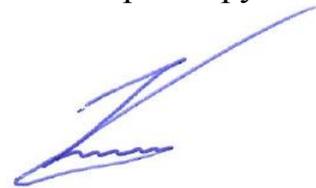


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина»

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Екатеринбург – 2021

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

Научный консультант:

доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Мальцев Геннадий Иванович

Официальные оппоненты:

Ямщиков Леонид Федорович
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, профессор
кафедры редких металлов и наноматериалов;

Орехова Наталья Николаевна
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»,
г. Магнитогорск, профессор кафедры геологии,
маркшейдерского дела и обогащения;

Сабирзянов Наиль Аделевич,
доктор технических наук, старший научный
сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого
тела Уральского отделения Российской академии
наук, г. Екатеринбург, заведующий
лабораторией химии гетерогенных процессов

Защита состоится «17» сентября 2021 г. в 15:00 час на заседании диссертационного совета УрФУ 05.08.19 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета УрФУ).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=2415>.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Шопперт Андрей Андреевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 пирометаллургических 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 ($In = 12\text{--}200 \text{ мг/дм}^3$) 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, свинец, 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., Панышин 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: In^{3+} (Lewatit TP260 > Purolite S955 > Lewatit TP272); Fe^{3+} , Zn^{2+} (Purolite S955 > Lewatit TP260 > Lewatit TP272); Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} («Экозоль» > ММ- Na^+ > ММ- Ca^{2+}); Zn^{2+} (Lewatit TP207- Na^+) > (Purolite S930 Plus; Purolite S984; TP207- 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 Ni^{2+} и Mn^{2+} выявлена ступенчатая адсорбция на Lewatit TP207, подобная модели Дубинина-Радушкевича, что обусловлено наличием в смоле функциональных центров различной природы и адсорбционной активности;

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

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

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

– положительные значения изменения энтропии ΔS , 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: In^{3+} , Fe^{3+} , 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 In^{3+} , Fe^{3+} – «Метозоль» при образовании 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 флокулянт («Праестол-2500») на инертном носителе (кварцевый песок) при массном соотношении 1:0,004:75 и фиксированной порозности слоя ($\varepsilon = 0,4$) 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 продукции.

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 ($\sim n 100$) 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 гидрометаллургических 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 22 приложений; объем – 382 страницы, рисунков – 94, таблиц – 168.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **первой главе** представлен краткий анализ существующих физико-химических процессов и способов по селективному выделению, переработке и утилизации металлов–примесей из технологических растворов, подотвальных и сточных вод предприятий, с целью достижения ПДК для водоемов и рекуперацию полученных концентратов цветных и редких металлов. Дана развернутая информация по действующим сорбционным технологиям переработки жидких систем поликомпонентного состава.

Во **второй главе** приведены сведения о материалах и реагентах, являющихся объектами исследования; дано описание методологической и инструментальной баз для выполнения необходимых расчетных и экспериментальных работ.

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

– карьерным, шахтным и дренажным водам, мг/дм³: 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/дм³: 0,012–0,17 In; 80–85 Zn; 8–9 Fe; 220–240 SO₄²⁻;

– технологическим растворам производства Ni-купороса состава, г/дм³: 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/дм³: 0,0006–0,15Cu; 1,0–40,0Zn; 300–500 Ca; 50–150 Mg; pH 6,5–8,5;

– *шахтные воды медного рудника*, мг/дм³: 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/дм³; pH 6–7;

– *дренажные воды металлургического производства*, мг/дм³: 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/дм³: 0,012–0,15 In³⁺; 62–67 Zn²⁺; 5,5–6,5 Fe²⁺; 18–20 H₂SO₄.

При исследовании равновесных и кинетических закономерностей и сопоставлении полученных результатов были использованы эквимольные растворы.

Для обработки растворов использовали следующие органические и минеральные сорбенты основных классов, выбор которых был обоснован исходя из требуемых задач исследований извлечения цветных и редких металлов из промышленных растворов вплоть до остаточных концентраций менее 0,001 мг/дм³ на основании литературного обзора и предварительных испытаний (Таблица 1).

