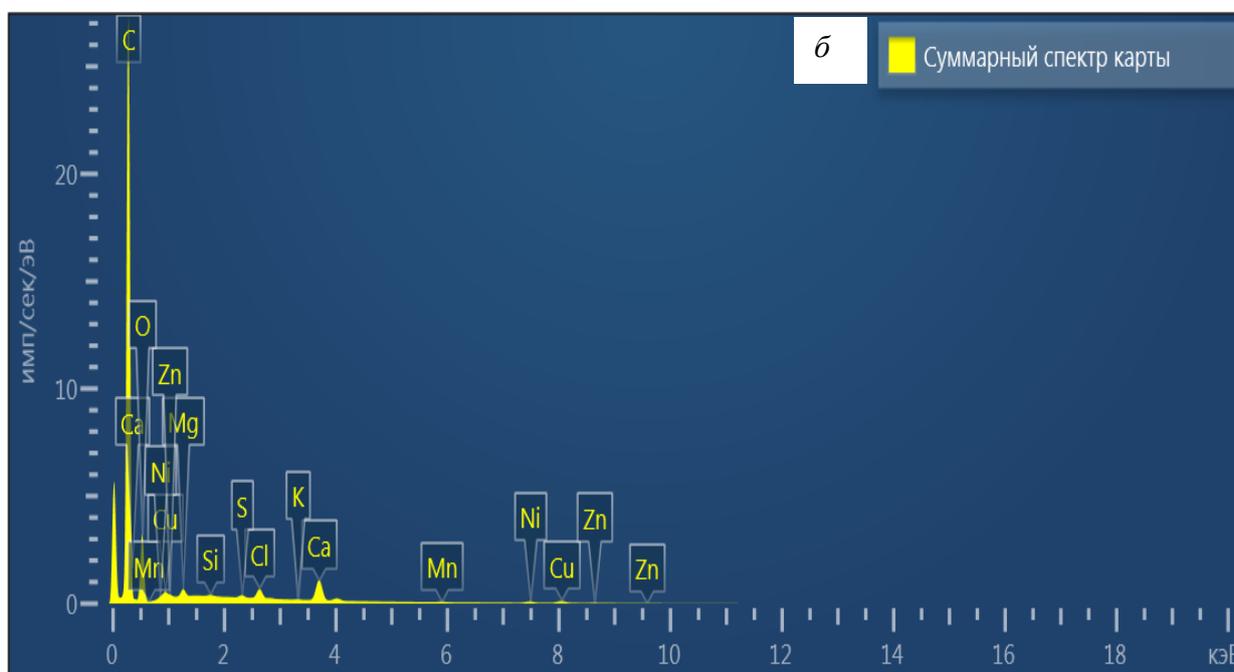
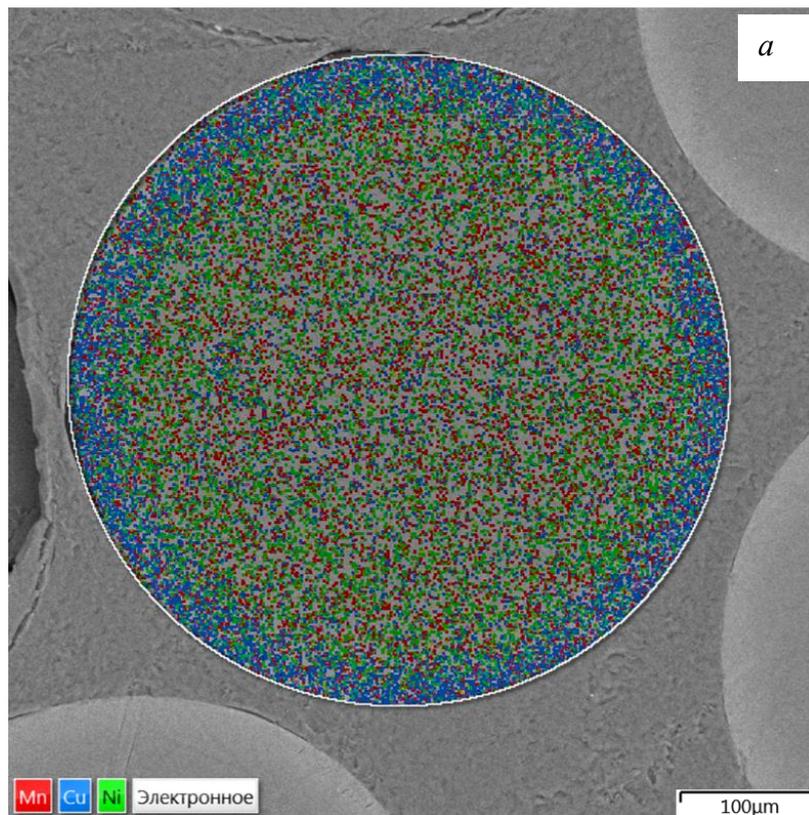
Многослойная карта ЭДС (а) и ее суммарный спектр (б) для Lewatit TP207 после сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  при Ж:Т=200



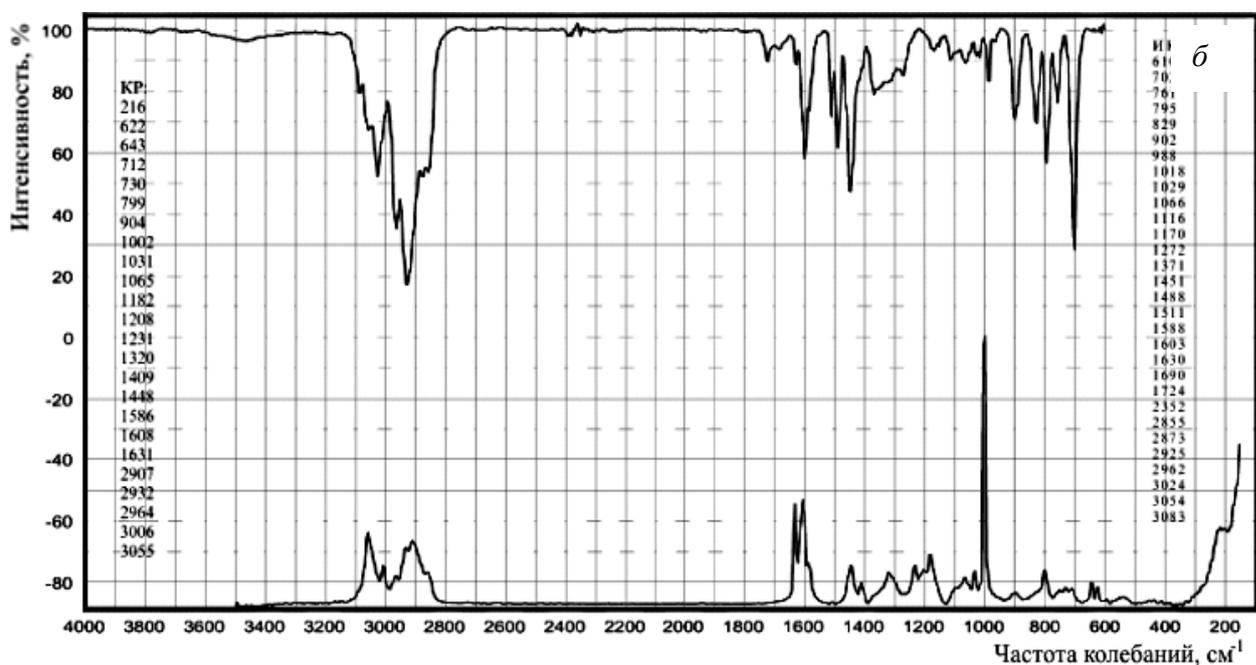
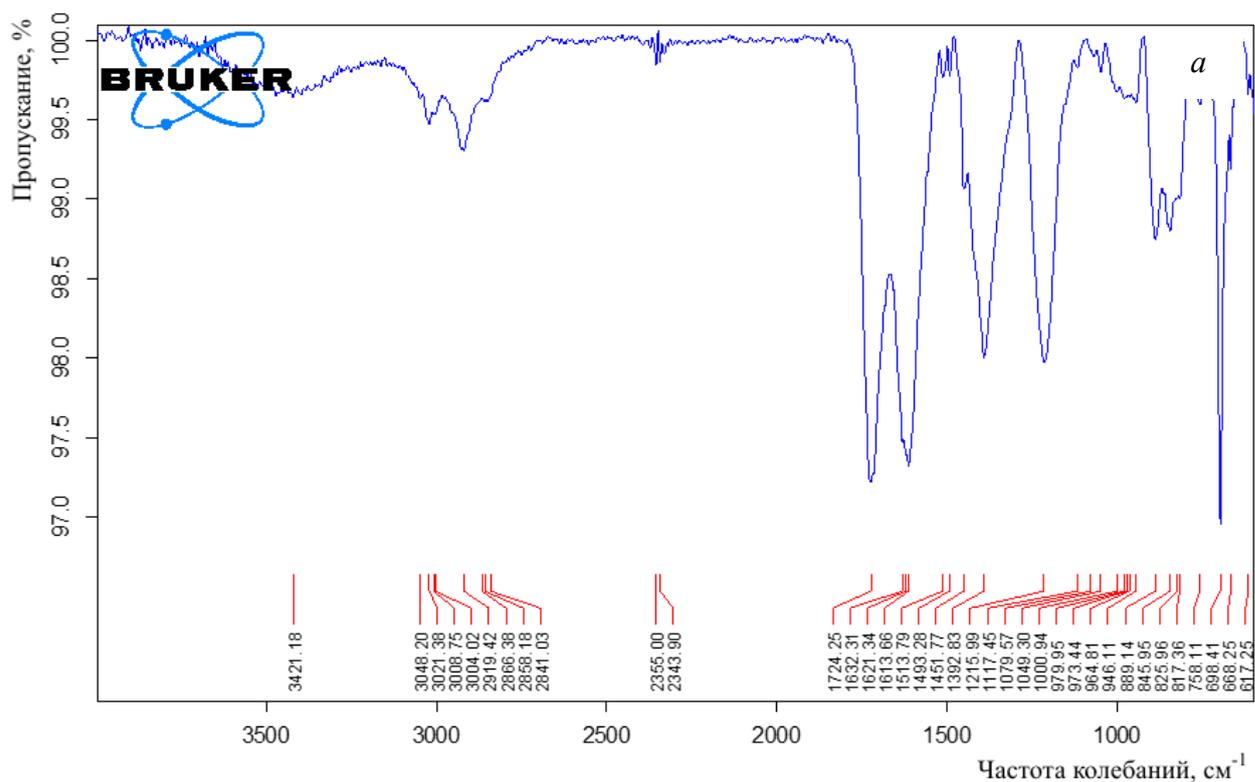
Многослойная карта ЭДС (а) и ее суммарный спектр (б) для Lewatit TP207 после сорбции ионов  $Mn^{2+}$  при Ж:Т=200