Таблица 1 - Основные характеристики используемых сорбентов

Тип, наименование, форма	Характеристики	Функциональные группы (состав)
Иминодиуксусная Lewatit TP207 (Na ⁺)	Гранулы сферические 0,79±0,05 мм; рабочий интервал pH 0–14; ПОЕ = 2,2 экв/дм ³	H ₂ N–R–(COOH) ₂ ; –N≡(CH ₂ CO) ₂ ; –N≡(OOH) ₂ .
Аминофосфоновая Purolite S940 (Na ⁺)	Гранулы сферические 0,4–0,85 мм; емкость по кальцию 20 г/дм ³	–NH–PO(OH) ₂ ; –NH ₂ –POO
Аминометилфосфоновая Lewatit TP-260 (Na ⁺)	Гранулы сферические 0,63±0,05 мм; рабочий интервал pH 1–12; ПОЕ = 2,4 экв/дм ³ (H ⁺)	CH ₆ NO ₃ P); H ₂ NPO(OH) ₂
Бис-(2,4,4) триметилпентилфосфиновая Lewatit TP272 (Na ⁺)	ТВЭКС, гранулы сферические 0,3-1,6 мм; pH 0–14; ПОЕ = 0,8 экв/дм ³ (PЗЭ)	(C ₁₆ H ₃₅ O ₂ P) HOOP(CH ₃) ₁₂
Дифосфоно-сульфоно-карбоксильная Purolite S955 (Na ⁺)	Гранулы сферические 0,3-0,85 мм; рабочий интервал pH 0–14; ПОЕ = 4–6 экв/дм ³ (In,Sc)	(–PO ₃ H ₂) ₂ (–SO ₃ H) (–COOH)
Минеральный сорбент 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 ₂ O ₃ ; 48–50 SiO ₂ ; 7 MgO; 0,5–1 Fe ₂ O ₃ ; 0,8 CaO; 0,7 TiO ₂ ; 0,4–0,6 Na ₂ O
Природный и модифицированный монтмориллонит (Ca ²⁺ , Na ⁺)	(Na,Ca) _{0.3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ •nH ₂ O Дисперсные частицы ≤ 100 нм, удельная поверхность 400-600 м ² /г Пакет трёхслойный (2:1): два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращённые вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают	Состав, %: 16–17 Al ₂ O ₃ ; 52–55 SiO ₂ ; 1–2 MgO; 0,5–1 Fe ₂ O ₃ ; 1,8 CaO
«Экозоль»	слой алюмогидроксильных октаэдров.	Al ³⁺ →Si ⁴⁺) ⁻ , (Mg ²⁺ →Al ³⁺) ⁻ , Ca ²⁺ , Na ⁺ , –OH, –COOH
«Метозоль»	В слоях присутствуют изоморфные замены, которые компенсируются катионами (кальция, натрия и других металлов), внедряющимися в галереи между пакетами толщиной ≤ 10 нм	–OH, –POOH

В третьей главе дана информация о выделении элементов (Ni, Mn, Zn, Fe, Ca, Mg, Cu, In) из моно- и поликомпонентных растворов органическими сорбентами (Lewatit TP207, TP260, TP272; Purolite S955, S940) в статическом и динамическом режимах.

Зависимости извлечения элементов (Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺) из монорастворов от равновесной концентрации сорбтивов описываются типичными изотермами сорбции, на которых можно выделить области применимости уравнений Генри, Фрейндлиха и Ленгмюра при взаимодействии «сорбент–сорбат», постадийной модели Дубинина-Радужкевича, когда рост статической обменной емкости (СОЕ) в областях высоких равновесных концентраций (C_{рав}) происходит за счет физической адсорбции по типу «сорбат–сорбат». В последующем основное внимание было уделено рассмотрению классических моделей сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха.

По мере заполнения смолы сорбатами (C_{рав}, ммоль/дм³: Ni²⁺ ≤ 1,65; Mn²⁺ ≤ 2,0 коэффициент распределения (K_{рас}) снижается (521,8–338,9 Ni²⁺; 66,7–32,8 Mn²⁺); при

реализации постадийной адсорбции ($C_{рав}$, ммоль/дм³: 1,65–2,56 Ni²⁺; 2,0–3,19 Mn²⁺) значения $K_{рас}$ возрастают: ~600 Ni²⁺; ~518 Mn²⁺ (Таблица 2).

Таблица 2 - Извлечение Ni²⁺/Mn²⁺ на Lewatit TP207 при различных Ж:Т

Ж:Т	$C_{рав}$, ммоль/дм ³	β , %	$Q_{рав}$ (COE), ммоль/дм ³	$K_{рас} = Q_{рав}/C_{рав}$
Исх. раствор	2,90/3,46	0	–	–
5000	2,56/3,19	11,76/7,89	1534,5/1206,0	600,6/378,1
2000	2,39/3,09	17,65/10,53	919,8/655,2	385,7/211,8
1000	2,04/3,00	29,41/13,16	766,8/409,5	375,2/136,4
500	1,65/2,91	42,90/15,79	559,8/245,7	338,9/84,4
200	0,89/2,55	69,40/26,32	361,8/163,8	408,4/64,3
100	0,43/2,37	85,29/31,58	222,3/98,3	521,8/41,5
50	0,23/2,00	92,10/42,11	120,0/65,5	521,8/32,7

При графическом решении изотерм сорбции Ni²⁺/Mn²⁺ из растворов в координатах «1/COE–1/C_{рав}» и «lgCOE–lgC_{рав}» определены: константа Ленгмюра (Q_s); показатель «сродства» ионита к сорбтиву (K_{ads}); константа распределения ($K_{рас}$); постоянные K_s и n (Таблица 3); а сами изотермы удовлетворительно описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха, ввиду высоких значений коэффициента детерминации ($R^2 > 0,99$).

Таблица 3 - Показатели сорбции элементов Ni²⁺/Mn²⁺ на Lewatit TP207

Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
Q_s , ммоль/дм ³	K_{ads} , дм ³ /ммоль	R^2	K_s	n	R^2
1074/476,2	0,61/0,15	0,99/0,99	396,0/4,99	0,68/3,64	0,99/0,97

Величина степени извлечения сорбтивов (β , %) на Lewatit TP207 обратно пропорциональна остаточной равновесной концентрации элементов и описывается линейными уравнениями:

$$\beta_{Ni} = -34,527C_{рав} + 99,996; \beta_{Mn} = -28,923C_{рав} + 100,01.$$

Степень извлечения марганца из раствора ($C_{исх} = 4,2$ ммоль/дм³) и значения COE для Lewatit TP207 возрастают в интервалах 25–66 % и 164–430 ммоль/дм³, соответственно при изменении pH > 7, в связи с появлением мало гидратированных однозарядных отрицательных гидроксо-ионов Mn(OH)₃⁻, по сравнению с сорбцией гидратированных двухзарядных катионов [Mn(H₂O)_x]²⁺ (Рисунок 1). Резкое увеличение степени извлечения при pH > 9,5–10 обусловлено также осаждением гидроксида марганца (II) в структуре сорбента.