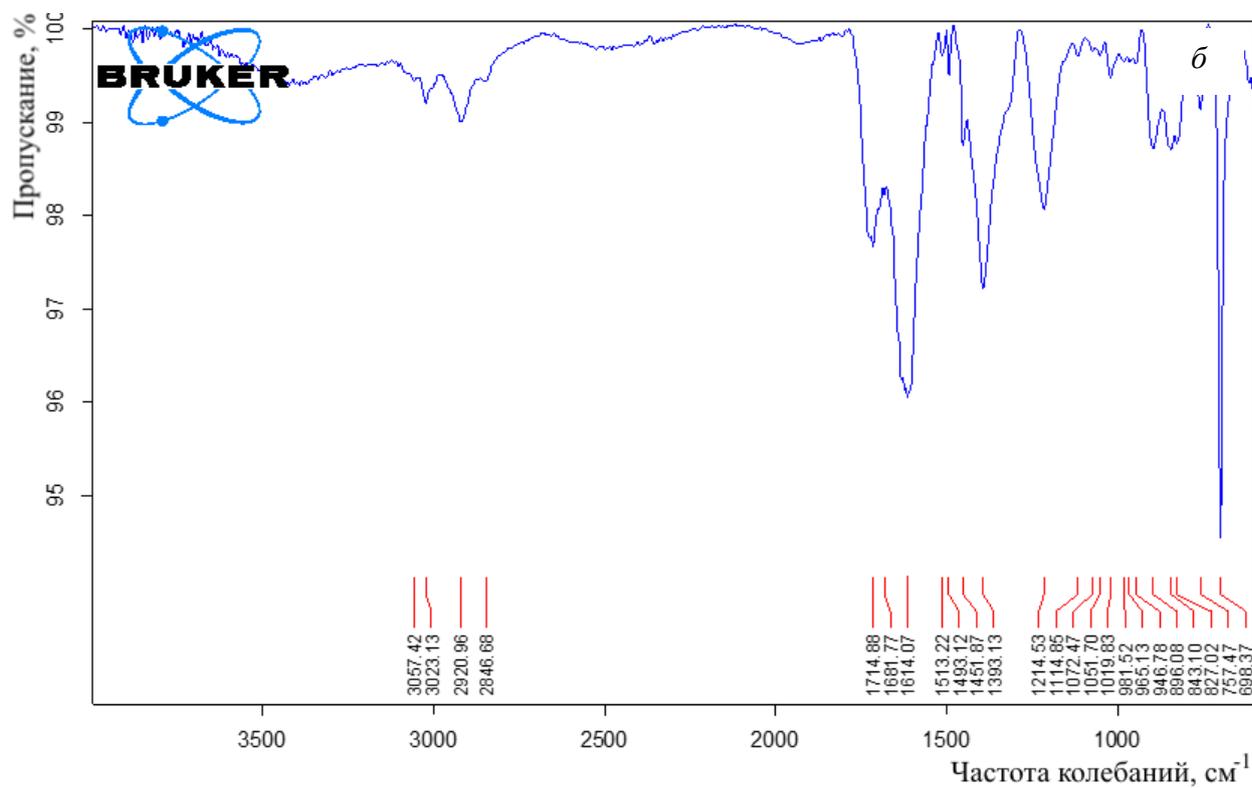
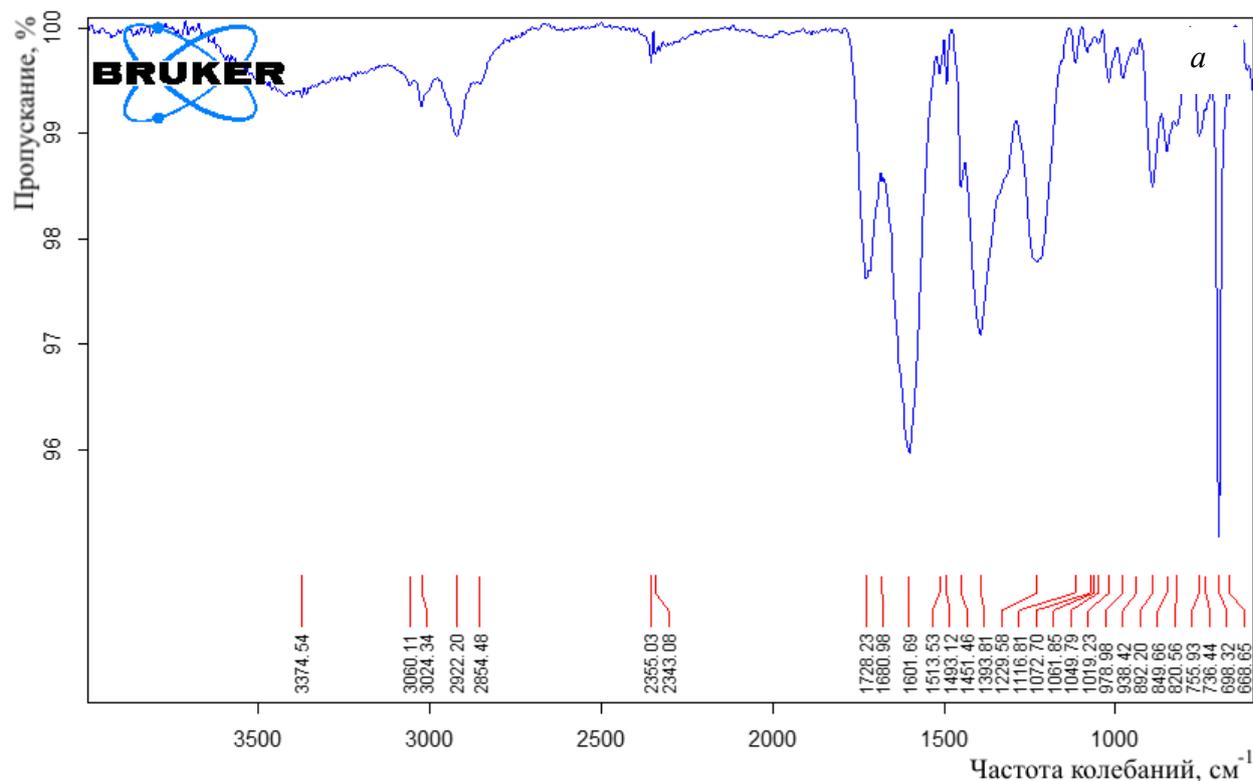
Многослойная карта ЭДС (а) и ее суммарный спектр (б) для Lewatit TP207 после сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  при Ж:Т=200,  $\tau = 90$  мин



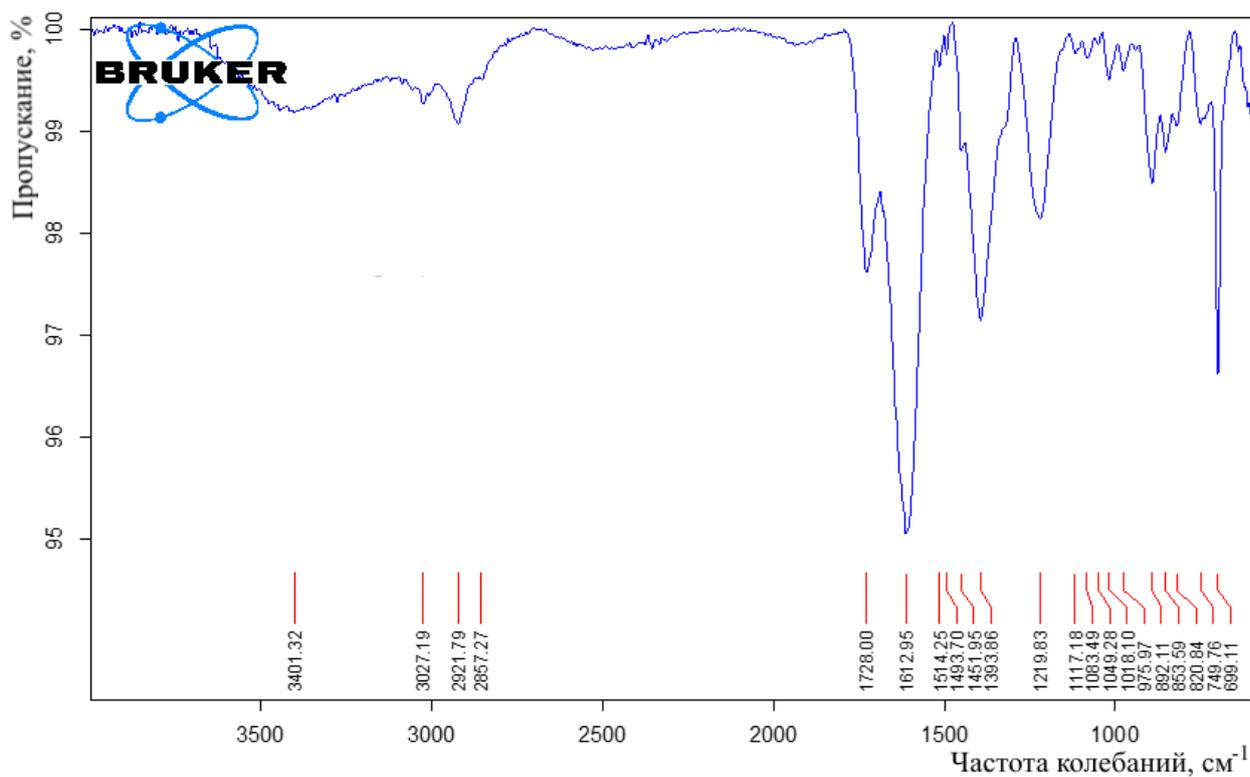
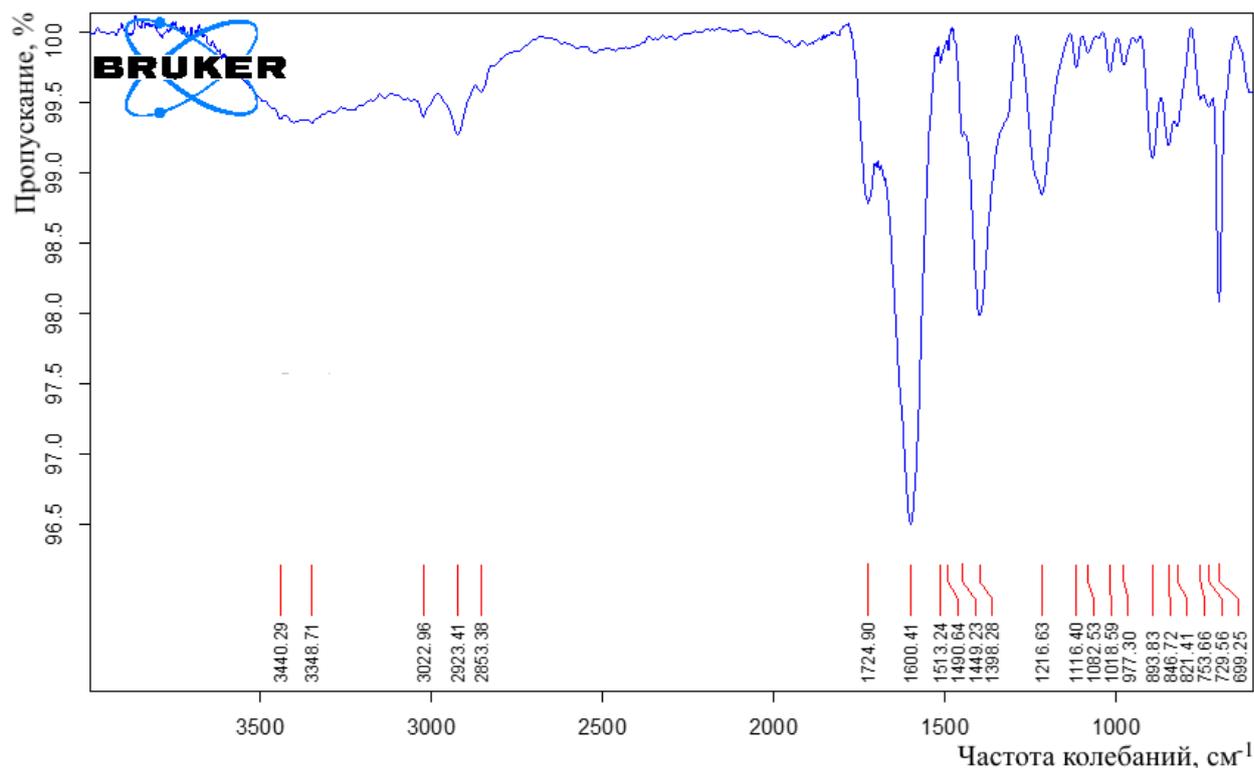
Многослойная карта ЭДС (а) и ее суммарный спектр (б) для Lewatit TP207 после сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  при Ж:Т=200,  $\tau = 90$  мин



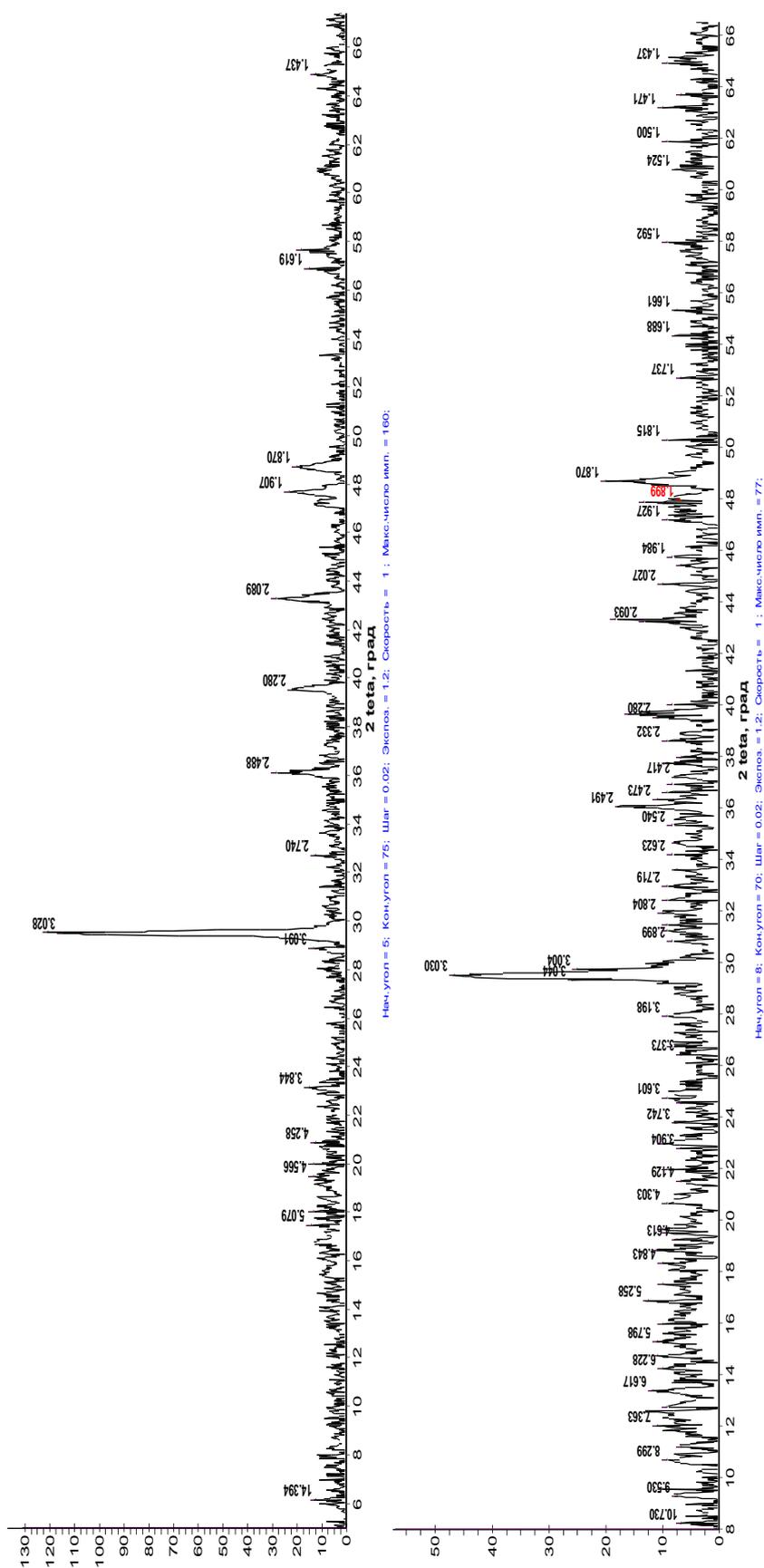
ИК-спектр Lewatit TP207 (эталон) (а); Фурье-спектры комбинированного рассеивания света (снизу) и инфракрасного поглощения (сверху) сополимера стирол-дивинилбензола (б)



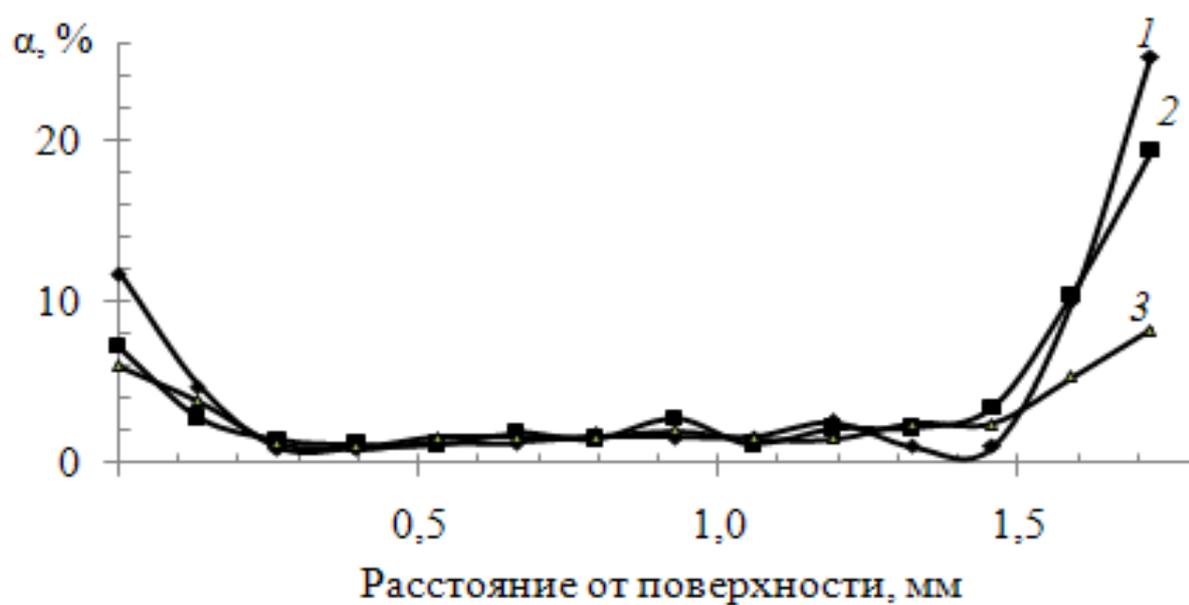
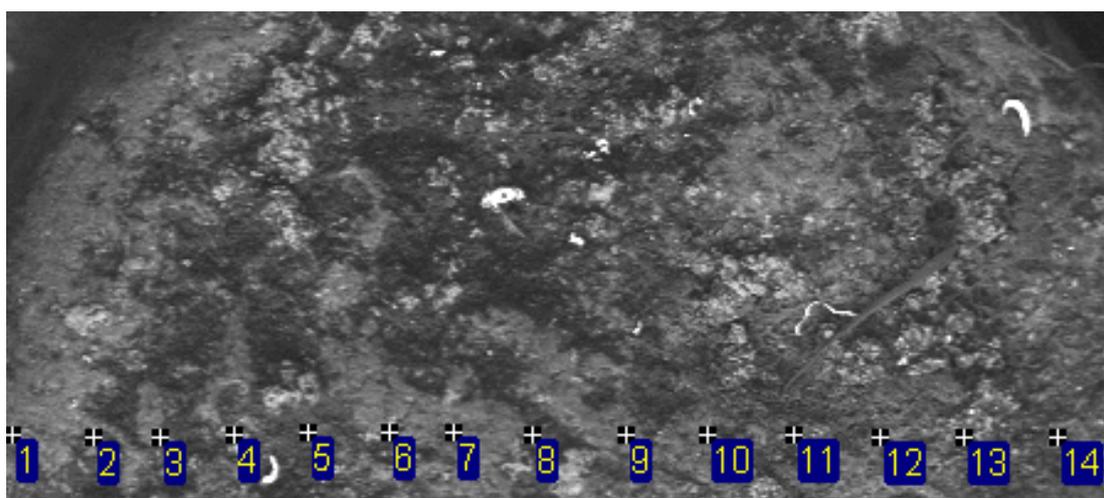
ИК-спектры Lewatit TP207 после сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> (а), Mn<sup>2+</sup> (б) при Ж:Т=200



ИК-спектры Lewatit TP207 после сорбции ионов Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> (а),  
Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> (б) при Ж:Т=200, τ = 90 мин



Рентгенограммы осадков примесей после регенерации КФГМ-7 при лабораторных исследованиях (верхняя) и опытно-промышленных испытаниях (нижняя)



Содержание металлов–примесей на поверхности и внутри зерна сорбента КФГМ–7: 1 – Mn; 2 – Fe; 3 – Zn

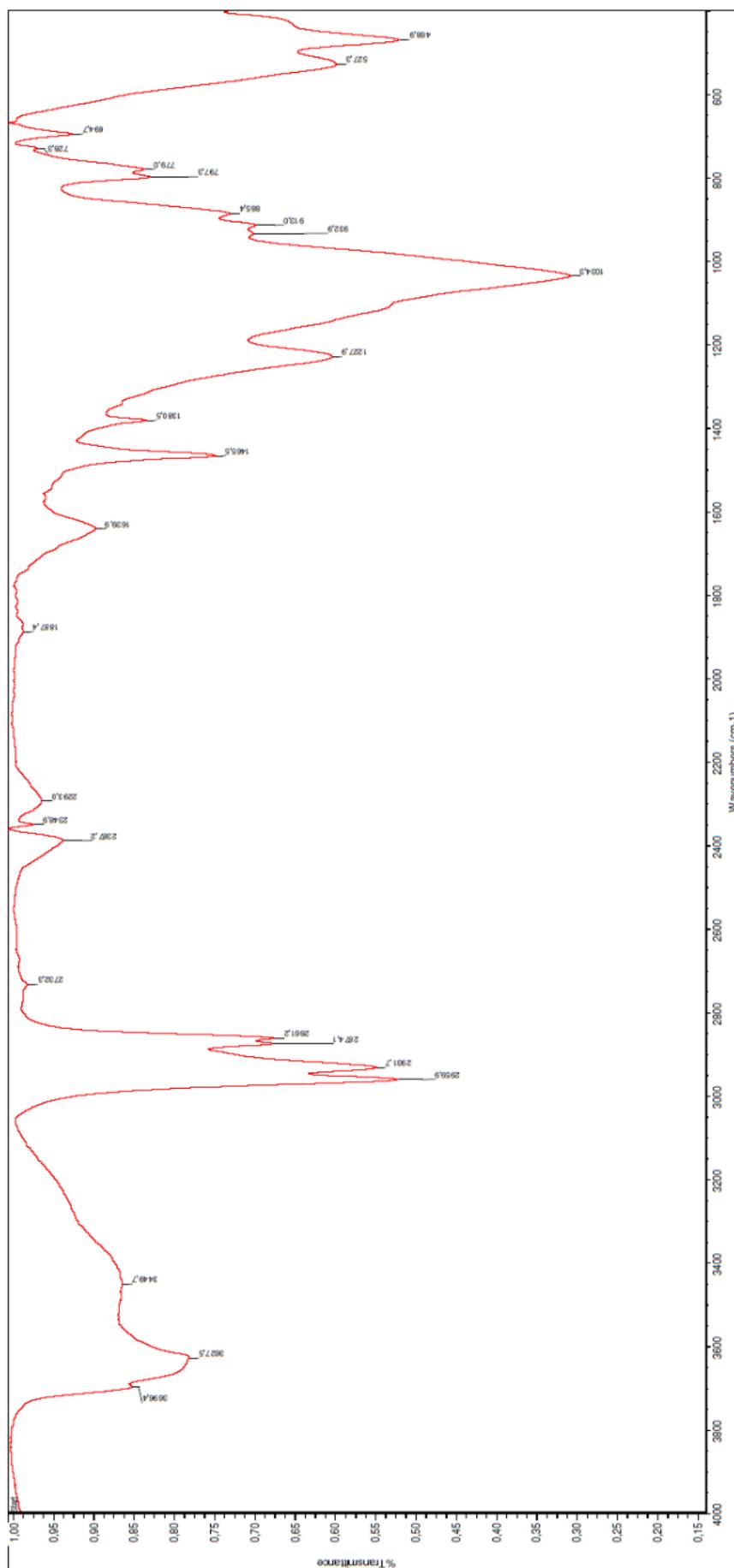


Рисунок 1 - ИК-спектр реагента «Метозоль» (исходный)