Оптимальное значение pH 7,9–8,6 при извлечении Zn ($\varepsilon \geq 88$ %) обеспечивает минимальную концентрацию элемента в растворе, вследствие совмещения гидролитического осаждения и ионного обмена. При значениях pH = 10,5–11,2 сорбируются отрицательные гидроксокомплексы цинка, не взаимодействующие с группами COO⁻ ионита, а степень извлечения снижается ($\varepsilon = 79$ –42 %). Полученные зависимости для Zn соответствуют данным для Mn в сильнощелочной области. Дополнительной операцией являлась предварительная фильтрация растворов на сорбцию, что позволило исключить эффект соосаждения гидроксидов цинка на поверхности и в порах ионита.

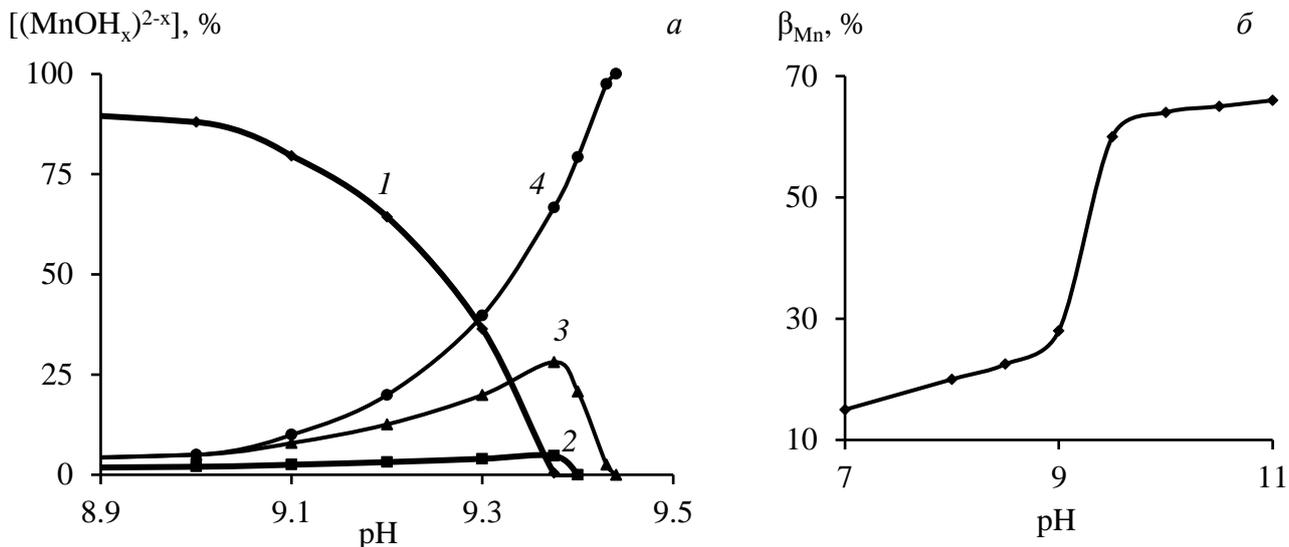


Рисунок 1 - Зависимости содержания ионных форм марганца: Mn^{2+} (1); $MnOH^+$ (2); $Mn(OH)_2$ (3); $Mn(OH)_3^-$ (4) (а) и степени их извлечения (б) от величины рН

При сорбции катионов Zn^{2+} ($C_{исх} = 0,75$ г/дм³; Ж:Т = 50) из кислых растворов 4–500г/дм³ H_2SO_4 на сорбентах с фосфорорганическими группами наблюдается резкое снижение извлечения 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 (Рисунок 2).

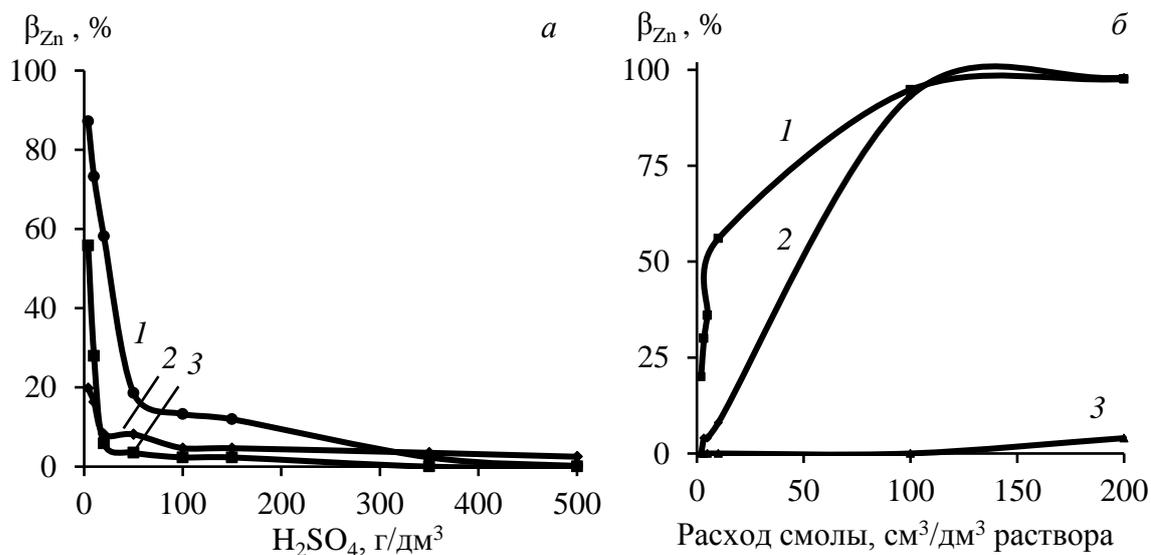


Рисунок 2 - Зависимость степени извлечения Zn^{2+} на Purolite S955 (1); Lewatit TP260 (2) и TP272 (3) от кислотности растворов (а) и удельного расхода смол (б)