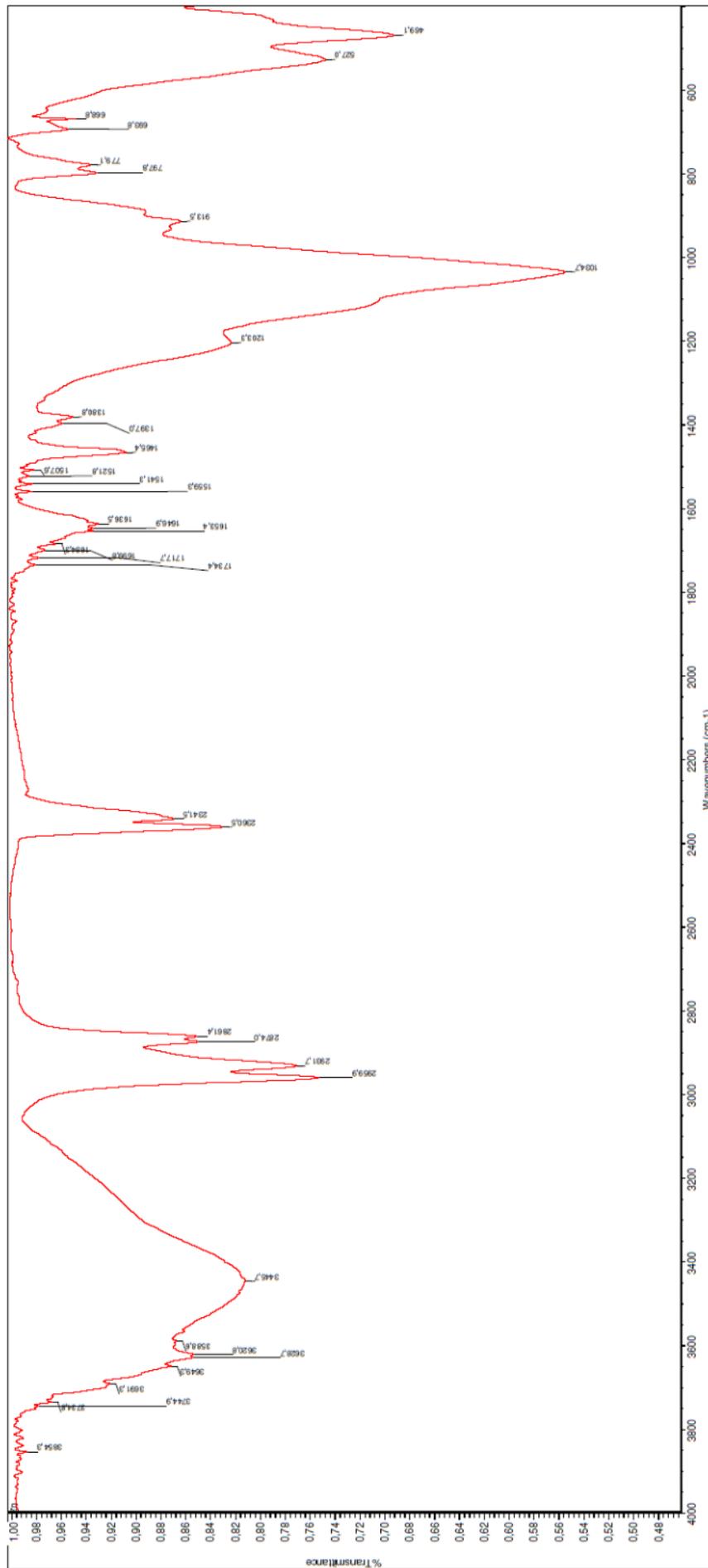


Рисунок 2 - ИК-спектр реагента «Метозоль» + Zn

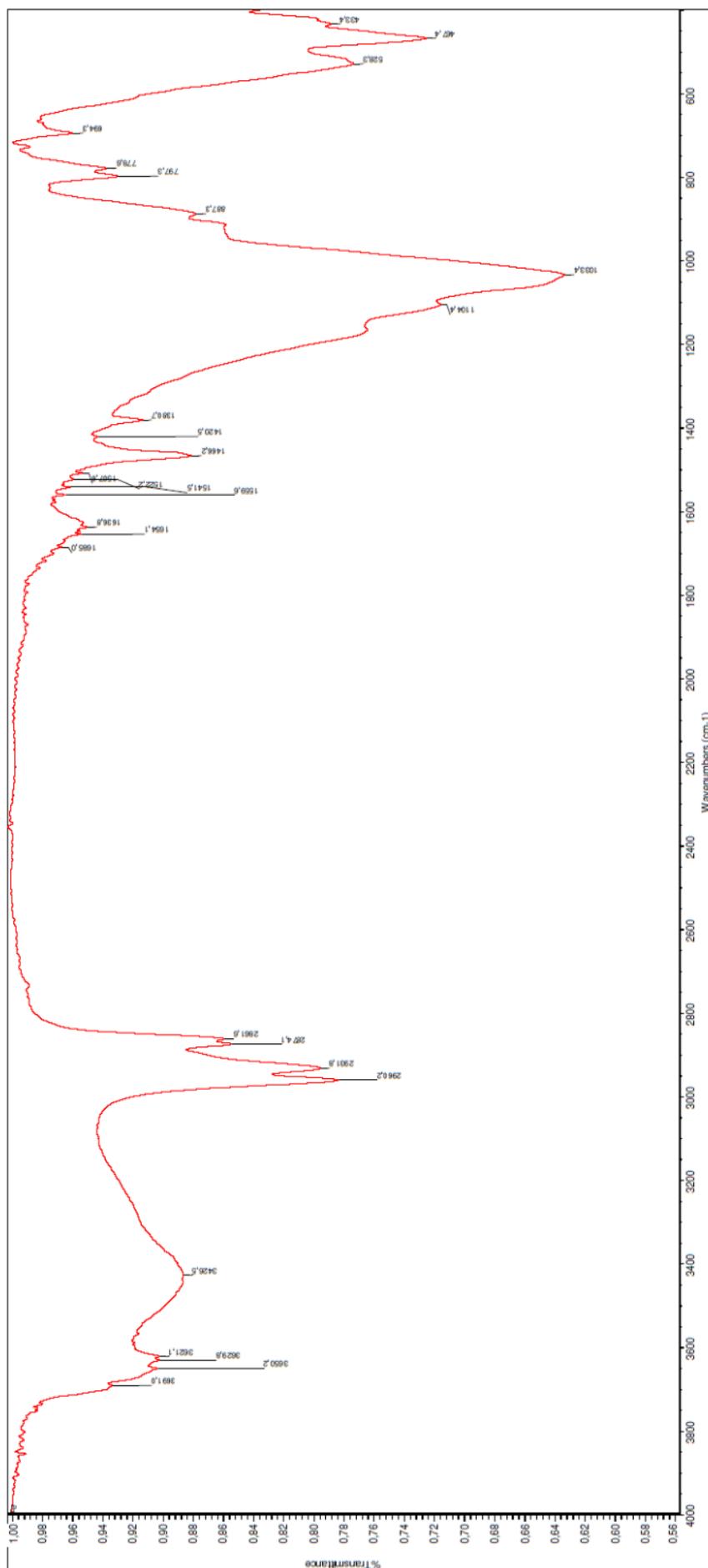


Рисунок 3 - ИК-спектр реагента «Метозоль» + Fe(III)

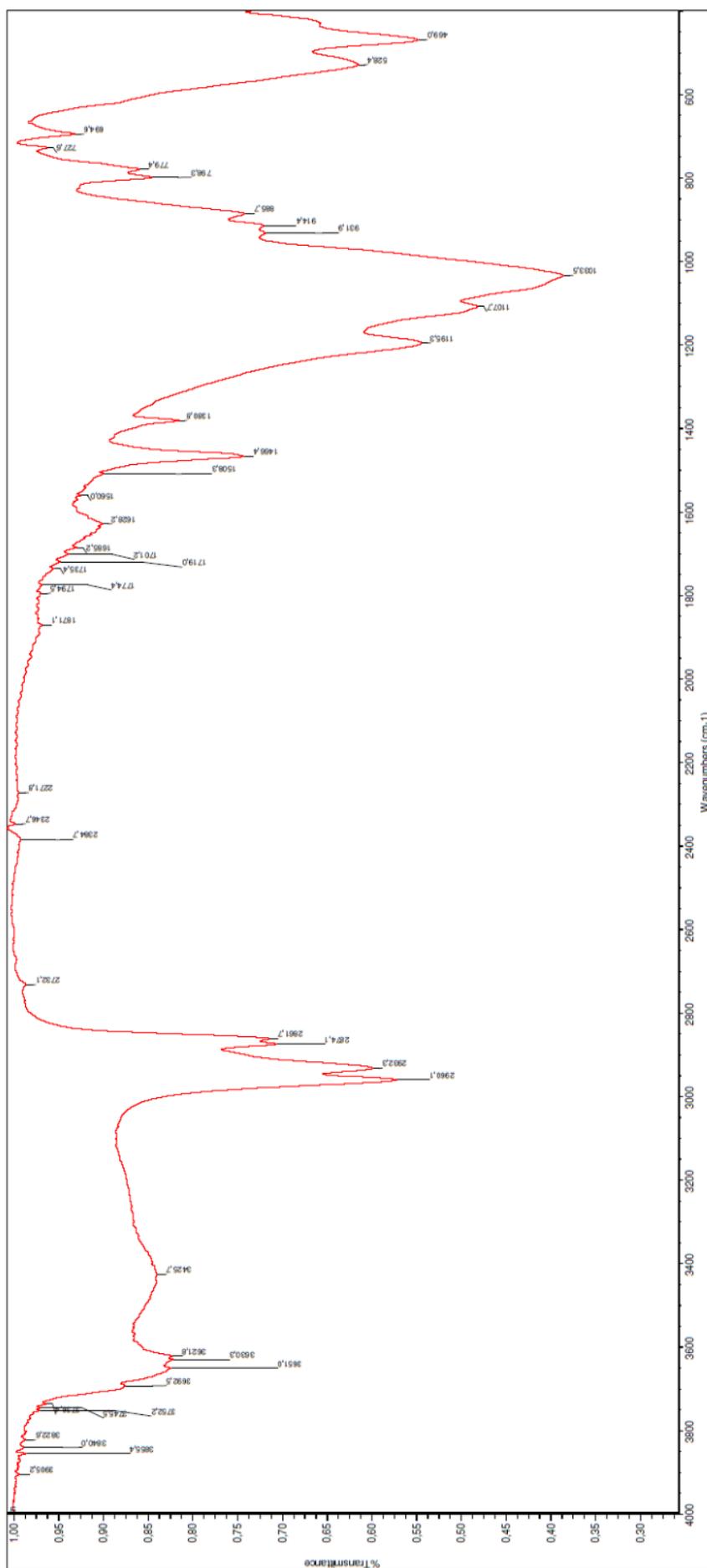


Рисунок 4 - ИК-спектр реагента «Метгозолль» + In

ЭКЗЕМПЛЯР № 1

ЭКЗЕМПЛЯР № 1

УТВЕРЖДАЮ  
Главный инженер  
ОАО «Уралэлектромедь»  
В. В. Ашихин  
2012 г.



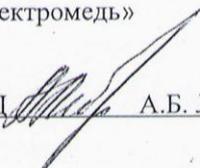
9100-4/23  
28.05.2012

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

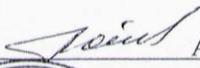
Для разработки промышленного участка

по технологии доочистки карьерных и подотвальных вод Сафьяновского месторождения от меди и цинка

РАЗРАБОТАН  
Исследовательским центром  
ОАО «Уралэлектромедь»

Начальник ИЦ  А.Б. Лебедь

СОГЛАСОВАН  
Директор филиала «Сафьяновская медь»  
ОАО «Уралэлектромедь»

 А.А. Ботев



г. В-Пышма  
2012

Лист согласований

к ТР для разработки промышленного участка по технологии доочистки  
карьерных и подотвальных вод Сафьяновского месторождения от меди и цинка

Главный инженер

Начальник УОКВ

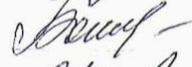
И.о. главного механика

Главный энергетик

Начальник карьерной лаборатории

Ведущий инженер-эколог

Зам. главного инженера по ТБ-начальник бюро ОТ и ПБ

 Карташов И.Г.  
 Ирлица С.В.  
 Старцев Р.В.  
 Голубчиков Б.Н.  
 Ботева Н.В.  
 Загайнова С.Н.  
 Шуров Н.Н.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Начальник сектора ИЦ

Инженер-технолог ИЦ


Акулич Л.Ф.

Тимофеев К.Л.

ЭКЗЕМПЛЯР № 2

ЭКЗЕМПЛЯР № 1

УТВЕРЖДАЮ  
Главный инженер  
АО «Уралэлектромедь»  
А.А. Королёв  
« 17 » 10 2019 г.

9100-4/266  
от 15.10.2019 г.

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ДРЕНАЖНЫХ И ЛИВНЕВЫХ ВОД  
ФИЛИАЛА «ПРОИЗВОДСТВО СПЛАВОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ»

#### РАЗРАБОТАН:

АО «Уралэлектромедь»,  
Начальник исследовательского центра

  
К.Л. Тимофеев

#### СОГЛАСОВАН:

Зам. главного инженера – начальник ТО

  
А.Т. Крестьянинов  
Директор филиала «ПСЦМ»

  
Т.М. Хафизов

Верхняя Пышма  
2019



УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор  
ОАО «Электроцинк»

*Григорий* Ходыко И.И.  
« 21 » 06 . 2016 г.

**АКТ  
проведения укрупненных испытаний технологии извлечения индия из  
растворов ОАО «Электроцинк»**

Настоящий акт составлен о том, что в период сентябрь-октябрь 2015 года в гидromеталлургическом цехе ОАО «Электроцинк» проведены укрупненные испытания по извлечению индия из растворов цинкового производства.

Извлечение индия проводили в динамических условиях из предварительно восстановленного ( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ) технологического раствора состава, г/дм<sup>3</sup>: 0,09 In<sup>3+</sup>; 5,9 Fe<sup>2+</sup>; 74,2 Zn<sup>2+</sup>; 21,2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Объемная скорость пропускания V<sub>ж</sub> составила 25 дм<sup>3</sup>/час при температуре 328 К в трех (№№ 1–3) последовательно соединенных ионообменных колонках (d<sub>кол</sub> = 2,0 дм, h<sub>кол</sub> = 8 дм; V<sub>кол</sub> = 25 дм<sup>3</sup>), заполненных реагентом «Метозоль», суммарным объемом 30 дм<sup>3</sup> (m = 1,5 кг; ρ = 1,8 г/см<sup>3</sup>; r<sub>0</sub> = 25·10<sup>-7</sup> см; S = 1·10<sup>5</sup> м<sup>2</sup>), модифицированным Д2ЭГФК и иммобилизованным на кварцевом песке (крупность 1,5–2 мм; высота слоя 24 дм; объем 75 дм<sup>3</sup>; порозность слоя ε = (V–V<sub>s</sub>)/V = (25–15)/25 ≈ 0,4) с помощью неионогенного флокулянта – 1 % «Праестол-2500» (ΣV = 0,5–0,6 дм<sup>3</sup>). Постоянную скорость подачи раствора обеспечивали с помощью перистальтического насоса «ВНЗ-V PER».

Порции раствора после сорбции на выходе из последней (третьей) колонки объемом 20, 50 и 100 дм<sup>3</sup> анализировали на остаточную концентрацию ионов In<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> атомно-адсорбционным методом на приборе «АА-7000» (Shimadzu); концентрацию кислоты определяли титрованием. Процесс сорбции индия вели до момента появления в фильтрате индия (до «проскока»), после чего первую ступень (колонку) выводили на регенерацию. После регенерации первую колонку подключали в качестве третьей ступени сорбции и возобновляли процесс извлечения индия из раствора вплоть до наступления следующего «проскока» металла. По объему растворов до «проскока» и объему насыщения рассчитали рабочую (ДОЕ) и полную (ПДОЕ) динамическую обменную емкость:

$$\begin{aligned} \text{ДОЕ} &= C_0 \cdot V_{\text{ж(дпр)}} / m \\ \text{ПДОЕ} &= (V_{\text{ж(ур)}} \cdot C_0 - \Sigma V_{\text{ж(ппр)}} \cdot C) / m, \end{aligned}$$

где V<sub>ж(дпр)</sub> – объем раствора, пропущенный через ионит до «проскока» ионов индия, см<sup>3</sup>; m – масса воздушно-сухого сорбента, г; V<sub>ж(ур)</sub> – объем раствора, пропущенный через ионит до уравнивания концентраций ионов индия в

фильтрате и исходном растворе,  $\text{см}^3$ ;  $\Sigma V_{ж(пор)}$  – суммарный объем порций фильтрата после появления ионов индия (после «проскока»),  $\text{см}^3$

Десорбцию индия из реагента «Метозоль» ( $V_p = 25 \text{ дм}^3$ ) осуществляли  $25 \text{ дм}^3$  раствора  $\text{HCl}$  (1:1) с объемной скоростью пропускания  $V_{ж} = 12,5 \text{ дм}^3/\text{час}$  при температуре  $298 \text{ К}$ . Всего было проведено три цикла «сорбция–регенерация» на колонках №№ 1–3. Полученные результаты даны в табл. 1.

Таблица 1 – Параметры процессов сорбции и десорбции индия на реагенте «Метозоль»

Сорбция				Десорбция			
№ цикла	$V_{ж(пор)}/V_p$	ДОЕ	ПДОЕ	$V_{ж}/V_p$	In, $\text{г}/\text{дм}^3$	HCl, $\text{г}/\text{дм}^3$	
		мг/г				Исход.	Остаточ.
1	187	11,2	49,5	1	1,12	180	178
2	62	11,1	48,9	1	2,01	178	175
3	61	11,0	48,3	1	3,34	175	172

В ходе укрупненных испытаний подтверждены результаты лабораторных испытаний в динамическом режиме:

1. Значения динамической и полной динамической объемных емкостей реагента «Метозоль» для индия составили  $\sim 11,0$  и  $\sim 49,0 \text{ мг/г}$  при удельной объемной скорости пропускания исходного раствора  $V_{ж}/V_p = 1 \text{ час}^{-1}$ ;

2. При проведении трех циклов «сорбция–десорбция» абсолютные значения ДОЕ и ПДОЕ остались, практически неизменными, что свидетельствует о высоких технологических свойствах реагента «Метозоль»;

3. В процессе десорбции раствором соляной кислоты (1:1) индий полностью переходит в состав элюата, повторное использование которого на стадии регенерации свежих порций реагента «Метозоль» позволяет наращивать концентрацию индия в жидкой фазе.

Метод сорбционного извлечения индия может быть рекомендован к промышленному внедрению.

Гл. специалист УСП  
ООО «УГМК-Холдинг»

Усольцев А.В.

Гл. гидрометаллург АО «Уралэлектромедь»

Тимофеев К.Л.

Согласовано

Главный Инженер ОАО «Электроцинк»

Д.С.Биндер

Главный металлург ОАО «Электроцинк»

В.С. Подунов



УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор  
ОАО «Электроцинк»

*Синг* Ходыко И.И.

«21» 06. 2016 г.

**Расчет экономической эффективности технологии извлечения индия из растворов выщелачивания вельц-оксида**

**1.1 Определение капитальных и эксплуатационных затрат**

В результате проведения укрупнённых испытаний была разработана аппаратно-технологическая схема по извлечению индия в гидрометаллургическом цехе (Приложение 1), определен перечень основного и вспомогательного технологического оборудования, определены удельные расходы технологических материалов.

Расчет капитальных и эксплуатационных затрат представлен в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 –Капитальные затраты на организацию технологии извлечения индия

№ пп	Наименование	Количество единиц, шт.	Цена ед., тыс. руб.	Сумма, тыс. руб.
<b>Оборудование</b>				
1	Сорбционный фильтр ФИПа I-2,0-0,6	6	470	2820,0
2	Центробежный насос ХЦМ 20/25М	3	84	252,0
3	Емкость для деионизированной воды 4м <sup>3</sup>	2	20	40,0
4	Емкость для исходного раствора 4м <sup>3</sup>	2	20	40,0
5	Емкость для соляной кислоты 3м <sup>3</sup>	1	18	18,0
6	Реактор для приготовления раствора элюента 5м <sup>3</sup>	1	350	350,0
7	Кран-балка	1	750	750,0
<b>Итого оборудование</b>				<b>4270,0</b>
8	Материалы (кварцевый песок, метозоль, Д2ЭГФК)		-	446,4
8.1	кварцевый песок, т	57,6	5000	288,0
8.2	метозоль, т	1,2	80000	96,0
8.3	Д2ЭГФК, т	0,24	260000	62,4
9	Вентиляция		-	1000,0
10	Приборы КИП		-	200,0
11	Трубопроводы и запорная арматура		-	200,0
12	Монтаж оборудования (5 % от основного оборудования)		-	213,5
<b>Итого п. 1-12:</b>				<b>6329,9</b>
13	ПИР и экспертиза (10 %)		-	633,0
14	Непредвиденные расходы (30 % от основного оборудования)		-	1281,0
<b>ИТОГО:</b>				<b>8243,9</b>

Таблица 2 – Эксплуатационные затраты на годовой объем раствора

№	Наименование	Ед. изм.	Количество	Цена, руб.	Сумма, тыс. руб.
1	Соляная кислота	т	600	7860	4716,00
2	Кварцевый песок	т	1,152	5000	5,76
3	Метозоль	т	0,12	80000	9,60
4	2ДЭГФК	т	0,024	260000	6,24
5	Вода техническая	м <sup>3</sup>	4320	60,27	260,37
6	Электроэнергия	кВт*ч	3600	2,61	9,40
<b>Итого п. 1-6:</b>					<b>5007,4</b>
7	Зарплата+ЕЧН (5 чел.)		5	568680,00	2843,40
8	Амортизация				779,75
<b>Итого переменные затраты</b>					<b>8630,51</b>

## 1.2 Расчет экономического эффекта

### КАЛЬКУЛЯЦИЯ

На выработку:

раствора кислого выщелачивания вельц-окси

Калькуляционная единица:

1 м<sup>3</sup>

	Наименование	Ед. изм.	На единицу раствора выщелачивания			На объем	
			Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, тыс. руб.
	Раствор кислого выщелачивания вельц-окси*	м <sup>3</sup>				<b>28 800</b>	
<b>1</b>	<b>Сырье и основные материалы</b>	т					
	<b>ЗАДАТЬ В ПРОИЗВОДСТВО</b>	т					
	Раствор кислого выщелачивания*	м <sup>3</sup>	1,000000			28 800,0	
	<b>Получено</b>	т		х			
	раствор (элюат) индия	м <sup>3</sup>	0,050000	14 404	720	1 440,0	20741,40
	<b>в т.ч. индия</b>	кг				<b>2 404,8</b>	
	<b>ГОТОВАЯ ПРОДУКЦИЯ</b>	т		х			<b>20741,40</b>
	<b>РАСХОДЫ ПЕРЕДЕЛА</b>						
<b>2</b>	<b>Амортизация</b>	руб.			<b>27</b>		<b>779,75</b>
<b>3</b>	<b>Вспомогательные материалы</b>	руб.	х	х	<b>165</b>	х	<b>4737,60</b>
	Соляная кислота	м <sup>3</sup>	0,020833	7 860	163,75	600,0	4716,00
	кварцевый песок	т	0,000040	5 000	0,20	1,2	5,76
	Метозоль	т	0,000004	80 000	0,33	0,1	9,60
	2ДЭГФК	т	0,000001	260 000	0,22	0,0	6,24
<b>4</b>	<b>Энергетические затраты</b>	руб.	х	х	<b>9,37</b>	х	<b>269,76</b>
	Электроэнергия	кВт*ч	0,125000	2,610	0,33	3 600	9,40
	Вода техническая	тыс.м <sup>3</sup>	0,150000	60,27	9,04	4 320,0	260,37
<b>5</b>	<b>ЗП основного производства (5 чел.)</b>	руб.		х	<b>99</b>	х	<b>2843,40</b>

	Наименование	Ед. изм.	На единицу раствора выщелачивания			На объем	
			Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, тыс. руб.
6	Отчисления на соцстрах	руб.	х	х	26	х	739
7	Общепроизводствен. расходы	руб.	х	х	149	х	4 295
	<b>Всего расходов передела</b>	руб.	х	х	465		13 395
	<b>Цеховая себестоимость</b>	руб.	х	х	465		13 395
8	Общезаводские расходы	руб.	х		30		859
9	Коммерческие расходы	руб.	х	х	36		1 037
	<b>Полная себестоимость</b>	руб.	х	х	531		15 291
	Прибыль от продаж	руб.					5450
	Налог на имущество	руб.					10
	Налог на прибыль	руб.					1 088
	<b>Чистая прибыль</b>	руб.					4352
	<b>Инвестиции</b>	руб.					8 244
	<b>Срок окупаемости</b>	лет					1,6

\* Содержание индия в растворе кислого выщелачивания вельц-окси принято на уровне 0,085 г/дм<sup>3</sup>

Расчет дан для предъявления в Специализированный совет по защите диссертаций.

/ Директор по экономике и планированию  
ОАО «Электроцинк»



Порошин Е.А.

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

№ пп	Номера сметных расчетов и смет	Наименование глав, объектов, работ и затрат	Сметная стоимость, тыс. руб.			Общая сметная стоимость, тыс. руб.
			строительных работ	монтажных работ	оборудования, мебели, инвентаря	
1	2	3	4	5	6	7
<b>Глава 1. Подготовка территории строительства</b>						
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
			<b>Итого по Главам 1-1</b>	<b>10 000</b>		<b>10 000</b>
<b>Глава 2. Основные объекты строительства</b>						
2	Ко-Инвест ПЗ.19.089 стр.634	Здание очистки шахтных вод 60x36x10,6=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	163 338	180 483
9	6% от стоимости оборудования	Технологические трубопроводы, КиП.		9 836		9 836

1	2	3	4	5	6	7	8
		<b>Итого по Главе 2. "Основные объекты строительства"</b>	83 345	15 891	163 938		263 174
		<b>Итого по Главам 1-2</b>	<b>93 345</b>	<b>15 891</b>	<b>163 938</b>		<b>273 174</b>
<b>Глава 3. Объекты подсобного и обслуживающего назначения</b>							
10	Ко-Инвест ПЗ.07.410 стр.278	АБК, лаборатория. S=432м2 (50636 руб/м2).	21 875				21 875
		<b>Итого по Главам 1-3</b>	<b>115 220</b>	<b>15 891</b>	<b>163 938</b>		<b>295 049</b>
<b>Глава 4. Объекты энергетического хозяйства</b>							
11	аналог 7800- 2700/042-31-ЭС(П) с Kсmp=1,8	Трансформаторная подстанция и наружные сети 6кВ.	385	7 251	12 116		19 753
12	НЦС-2014 п.12-03- 002-01	Охранное освещение периметра территории (700м).		462			462
		<b>Итого по Главе 4. "Объекты энергетического хозяйства"</b>	<b>385</b>	<b>7 713</b>	<b>12 116</b>		<b>20 215</b>
		<b>Итого по Главам 1-4</b>	<b>115 605</b>	<b>23 605</b>	<b>176 054</b>		<b>315 254</b>
<b>Глава 6. Наружные сети и сооружения водоснабжения, водоотведения, теплоснабжения и газоснабжения</b>							
13	ЛПС	Наружные сети В1, В9, К1, К2, Т1, Т2.	16 957	80	2 203		19 241
		<b>Итого по Главам 1-6</b>	<b>132 563</b>	<b>23 684</b>	<b>178 257</b>		<b>334 504</b>
<b>Глава 7. Благоустройство и озеленение территории</b>							
14	ЛПС	Ограждение территории (700м).	2 109				2 109
15	укр расчет	Автопроезды и подъезды (2000м2)	3 400				3 400
16	ЛПС	Газоны (5000м2).	673				673
		<b>Итого по Главе 7. "Благоустройство и озеленение территории"</b>	<b>6 182</b>				<b>6 182</b>
		<b>Итого по Главам 1-7</b>	<b>138 745</b>	<b>23 684</b>	<b>178 257</b>		<b>340 686</b>
<b>Глава 8. Лимитированные затраты</b>							
17	ГСНр-81-05-01-2001 п.1.2, п.1.6	Лимитированные затраты 7,8%	10 822	1 847			12 669
		<b>Итого по Главам 1-8</b>	<b>149 567</b>	<b>25 532</b>	<b>178 257</b>		<b>353 356</b>
<b>Глава 9. Прочие работы и затраты</b>							
18	МДС81-35.2004 прил.8 п.9.15	Пусконаладочные работы оборудования				5 348	5 348
19	аналог	Лицензия на геологические изыскания, плата за пользование недрами.				100	100
20	аналог	Предварительное гидрогеологическое заключение о возможности использования подземных вод.				500	500
21	аналог	Работы по мониторингу подземных вод в контуре объединенного шахтного поля и созданию наблюдательной сети.				3 000	3 000
22	аналог	Оценка запасов.				800	800

1	2	3	4	5	6	7	8
23	аналог	Проект организации ЗСО централизованного водозабора с учетом сложности гидрогеологических и санитарно-экологических условий. большого количества землепользователей и пр.				1 000	1 000
24	аналог	Анализы РПН для получения санитарно-эпидемиологического заключения.				1 500	1 500
25	аналог	Лицензия на добычу.				100	100
		<b>Итого по Главе 9. "Прочие работы и затраты"</b>	<b>149 567</b>	<b>25 532</b>	<b>178 257</b>	<b>12 348</b>	<b>12 348</b>
		<b>Итого по главам 1-9</b>				<b>12 348</b>	<b>365 703</b>
		<b>Глава 12. Публичный технологический и ценовой аудит, проектные и изыскательские работы</b>					
26	аналог	Проект водопроводных сооружений, инженерные изыскания.				25 000	25 000
27	аналог	Экспертиза проектной документации.				2 000	2 000
		<b>Итого по Главе 12. "Публичный технологический и ценовой аудит, Итого по главам 1-12"</b>	<b>149 567</b>	<b>25 532</b>	<b>178 257</b>	<b>27 000</b>	<b>392 703</b>
		<b>Непредвиденные затраты</b>					
28	МДС 81-35.2004	Непредвиденные затраты - 10%	14 957	2 553	17 826	3 935	39 270
		<b>Итого с учетом "Непредвиденные затраты"</b>	<b>164 523</b>	<b>28 085</b>	<b>196 083</b>	<b>43 282</b>	<b>431 974</b>
		<b>Фильтрующая загрузка (первичная)</b>					
29	интернет цена	Июнообменная смола LEWATIT MONOPLUS TP-207 Н+форма (155,2м3)			118 314		118 314
30	интернет цена	Кварцевый песок 0,8-0,2мм (158,6т)			706		706
		<b>Итого "Фильтрующая загрузка (первичная)"</b>			<b>119 020</b>		<b>119 020</b>
		<b>Итого с учетом "Фильтрующая загрузка (первичная)"</b>	<b>164 523</b>	<b>28 085</b>	<b>315 103</b>	<b>43 282</b>	<b>550 994</b>
		<b>Налоги и обязательные платежи</b>					
31	МДС 81-35.2004	НДС - 18%	29 614	5 055	56 719	7 791	99 179
		<b>Всего по сводному расчету</b>	<b>194 137</b>	<b>33 140</b>	<b>371 822</b>	<b>51 073</b>	<b>650 173</b>

Начальник УПР \_\_\_\_\_

ГИП УПР \_\_\_\_\_

Сметчик УПР \_\_\_\_\_

Проскуряков А.Г.