При увеличении продолжительности сорбции в статике в интервале $\tau = 120$ –21600 с и температуры раствора $T = 298/328$ K) возрастают степень извлечения (β , %) сорбтивов: (12–65)/(35–77) Ni^{2+} ; (5–20)/(5–35) Mn^{2+} , и коэффициент распределения ($K_{рас}$): (24–330)/(98–585) Ni^{2+} ; (9–45)/(9–97) Mn^{2+} .

Зависимость COE Lewatit TP207 по Ni^{2+} и Mn^{2+} от продолжительности сорбции при температурах (K) 298/328 (Рисунок 3) описывается уравнениями:

$$COE_{Ni} = (56,55 \ln(\tau) - 192,87) / (64,37 \ln(\tau) - 101,45); R^2_{Ni} = 0,94;$$

$$COE_{Mn} = (28,59 \ln(\tau) - 113,55) / (56,3 \ln(\tau) - 238,36); R^2_{Mn} = 0,97.$$

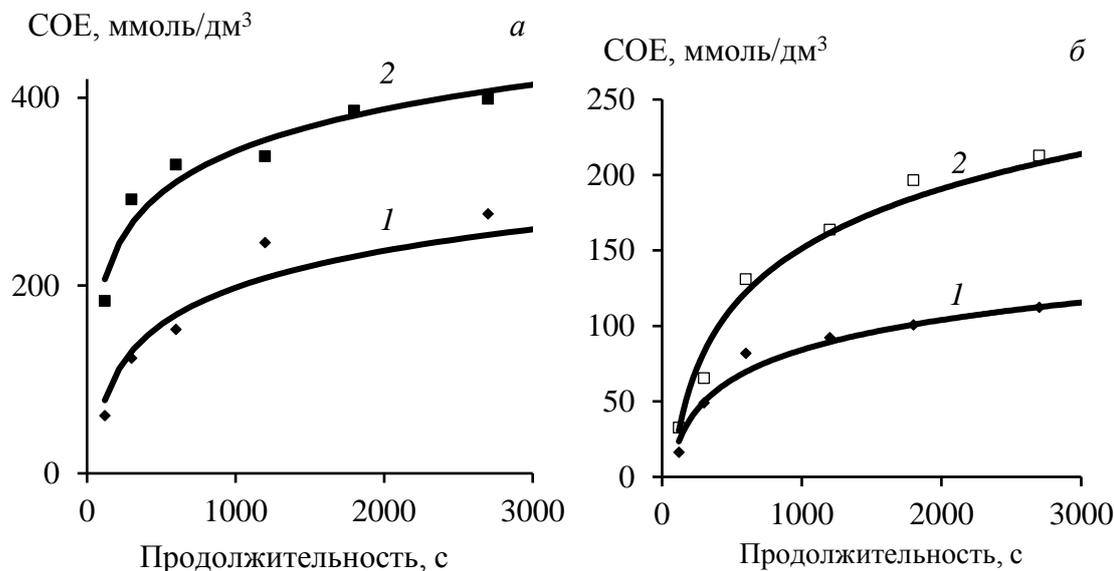


Рисунок 3 - Зависимости «COE – τ » при сорбции Ni²⁺ (а), Mn²⁺ (б) на Lewatit TP207 при температуре, K: 298 (1); 328 (2)

Для лимитирующей стадии кинетики сорбции установлено, что при малой степени заполнения синтезированных смол сорбатом (F) преобладает внешнедиффузионный механизм (Рисунок 4 а); при увеличении F – усиливается внутридиффузионный фактор (Рисунок 4 б); в целом, процесс протекает в смешаннодиффузионном режиме, а именно: контролируется диффузией в пленке раствора и в зерне сорбента.