Прихода А.А.

Святкина Л.И.

Предварительный расчет в сумме 966 822 тыс. руб.с НДС

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ СТОИМОСТИ СТРОИТЕЛЬСТВА №7800-12400/090-00-СР(ПП)**

Водозабор из водоносных горизонтов ликвидированного Пышминско-Ключевского медного рудника и сооружения подготовки воды питьевого качества по технологии обратноосмотической фильтрации производительностью 500м3/час для хозяйственно-питьевого водоснабжения АО "Уралэлектромедь" и г.Верхняя Пышма. Предпроектные проработки.

(наименование стройки)

Составлен в ценах по состоянию на май 2017г

№ пп	Номера сметных расчетов и смет	Наименование глав, объектов, работ и затрат	Сметная стоимость, тыс. руб.			Общая сметная стоимость, тыс. руб.	
			строительных работ	монтажных работ	оборудования, мебели, инвентаря		прочих
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Глава 1. Подготовка территории строительства</b>							
1	см.расчет	Подготовка территории строительства.	31				31
		<b>Итого по Главе 1. "Подготовка территории строительства"</b>	<b>31</b>				<b>31</b>
<b>Глава 2. Новое здание на территории рудника для обратноосмотической фильтрации.</b>							
2	КО-Инвест 2011 ПЗ 19.088	Здание из сэндвич-панелей (30х30х10м).	27 748				27 748
3	КО-Инвест 2011 ПЗ 04.212	Отопление, вентиляция, водоснабжение и канализация.	1 956				1 956
4	КО-Инвест 2011 ПЗ 04.212	Электроосвещение.		902			902
5	КО-Инвест 2011 ПЗ 04.212	КИП и слаботочные устройства.		474			474
6	см.расчет1	Технология производства (с фундаментами и ПНР).	2 427	58 259	253 582	9 710	323 978
7	укр.расчет от стоимости оборудования (блок 2)	КИП и автоматизация.		20 287	5 072		25 358
		<b>Итого по Главе 2. "Новое здание на территории рудника для обратноосмотической фильтрации."</b>	<b>32 132</b>	<b>79 922</b>	<b>258 653</b>	<b>9 710</b>	<b>380 417</b>
		<b>Итого по Главам 1-2</b>	<b>32 162</b>	<b>79 922</b>	<b>258 653</b>	<b>9 710</b>	<b>380 447</b>
		<b>Глава 3. Новое здание в районе ОПП ХИЦ для оборудования блоков 4-7.</b>					

1	2	3	4	5	6	7	8
8	КО-Инвест 2011 ПЗ 19.088	Здание из сэндвич-панелей (30x30x15м).	37 121				37 121
9	КО-Инвест 2011 ПЗ 04.212	Отопление, вентиляция, водоснабжение и канализация.	2 617				2 617
10	КО-Инвест 2011 ПЗ 04.212	Электроосвещение.		1 206			1 206
11	КО-Инвест 2011 ПЗ 04.212	КИП и слаботочные устройства.		635			635
12	аналог 0300-052-03-ОС1 с К=1,33	Технология производства (баковое оборудование).	11 220	5 409	9 447	378	26 454
13	аналог 0300-052-04-ОС1 с К=5	Технология производства (выпарное оборудование).	20 694	7 551	78 148	3 126	109 519
14	аналог 0300-052-05-ОС1	Технология производства (центрифугальное оборудование).	91	251	2 133	85	2 561
15	аналог 0300-052-06-ОС1	Технология производства (ввод пара).	1 103	645	631	25	2 404
16	укр.расчет от стоимости оборудования (блоки 4,5,6)	Трубопроводная обвязка.		8 076	897		8 973
17	укр.расчет от стоимости оборудования (блоки 4,5,6)	КИП и автоматизация.		7 178	1 795		8 973
	<b>Итого по Главе 3. "Новое здание в районе ОПП ХМЦ для оборудования блоков 4-7."</b>		<b>72 846</b>	<b>30 951</b>	<b>93 052</b>	<b>3 614</b>	<b>200 463</b>
	<b>Итого по Главам 1-3</b>		<b>105 008</b>	<b>110 872</b>	<b>351 705</b>	<b>13 324</b>	<b>580 910</b>
<b>Глава 4. Объекты энергетического хозяйства</b>							
18	аналог 7800-12400/057-00-ссылка	Трансформаторная подстанция и наружные сети бкВ.	392	7 656	12 976		21 024
19	НЦС12-03-002-01	Охранное освещение периметра территории (700м).		568			568
	<b>Итого по Главе 4. "Объекты энергетического хозяйства"</b>		<b>392</b>	<b>8 224</b>	<b>12 976</b>		<b>21 592</b>
	<b>Итого по Главам 1-4</b>		<b>105 400</b>	<b>119 097</b>	<b>364 682</b>	<b>13 324</b>	<b>602 502</b>
<b>Глава 6. Наружные сети и сооружения водоснабжения, водоотведения, теплоснабжения и газоснабжения</b>							
20	НЦС14-13-1-2	Наружные сети водоснабжения подземные и по эстакаде (1500м+1500м).	14 655				14 655
	<b>Итого по Главам 1-6</b>		<b>120 055</b>	<b>119 097</b>	<b>364 682</b>	<b>13 324</b>	<b>617 157</b>

1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Глава 7. Благоустройство и озеленение территории</b>							
21	укр расчет	Автомобильные проезды и подъезды (800м <sup>2</sup> )	1 673				1 673
22	аналог 7800-0001-	Ограждение территории.	3 762				3 762
		<b>Итого по Главе 7. "Благоустройство и озеленение территории"</b>	<b>5 435</b>				<b>5 435</b>
		<b>Итого по Главам 1-7</b>	<b>125 489</b>	<b>119 097</b>	<b>364 682</b>	<b>13 324</b>	<b>622 592</b>
<b>Глава 8. Временные здания и сооружения</b>							
23	ГСН-81-05-01-2001 п.1.2	Временные здания и сооружения, предприятия цветной металлургической промышленности (кроме горнодобывающих) - 2,6%	3 263	3 097			6 359
		<b>Итого по Главам 1-8</b>	<b>128 752</b>	<b>122 193</b>	<b>364 682</b>	<b>13 324</b>	<b>628 951</b>
<b>Глава 9. Прочие работы и затраты</b>							
24	ГСН-81-05-02-2007 т.4 п.1.6	Производство работ в зимнее время - 3,3% (3*1,1)	4 249	4 032			8 281
		<b>Итого по Главам 1-9</b>	<b>133 001</b>	<b>126 225</b>	<b>364 682</b>	<b>13 324</b>	<b>637 232</b>
<b>Глава 12. Проектные и изыскательские работы</b>							
25	Прилож. к ТЗ	Работы по разработке Программы мониторинга подземных вод в контуре объединенного шахтного поля и созданию наблюдательной сети.				3 000	3 000
26	Прилож. к ТЗ	Оценка запасов.				800	800
27	Прилож. к ТЗ	Лицензия на геологические изыскания.				1 000	1 000
28	Прилож. к ТЗ	Лицензия на добычу.				100	100
29	Прилож. к ТЗ	Проект организации ЗСО централизованного водозабора с учетом сложности гидрогеологических и санитарно-экологических условий, большого количества землепользователей и пр.				1 000	1 000
30	Прилож. к ТЗ	Мероприятия по обеспечению санитарных требований в ЗСО (вынос АЗС)				10 000	10 000
31	Прилож. к ТЗ	Анализ РПН для получения санитарно-эпидемиологического заключения.				1 500	1 500
32	Прилож. к ТЗ	Выполнение проекта водопроводных сооружений, геологических изысканий.				25 000	25 000
33	укр расчет	Проектно-изыскательские работы.				63 723	63 723
34	по аналогу	Экспертиза ПД				1 500	1 500
		<b>Итого по Главе 12. "Проектные и изыскательские работы"</b>				<b>107 623</b>	<b>107 623</b>
		<b>Итого по Главам 1-12</b>	<b>133 001</b>	<b>126 225</b>	<b>364 682</b>	<b>120 947</b>	<b>744 855</b>
<b>Непредвиденные затраты</b>							
35	МДС 81-35.2004	Непредвиденные затраты - 10%	13 300	12 623	36 468	12 095	74 486

1	2	3	4	5	6	7	8
	<b>Итого с учетом "Непредвиденные затраты"</b>						
			<b>146 301</b>	<b>138 848</b>	<b>401 150</b>	<b>133 042</b>	<b>819 341</b>
	<b>Налоги и обязательные платежи</b>						
36	МДС 81-35.2004	НДС - 18%					
	п.4.100		26 334	24 993	72 207	23 948	147 481
		<b>Всего по сводному расчету</b>	<b>172 635</b>	<b>163 841</b>	<b>473 357</b>	<b>156 990</b>	<b>966 822</b>

Начальник УПР \_\_\_\_\_ Проскуряков А.Г.

ГИП УПР \_\_\_\_\_ Прихода А.А.

Инженер-сметчик УПР \_\_\_\_\_ Святкина Л.И.

УТВЕРЖДАЮ:  
 Главный инженер  
 АО «Уралэлектромедь»  
 А.А. Королёв



«31» декабря 2020г.

9100-4/344/А  
 31.12.2020 г.

**АКТ**  
**опытно-промышленных испытаний**  
**по очистке шахтной воды из скважины «Новоключевская»**  
**на сорбционной установке производительностью 1 м<sup>3</sup>/ч**

В течение 2017-2020 гг. в АО «Уралэлектромедь» проводились укрупненные испытания по очистке шахтных вод на экспериментальной установке производительностью 1 м<sup>3</sup>/ч, расположенной в цехе электролиза меди. Работа была условно поделена на два фильтроцикла, определяемых моментом достижения полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) загрузки Lewatit MonoPlus TP 207 в сорбционной колонне №1 по никелю: I фильтроцикл – с марта по декабрь 2017 г. с перерывами; II фильтроцикл – с июня по ноябрь 2019 г. с перерывами. Каждый фильтроцикл заканчивался проведением операции регенерации ионообменной смолы. В течение I фильтроцикла очистка проводилась только на одной ступени сорбционной очистки, а во время II – на двух.

**1. Очистка шахтной воды в динамическом режиме**

Качество очистки шахтной воды на опытной установке и динамику извлечения примесей контролировали с периодичностью 1 раз в неделю. В *таблицах 1 и 2* (Приложение) приведены показатели качества очистки шахтной воды в период укрупненных испытаний на опытной установке в течение I и II фильтроциклов, соответственно. По приведенным данным можно сделать вывод о возможности извлечения цветных металлов (никеля и меди) как до ПДК для воды хозяйственно-питьевого назначения (0,1 и 1 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно), так и до ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения (0,01 и 0,001 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно).

На *рисунке 1* изображена динамика извлечения ионов никеля и марганца из шахтной воды ионитом Lewatit MonoPlus 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.).

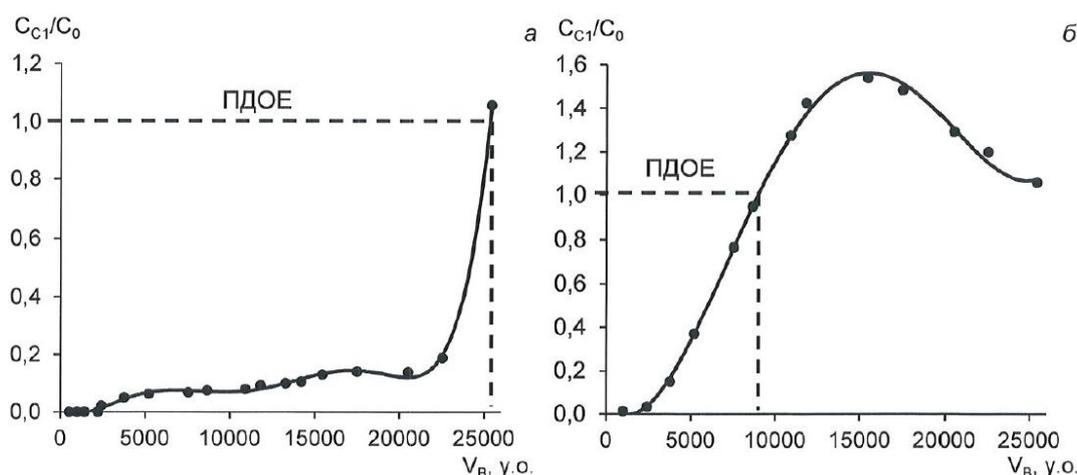


Рисунок 1 – Динамика извлечения ионов никеля (а) и марганца (б) из шахтной воды ионитом Lewatit MonoPlus TP 207 на I ступени сорбции в виде зависимости « $C_{C1}/C_0 - V_B$ »

Динамику сорбции ионов никеля можно выразить полиномом шестой степени (1). По данному полиному при условии, что  $C_{C1}/C_0 = 1$ , было вычислено значение объема пропущенной воды, соответствующего моменту достижения ионитом полной динамической обменной емкости (ПДОЕ): 25350 у.о. С учетом средней концентрации ионов никеля в исходной воде 1,23 мг/дм<sup>3</sup> (0,021 ммоль/дм<sup>3</sup>) расчетное значение ПДОЕ составило 532,9 ммоль/дм<sup>3</sup>. При этом проскок ионов был зафиксирован через 2300 у.о.

$$C_{C1}/C_0 = 3 \cdot 10^{-25} \cdot V_B^6 - 2 \cdot 10^{-20} \cdot V_B^5 + 6 \cdot 10^{-16} \cdot V_B^4 - 7 \cdot 10^{-12} \cdot V_B^3 + 3 \cdot 10^{-8} \cdot V_B^2 - 6 \cdot 10^{-5} \cdot V_B + 0,025 \quad (1)$$

Динамику сорбции ионов марганца можно выразить полиномом четвертой степени (2). 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.

$$C_{C1}/C_0 = 5 \cdot 10^{-17} \cdot V_B^4 - 3 \cdot 10^{-12} \cdot V_B^3 + 4 \cdot 10^{-8} \cdot V_B^2 - 10^{-4} \cdot V_B + 0,057 \quad (2)$$

Проскок ионов меди в воду после первой сорбционной колонны был зафиксирован через 4700 у.о. (во время II фильтроцикла). ПДОЕ смолы по ионам меди рассчитано не было, поскольку равенства их содержаний в исходной воде и фильтрате достигнуто не было.

Полная динамическая обменная емкость Lewatit MonoPlus TP 207 по ионам никеля оказалась меньше, чем статические обменные емкости (СОЕ) в одно- и двухкомпонентных модельных системах, определенные ранее (952,4 и 740,7 ммоль/дм<sup>3</sup>, соответственно). Подобные ситуации, когда ПДОЕ < СОЕ, 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 СОЕ в одно- и двухкомпонентных растворах (70,9 и 48,6 ммоль/дм<sup>3</sup>, соответственно). Вероятно, это связано с образованием гидроксида железа (III) на поверхности загрузки Lewatit MonoPlus TP 207 в процессе очистки шахтной воды, который при рН около 6,7 имеет нулевой дзета-потенциал, смещающийся в отрицательную область при повышении рН больше 7. Отрицательно заряженный гидроксид железа (III) склонен к адсорбции положительно заряженных ионов железа (II) и марганца (II). Вероятно, данное явление в конечном итоге влияет на показатель ПДОЕ, определяемый расчетным способом.

Важной особенностью, которую следует отметить и учесть при реализации технологии очистки шахтной воды с попутным извлечением никеля, является возможность установления длительности фильтроцикла загрузки Lewatit MonoPlus 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). Эксплуатация сорбционных фильтров первой ступени до ПДОЕ по ионам никеля позволит при регенерации получить элюат с более высоким содержанием металла.

## 2. Регенерация ионообменной смолы

Во время укрупненных испытаний по очистке шахтной воды на опытной установке после завершения каждого фильтроцикла в первой сорбционной колонне проводили регенерацию ионита Lewatit MonoPlus TP 207 раствором серной кислоты.

Перед проведением регенерации ионит взрыхляли путем подачи шахтной воды в колонну снизу вверх с расходом 1 м<sup>3</sup>/ч в течение примерно 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. После пропускания 5 у.о элюента приступали к отмывке ионообменной смолы шахтной водой в обычном рабочем режиме до получения идентичных показателей pH в исходной воде и фильтрате.

На *рисунке 2* изображены кривые десорбции ионов никеля, марганца, меди и железа, показывающие изменение их концентрации в элюате в зависимости от количества пропущенной через ионит серной кислоты.

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).

В *таблице 4* приведены характеристики процесса десорбции ионов никеля, марганца, меди и железа из гелевой фазы ионита Lewatit MonoPlus TP 207 при использовании 10 и 20% растворов серной кислоты, где  $S_{\max}$  – 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.);  $Q_d$  – (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>).

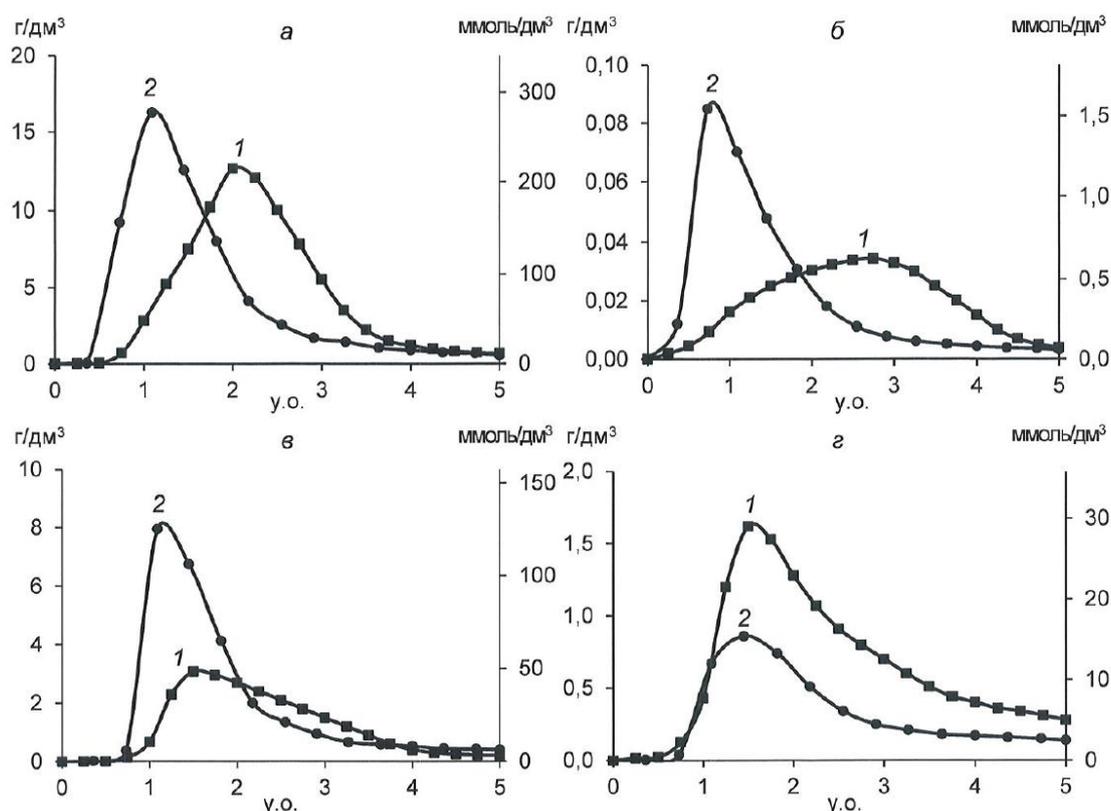


Рисунок 2 – Содержание ионов Ni<sup>2+</sup> (а), Mn<sup>2+</sup> (б), Cu<sup>2+</sup> (в) и Fe<sub>общ</sub> (з) в элюатах после регенерации загрузки Lewatit MonoPlus TP 207 на I ступени сорбции 10% раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> со скоростью 1 у.о./ч (1) и 20% раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4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

Таблица 4 – Характеристики процесса десорбции ионов Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Fe<sub>общ</sub> из ионита Lewatit MonoPlus TP 207 10 и 20% растворами серной кислоты

Ион	10% раствор 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		Q <sub>д</sub> , г/дм <sup>3</sup> (ммоль/дм <sup>3</sup> )	Максимальное извлечение		Q <sub>д</sub> , г/дм <sup>3</sup> (ммоль/дм <sup>3</sup> )
	C <sub>МАХ</sub> , г/дм <sup>3</sup> (ммоль/дм <sup>3</sup> )	V <sub>МАХ</sub> , у.о.		C <sub>МАХ</sub> , г/дм <sup>3</sup> (ммоль/дм <sup>3</sup> )	V <sub>МАХ</sub> , у.о.	
Ni	12,6 (214,6)	2,0	21,4 (364,6)	16,3 (277,6)	1,1	21,5 (367,0)
Mn	0,035 (0,6)	2,8	0,096 (1,7)	0,085 (1,5)	0,7	0,112 (2,0)
Cu	3,08 (48,5)	1,5	5,90 (92,9)	7,95 (125,1)	1,1	9,51 (149,7)
Fe	1,62 (29,0)	1,5	3,20 (57,3)	0,86 (15,4)	1,5	1,57 (28,1)
Σ	-	-	30,6 (516,5)	-	-	32,7 (546,9)

Наиболее «богатая» по ионам никеля порция элюата, содержащая 15,2 г/дм<sup>3</sup> металла, была получена через 1,1 у.о. пропущенного 20% раствора серной кислоты. Это на 20,6% больше и в 1,8 раза быстрее, чем при использовании 10% раствора.

На рисунке 3 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 таблицы 4.

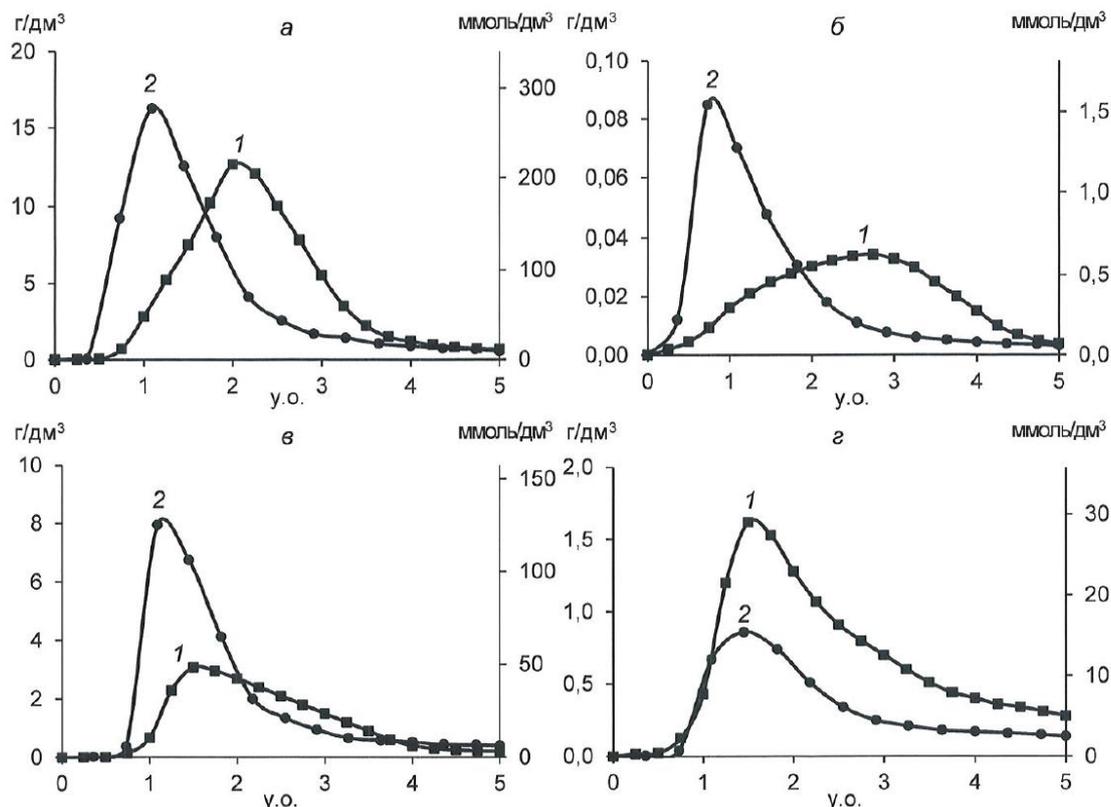


Рисунок 2 – Содержание ионов  $\text{Ni}^{2+}$  (а),  $\text{Mn}^{2+}$  (б),  $\text{Cu}^{2+}$  (в) и  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  (г) в элюатах после регенерации загрузки Lewatit MonoPlus TP 207 на I ступени сорбции 10% раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  со скоростью 1 у.о./л (1) и 20% раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  со скоростью 2 у.о./л (2)

Таблица 4 – Характеристики процесса десорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  из ионита Lewatit MonoPlus TP 207 10 и 20% растворами серной кислоты

Ион	10% раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 у.о./л)			20% раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$ (2 у.о./л)		
	Максимальное извлечение		$Q_d$ , г/дм <sup>3</sup> (ммоль/дм <sup>3</sup> )	Максимальное извлечение		$Q_d$ , г/дм <sup>3</sup> (ммоль/дм <sup>3</sup> )
	$C_{\text{МАХ}}$ , г/дм <sup>3</sup> (ммоль/дм <sup>3</sup> )	$V_{\text{МАХ}}$ , у.о.		$C_{\text{МАХ}}$ , г/дм <sup>3</sup> (ммоль/дм <sup>3</sup> )	$V_{\text{МАХ}}$ , у.о.	
Ni	12,6 (214,6)	2,0	21,4 (364,6)	16,3 (277,6)	1,1	21,5 (367,0)
Mn	0,035 (0,6)	2,8	0,096 (1,7)	0,085 (1,5)	0,7	0,112 (2,0)
Cu	3,08 (48,5)	1,5	5,90 (92,9)	7,95 (125,1)	1,1	9,51 (149,7)
Fe	1,62 (29,0)	1,5	3,20 (57,3)	0,86 (15,4)	1,5	1,57 (28,1)
$\Sigma$	-	-	30,6 (516,5)	-	-	32,7 (546,9)

Наиболее «богатая» по ионам никеля порция элюата, содержащая 15,2 г/дм<sup>3</sup> металла, была получена через 1,1 у.о. пропущенного 20% раствора серной кислоты. Это на 20,6% больше и в 1,8 раза быстрее, чем при использовании 10% раствора.