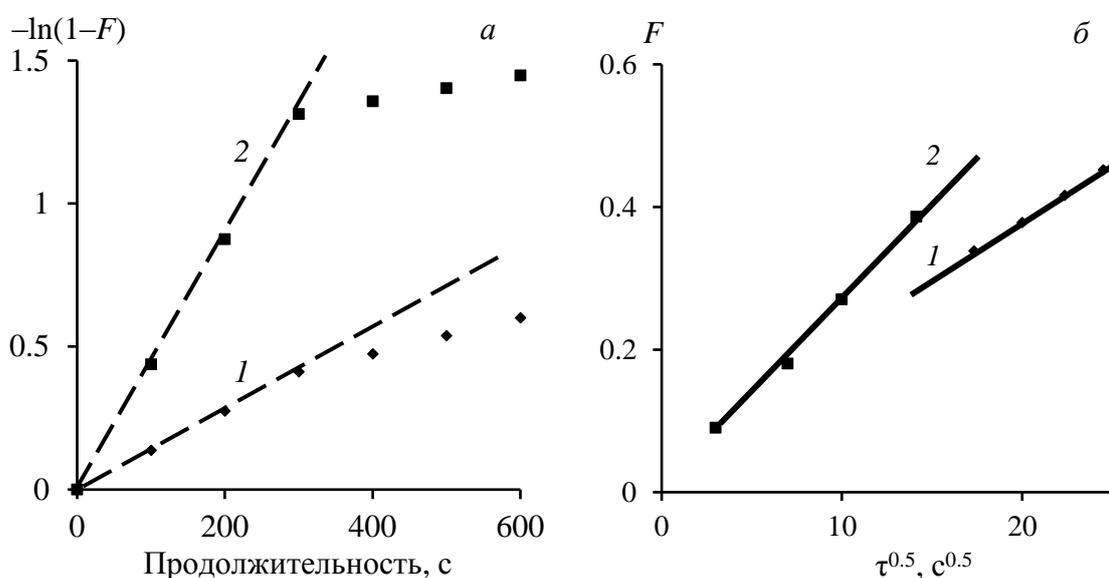


Рисунок 4 - Зависимости « $-\ln(1-F) - \tau$ » (а), « $F - \tau^{0.5}$ » (б) при сорбции Ni²⁺ на Lewatit TP207 при температуре, K: 305 (1); 328 (2)

Константы скорости внешней диффузии (γ) превосходят константы скорости внутренней диффузии (B) в 6–8 раз; значения коэффициента гелевой диффузии (D) и коэффициента скорости внутренней диффузии (k), наряду с константами γ и B , увеличиваются с ростом температуры ($T = 298\text{--}328\text{ K}$) в 1,5–2,5 раза (Таблица 4).

Таблица 4 - Коэффициенты и константы скорости диффузии Ni²⁺/Mn²⁺ на Lewatit TP207

T, K	$D_e, \text{м}^2/\text{с}$	$\gamma, \text{с}^{-1}$	$B, \text{с}^{-1}$	$k_e, \text{ммоль}/\text{дм}^3 \cdot \text{с}^{0,5}$
305/298	$2,09 \cdot 10^{-12}/1,19 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-3}/1,05 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \cdot 10^{-3}/0,19 \cdot 10^{-3}$	1,92/0,52
328/328	$5,12 \cdot 10^{-12}/2,23 \cdot 10^{-12}$	$4,4 \cdot 10^{-3}/2,12 \cdot 10^{-3}$	$0,56 \cdot 10^{-3}/0,35 \cdot 10^{-3}$	2,55/0,80

Для выявления вклада химического взаимодействия исследованных сорбатов с ионогенными группами синтезированных смол рассчитали кинетические зависимости по моделям псевдопервого (взаимодействие «сорбент–сорбат») и псевдовторого порядка (взаимодействие «сорбат–сорбат») (Таблица 5).

Таблица 5 - Параметры кинетических моделей сорбции Ni²⁺/Mn²⁺ на Lewatit TP207

T, K	$a_\infty, \text{ммоль}/\text{дм}^3$	Псевдопервый порядок		Псевдовторой порядок	
		$k_1, \text{с}^{-1}$	R_1^2	$k_2, \text{с}^{-1}$	R_2^2
305/298	361,8/163,8	$1,4 \cdot 10^{-3}/0,54 \cdot 10^{-3}$	0,984/0,996	$5,08 \cdot 10^{-6}/5,65 \cdot 10^{-6}$	0,983/0,985
328/323	398,7/229,3	$4,5 \cdot 10^{-3}/1,08 \cdot 10^{-3}$	0,990/0,986	$15,72 \cdot 10^{-6}/14,54 \cdot 10^{-6}$	0,980/0,857

Кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдовторого порядка достаточно удовлетворительно описывают экспериментальные данные ($R_i^2 > 0,98$), а разница между коэффициентами детерминации для зависимостей « $\ln(a_\infty - a_t) - \tau$ » и « $\tau/a_t - \tau$ » невелика.

При этом величины кажущейся энергии активации для Lewatit TP207, кДж/моль: 40–42 Ni²⁺; 22–30 Mn²⁺, подтверждают все же лимитирующую стадию диффузионных процессов на скорость сорбции элементов ($E_a^* < 50$) (Таблица 6).

Таблица 6 - Энергия активации кинетических моделей сорбции Ni²⁺/Mn²⁺ на Lewatit TP207

Псевдопервый порядок			Псевдовторой порядок		
$k_{0(1)}, \text{с}^{-1}$	$R_{(1)}^2$	$E_a^*, \text{кДж}/\text{моль}$	$k_{0(2)}, \text{с}^{-1}$	$R_{(2)}^2$	$E_a^*, \text{кДж}/\text{моль}$
$2,4 \cdot 10^4/4,19$	0,99/0,99	42,20/22,18	50,35/1,14	0,985/0,985	40,83/30,24

Рассчитаны термодинамические характеристики процесса активации по теории активированного комплекса (ТАК) или переходного состояния, через которое проходят реагирующие частицы, превращаясь в продукты реакции с помощью уравнений Аррениуса и Вант-Гоффа: $\ln(k^\#/T) = \ln k_0^\# - (E_a / R)T^{-1}$ (Таблица 7). Изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G^\# = -(18-21)$ кДж/моль не зависит от констант скорости сорбции для моделей псевдопервого и псевдовторого порядка (таблица 6).

Таблица 7 - Термодинамические функции активации при сорбции Ni²⁺/Mn²⁺ на Lewatit TP207

Уравнение $y^\# = f(T^{-1})$	R^2	$\Delta H^\#_{(305)}, \text{кДж}/\text{М}$	$\Delta S^\#, \text{Дж}/\text{М} \cdot \text{К}$	$-\Delta G^\#_{(305)}, \text{кДж}/\text{М}$
$y^\#_{\text{Ni}} = -4756,43 \cdot T^{-1} + 22,825$	0,995	37,04	189,77	20,84
$y^\#_{\text{Mn}} = -2362,8 \cdot T^{-1} + 14,225$	0,995	17,17	118,3	18,08

Положительные значения изменения энтальпии активации $\Delta H^\# = 17-37$ кДж/моль соответствуют эндотермическому характеру сорбции ионов элементов. Положительные величины изменения энтропии активации $\Delta S^\# = 118-190$ Дж/моль·К вероятно характеризуют разрушение упорядоченной структуры гидратных оболочек у сорбатов.

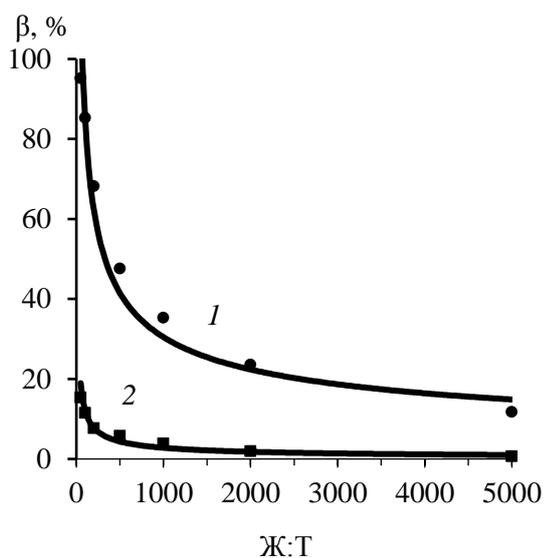


Рисунок 5 - Зависимости степени извлечения Ni^{2+} (1), Mn^{2+} (2) на Lewatit TP207 от отношения Ж:Т в Ni-Mn

В эквимолярном Ni-Mn растворе присутствие никеля подавляет сорбцию марганца на Lewatit TP207 при Ж:Т = 50 извлечение Ni^{2+} в 6,3 раза выше, чем Mn^{2+} , а при Ж:Т = 5000 извлечения марганца не происходит, из-за более низких значений энергии гидратации Ni^{2+} ($\Delta G_{\Gamma(\text{Ni})} = -2074$ кДж/моль), по сравнению с Mn^{2+} ($\Delta G_{\Gamma(\text{Mn})} = 337$ кДж/моль), т.о., емкость по Ni^{2+} в 27 раз больше, чем емкость по Mn^{2+} (Рисунок 5).

Итоговая емкость смолы Lewatit TP207 при сорбции элементов из эквимолярного (0,5 мг-экв/дм³) Zn-Ca-Mg раствора достигает $Q_s = 0,85$ мг-экв/дм³ (Рисунок 6а). Понижение значений коэффициента K_{ads} в уравнении Ленгмюра для Zn-Ca-Mg раствора, в сравнении с монокомпонентными растворами,

объясняется конкурентной сорбцией элементов из трехкомпонентного раствора (Таблица 8).

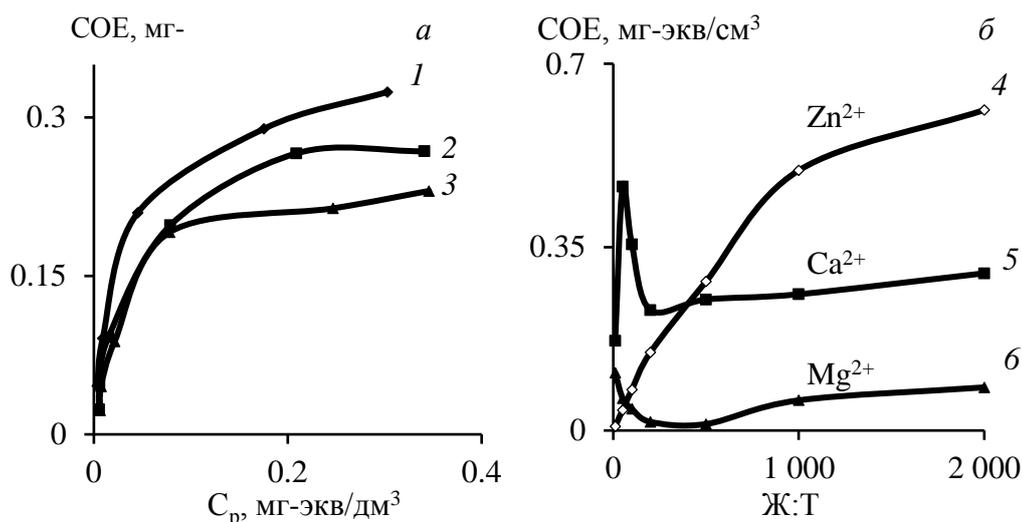


Рисунок 6 - Изотермы сорбции из 0,5 мг-экв/дм³ Zn-Ca-Mg раствора для Zn^{2+} (1), Ca^{2+} (2), Mg^{2+} (3) (а) и с исходной концентрацией, мг-экв/дм³: 0,5 (4); 17,3 (5); 11,1 (6) (б)

Таблица 8 - Параметры сорбции элементов из 0,5 мг-экв/дм³ Zn-Ca-Mg раствора

Элемент	Q_s , мг-экв/см ³	K_{ads} полираствор/монораствор	R^2
Zn	0,32	46,03/211,25	0,99
Ca	0,29	32,61/146,15	0,99
Mg	0,24	30,28/86,74	0,99

При увеличении содержания ионов кальция до 17,3 и магния до 11,1 мг-экв/дм³ при малом соотношении Ж:Т ≤ 100 преимущественно сорбируются катионы жесткости (рисунок 6б), которые вытесняются из фазы смолы ионами цинка при Ж:Т = 500–2000, вследствие большего сродства к Lewatit TP207.