На рисунке 3 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  $Q_d$  из таблицы 4.

сопротивления фильтрующей загрузки и необходимости проведения более частых взрыхлений, поэтому при реализации технологии очистки шахтной воды необходимо предусмотреть предварительную стадию обезжелезивания и деманганации.

### Выводы

1. При укрупненных испытаниях сорбционной технологии с использованием ионообменной смолы Lewatit MonoPlus TP 207 удалось получить очищенную шахтную воду, удовлетворяющую требованиям, предъявляемым к воде хозяйственно-питьевого назначения по содержаниям цветных металлов.

2. Расчетное значение полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) смолы Lewatit MonoPlus TP 207 по ионам никеля 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 никеля ионами меди в процессе очистки.

3. Расчетное значение ПДОЕ смолы Lewatit MonoPlus TP 207 по ионам марганца 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 марганца ионами никеля и меди 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). Данное предположение следует уточнить посредством проведения микрорентгеноспектрального анализа образца ионообменной смолы из сорбционной колонны.

4. В процессе укрупненных испытаний по очистке шахтной воды было установлено, что фильтроцикл первой ступени сорбции может длиться вплоть до достижения ПДОЕ ионита Lewatit MonoPlus 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» по никелю элюаты.

5. При проведении регенерации ионообменной смолы Lewatit MonoPlus TP 207 установлено, что использование в качестве элюента 20% раствора серной кислоты, пропускаемой через ионит со скоростью 2 у.о./ч, позволяет быстрее провести данную операцию и получить более «богатые» по никелю элюаты, чем 10% раствор серной кислоты, пропускаемый со скоростью 1 у.о./ч. Растворы с наибольшим содержанием никеля (до 15,2 г/дм<sup>3</sup>) образуются после пропускания 0,6 у.о. кислоты вплоть до 2,1 у.о.

Начальник ТО ИПУ

Начальник ИЦ

СОГЛАСОВАНО:

Зам. главного инженера-  
Начальник ИПУ

Курдюмов В.Р., 4-66-59



К.Л. Тимофеев



Р.С. Воинков



А.Т. Крестьянинов

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1 – Показатели качества шахтной воды по стадиям очистки (1 фильтрроцикл сорбционной колонны №1)

Объем шахтной воды, у.о.	Стадия *	Содержание примесей, мг/дм <sup>3</sup>											Жобщ./миллы/дм <sup>3</sup>	pH
		Fe	Mn	Cu	Ni	Ca	Mg	Na	Se	Si				
	<b>ПДК<sub>хвост.плт</sub></b>	<b>0,300</b>	<b>0,100</b>	<b>1,000</b>	<b>0,100</b>	-	-	<b>200,0</b>	<b>0,010</b>	<b>10,0</b>	<b>7,0</b>	<b>6,0-9,0</b>		
	<b>ПДК<sub>рельхоз</sub></b>	<b>0,100</b>	<b>0,010</b>	<b>0,001</b>	<b>0,010</b>	<b>180,0</b>	<b>40,0</b>	<b>120,0</b>	<b>0,002</b>	<b>10,0</b>	-	<b>соотв. фону</b>		
1000	Исходная	0,110	0,640	0,210	1,150	-	-	29,1	0,037	12,0	11,3	6,8		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,008	0,010	0,015	-	-	335,7	0,039	10,8	2,1	7,1		
2430	Исходная	0,094	0,670	0,220	1,190	129,6	-	25,3	0,040	8,1	10,3	7,0		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,022	0,013	0,025	144,2	-	31,8	0,039	10,9	11,4	6,9		
3780	Исходная	0,140	0,870	0,290	1,210	132,4	42,7	35,4	0,098	8,8	10,1	7,2		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,130	0,040	0,130	135,0	42,6	38,7	0,097	9,2	10,2	7,1		
5215	Исходная	0,190	0,810	0,320	1,110	-	-	36,0	0,093	9,9	9,4	7,2		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,430	0,022	0,070	-	-	36,6	0,089	10,0	9,1	7,0		
7550	Исходная	0,290	0,850	0,360	1,100	119,0	-	37,5	0,084	8,7	9,4	7,0		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,700	0,034	0,079	127,0	-	38,5	0,086	9,7	9,8	6,9		
8670	Исходная	0,070	0,950	0,310	1,270	-	-	-	0,104	10,5	9,9	-		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,780	0,039	0,093	-	-	-	0,102	10,6	9,9	-		
10920	Исходная	1,680	0,870	0,560	1,510	-	-	-	0,081	10,4	-	-		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	1,110	0,029	0,120	-	-	-	0,069	10,3	-	-		
11830	Исходная	0,170	0,850	0,310	1,700	141,0	-	-	0,084	9,6	-	7,1		
	Сорбция 1 ст.	0,059	1,400	0,033	0,130	142,0	-	-	0,091	9,5	-	7,0		
13300	Исходная	0,720	0,910	0,370	1,400	-	-	-	0,120	10,6	10,5	-		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	1,200	0,034	0,210	-	-	-	0,120	10,5	10,6	-		
14220	Исходная	0,011	0,610	0,150	1,130	-	-	23,0	0,110	10,2	10,7	-		
	Сорбция 1 ст.	0,097	1,390	0,018	0,087	-	-	24,0	0,120	10,3	12,2	-		
15470	Исходная	0,110	0,650	0,210	1,220	134,5	51,0	-	0,120	10,2	10,9	7,3		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	1,000	0,020	0,160	136,5	52,0	-	0,120	10,1	11,1	7,3		
17520	Исходная	0,150	0,540	0,210	1,200	-	-	-	0,120	10,1	9,8	-		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,910	0,018	0,140	-	-	-	0,070	10,3	10,0	-		
20520	Исходная	0,080	0,750	0,300	1,330	-	-	-	0,116	10,8	10,1	-		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,970	0,018	0,190	-	-	-	0,114	10,9	10,4	-		
25440	Исходная	0,420	0,910	0,370	1,230	126,0	41,0	29,9	0,134	11,1	9,7	-		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,980	0,013	1,300	135,0	44,0	44,3	0,139	12,1	10,4	-		

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 2 – Показатели качества шахтной воды по стадиям очистки (II фильтроцикл сорбционной колонны №1)

Объем шахтной воды, у.о.	Стадия *	Содержание примесей, мг/дм <sup>3</sup>											Жобщ./ммоль/дм <sup>3</sup>	pH
		Fe	Mn	Cu	Ni	Ca	Mg	Na	Se	Si				
	<b>ПДК<sub>хоз-лит</sub></b>	<b>0,300</b>	<b>0,100</b>	<b>1,000</b>	<b>0,100</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>200,0</b>	<b>0,010</b>	<b>10,0</b>	<b>7,0</b>	<b>6,0-9,0</b>		
	<b>ПДК<sub>рыб-хоз</sub></b>	<b>0,100</b>	<b>0,010</b>	<b>0,001</b>	<b>0,010</b>	<b>180,0</b>	<b>40,0</b>	<b>120,0</b>	<b>0,002</b>	<b>10,0</b>	<b>-</b>	<b>соотв. фону</b>		
90	Исходная	<0,050	0,500	0,470	1,430	142,0	52,6	17,4	0,054	9,7	11,4	7,2		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,058	<0,005	<0,005	144,1	52,6	17,0	0,055	9,5	11,5	7,1		
230	Сорбция 2 ст.	<0,050	0,006	<0,005	<0,005	140,0	52,1	17,1	0,057	9,6	11,3	7,0		
	Исходная	1,140	0,509	0,637	1,494	137,8	49,3	15,8	0,255	8,9	10,9	7,1		
760	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,240	<0,005	<0,005	136,2	48,1	15,7	0,249	9,0	10,8	7,0		
	Сорбция 2 ст.	<0,050	0,034	<0,005	<0,005	139,9	49,1	16,3	0,205	9,2	11,0	7,0		
1180	Исходная	0,450	0,720	-	1,910	62,7	52,1	26,1	0,094	10,2	7,4	7,2		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,800	-	<0,005	62,7	53,0	26,5	0,087	10,3	7,5	7,3		
1670	Сорбция 2 ст.	<0,050	0,210	-	<0,005	63,1	51,8	25,7	0,133	10,1	7,4	7,0		
	Исходная	67,400	0,900	19,300	2,150	52,1	44,2	27,0	0,100	16,0	6,2	-		
2460	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,770	<0,005	<0,005	61,5	48,7	28,4	0,190	10,1	7,1	-		
	Сорбция 2 ст.	<0,050	0,040	<0,005	<0,005	60,8	48,5	27,2	0,190	9,9	7,0	-		
3650	Исходная	0,820	0,730	0,730	1,670	103,0	45,0	26,2	0,220	8,9	8,8	7,0		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,850	<0,005	<0,005	102,0	45,0	25,6	0,220	8,8	8,8	7,0		
5020	Сорбция 2 ст.	<0,050	0,035	<0,005	<0,005	103,0	45,0	25,9	0,210	8,9	8,8	7,0		
	Исходная	0,296	0,750	0,527	1,530	100,5	43,1	28,8	0,247	8,9	8,6	-		
7850	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,940	<0,005	<0,005	100,7	43,2	28,4	0,260	8,7	5,6	-		
	Сорбция 2 ст.	<0,050	0,017	<0,005	<0,005	100,4	41,9	28,6	0,256	8,8	8,5	-		
9250	Исходная	0,393	0,680	1,560	1,440	98,0	43,4	27,1	0,170	9,7	8,5	-		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,950	<0,005	0,170	102,0	44,1	27,6	0,230	9,5	8,7	-		
10850	Сорбция 2 ст.	<0,050	0,079	<0,005	<0,005	103,0	44,5	28,1	0,220	9,4	8,8	-		
	Исходная	1,750	0,870	0,830	1,630	144,0	50,0	26,5	0,153	10,5	11,3	7,0		
6400	Сорбция 1 ст.	<0,050	1,100	0,009	0,550	141,0	48,0	25,8	0,160	10,4	11,0	7,0		
	Сорбция 2 ст.	<0,050	0,300	<0,005	<0,005	142,0	48,0	26,2	0,156	10,4	11,0	7,1		
9250	Исходная	0,760	0,890	0,810	1,630	139,0	48,0	30,6	0,170	10,6	10,9	7,9		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	1,100	0,049	0,840	140,0	48,0	26,9	0,170	10,7	10,9	7,9		
7850	Сорбция 2 ст.	<0,050	0,450	0,010	0,045	141,0	48,0	26,3	0,166	10,5	11,0	7,8		
	Исходная	1,060	0,790	1,240	1,540	119,7	46,5	27,4	0,164	10,6	9,8	-		
9250	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,980	0,072	1,050	119,0	45,3	27,2	0,168	10,3	9,7	-		
	Сорбция 2 ст.	<0,050	0,610	0,013	0,048	120,0	46,3	27,3	0,154	10,4	9,8	-		
10850	Исходная	3,170	0,950	1,700	1,620	122,0	44,0	27,0	0,190	10,3	9,7	-		
	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,840	<0,005	1,400	122,0	45,0	27,0	0,190	10,1	9,8	-		
9250	Сорбция 2 ст.	<0,050	0,750	<0,005	0,049	121,0	45,0	27,0	0,190	10,0	9,7	-		
	Исходная	0,502	0,477	0,287	1,790	122,7	45,9	27,5	0,053	10,0	9,9	-		
10850	Сорбция 1 ст.	<0,050	0,420	0,006	0,830	120,4	46,5	26,7	0,051	10,0	9,8	-		
	Сорбция 2 ст.	<0,050	0,810	<0,005	0,069	120,4	46,3	26,6	0,051	9,9	9,8	-		