Сорбция Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} на Lewatit TP207 удовлетворительно описана моделями псевдопервого ($R_1^2 = 0,85-0,99$) и псевдовторого порядка ($R_2^2 > 0,99$)

(Таблица 9); при этом невысокие значения энергия активации (E^*_a , кДж/моль): 13 Zn; 7 Ca; 1,5Mg, также указывают на значительный вклад диффузионных ограничений, что позволяет сделать вывод о смешанном механизме извлечения элементов.

Таблица 9 - 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	$K_2, cm^3/(mg-экв \cdot мин)$	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	

Изменение ионной формы Lewatit TP207 в ряду $Na^+ - Ca^{2+} - H^+$ приводит к уменьшению равновесной ёмкости ($Q_{рав}$) ионита 0,69–0,43 мг–экв/см³ и константы скорости $(0,18 - 0,12) \cdot 10^{-3} c^{-1}$, вследствие конкуренции H^+ и Ca^{2+} (Таблица 10).

Таблица 10 - Показатели сорбции элементов из разбавленных растворов

Элемент	Форма ионита	$r_{зерна} \cdot 10^2, см$	$B \cdot 10^3, c^{-1}$	$\tau_{0,5}, мин$	$D \cdot 10^7, cm^2/c$	COE, мг-экв/см ³
Zn ²⁺	Na ⁺	7,9	0,18	64,5	0,47	0,69
Ca ²⁺			0,175	65,7	0,46	
Mg ²⁺			0,16	73,4	0,41	
Zn ²⁺		6,1	0,21	54,0	0,43	0,60
		5,1	0,25	46,8	0,42	
	Ca ²⁺	7,9	0,15	76,7	0,40	0,43
	H ⁺		0,12	98,3	0,31	

В эквимольных Ni–Zn–Cu–Fe растворах на ионитах Lewatit TP207, TP272, Purolite S940 выявлена селективность TP207 к Cu^{2+} , S940 к Fe^{3+} (Рисунок 7).

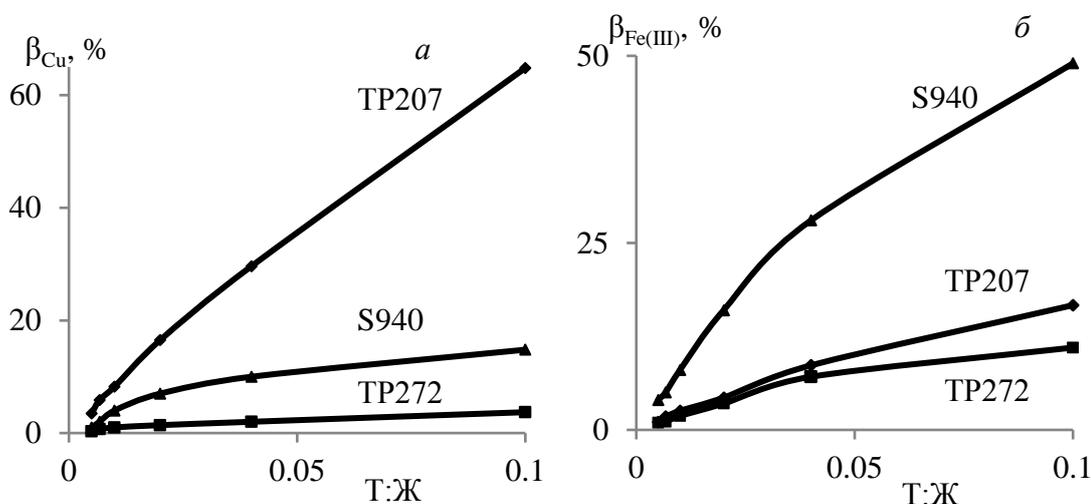


Рисунок 7 - Зависимость извлечения Cu^{2+} (а), Fe^{3+} (б) из технологического раствора от T:Ж

Степень извлечения Cu^{2+} и Fe^{3+} из бинарных растворов $\text{Ni}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Ni}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ выше, чем из поликомпонентных $\text{Ni}^{2+}-\text{Zn}^{2+}-\text{Cu}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$.

Все исследованные иониты показали высокие ($> 90\%$) степени извлечения Fe^{3+} из бинарного раствора $\text{Ni}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$. Значения степени извлечения металлов из модельных растворов уменьшаются в интервалах (%) и рядах сорбентов:

железо(III) (99,4–92,7): Purolite S940 $>$ Lewatit TP207 $>$ Lewatit TP272;

медь (94,2–4,2): Lewatit TP207 $>$ Purolite S940 $>$ Lewatit TP272;

цинк (23,8–11,3): Purolite S940 $>$ Lewatit TP207 $>$ Lewatit TP272.

Определены значения констант, входящих в уравнения изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха (Таблица 11).

Таблица 11 - Параметры сорбции металлов-примесей в бинарных системах

Система	Сорбат	Сорбент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
			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_{ads} подтверждают наибольшее сродство ионов меди и цинка к смоле Lewatit TP272, занимающих 27,0–58,9 % емкости ионита при сорбции из бинарных никелевых растворов. Однако, величина СОЕ для Lewatit TP272 оказалась наименьшей среди исследованных сорбентов. Закономерности сорбции исследованных металлов изучены в динамических условиях (Рисунок 8).

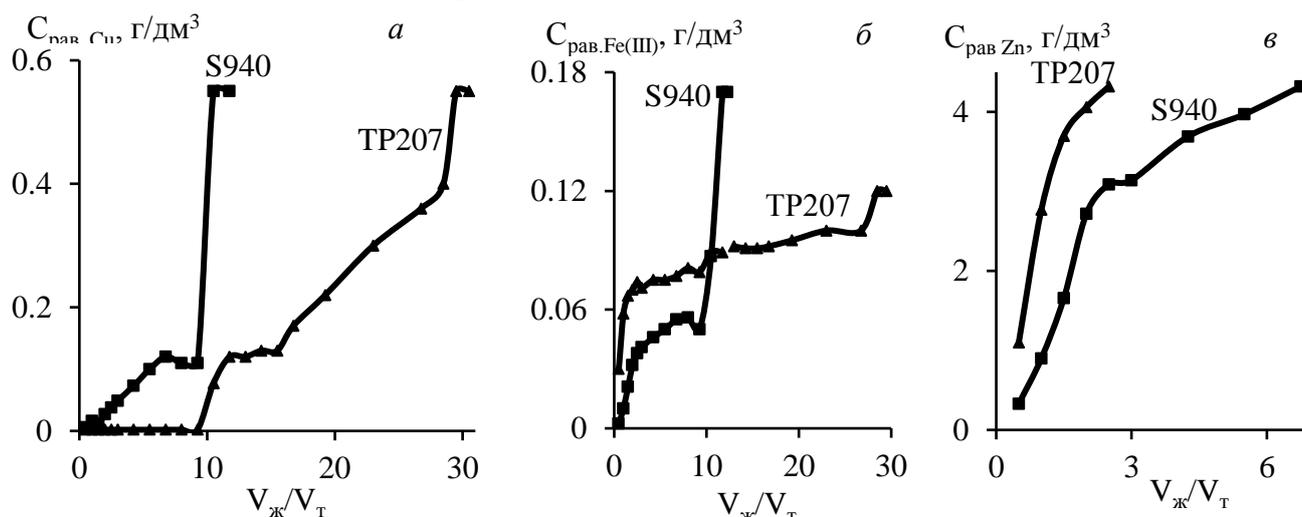


Рисунок 8 - Зависимость остаточной концентрации примесей: Cu (а); Fe (б); Zn (в), от удельного объема пропущенного раствора

При очистке растворов состава, г/дм³: 147,6 Ni^{2+} ; 2,02 Zn^{2+} ; 0,36 Cu^{2+} ; 0,17 Fe^{3+} ; 9,8 H_2SO_4 , в фильтрате фиксировали «проскок» примесей, соответствующих

концентрации, г/дм³: 0,09 Zn²⁺; 0,02 Cu²⁺; 0,015 Fe³⁺. Наименее эффективно сорбция примесей протекала на Lewatit TP272, когда содержание всех удаляемых металлов в очищенном растворе сразу превысило установленную норму. Суммарная полная динамическая емкость смолы (ПДОЕ) по Cu, Fe, Zn составила 2,64 мг/см³ (Таблица 12).

Таблица 12 - Полная динамическая обменная емкость ионитов

Ионит	ПДОЕ _{Me} , мг/см ³ /(ПДОЕ _{Me} / ∑ ПДОЕ), %				∑ ПДОЕ, (мг/см ³)/%
	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

Доля полной динамической обменной емкости (ПДОЕ, %) Lewatit TP207 и Purolite S940: 81–84 Ni²⁺; 2–3 Fe³⁺; соотношение емкости Cu²⁺/Zn²⁺ для Lewatit TP207 (12,8/3,9) и Purolite S940 (2,45/11,8) находится в обратной зависимости.

Динамическая обменная емкость (ДОЕ) Lewatit TP207 до «проскока» Cu²⁺ – 2,09 мг/см³, величина фильтроцикла – $V_{ж}/V_{т} = 10,5$ удельных объемов очищенного раствора никеля; максимальная ДОЕ по Fe³⁺ (0,24 мг/см³) (Рисунок 8). Отсюда, иониты TP207, TP272, S940 ограниченно применимы, ввиду преимущественной сорбции макрокомпонента – никеля.

Сродство S955 к In³⁺ выше для монорастворов, чем для бинарного In–Zn раствора; напротив, TP260 обладает большим сродством к In³⁺ при сорбции из раствора In–Zn; для системы In–Fe данные по индию для TP260 и S955 соизмеримы (Таблица 13).

Таблица 13 - Параметры сорбции In и Fe в моно- и бинарных системах

Система	Элемент	Сорбент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
			q_s	K_{ads}	R^2	K_s	n	R^2
In–Zn	In	S955	0,29	1,53	0,99	0,17	0,34	0,97
		TP260	0,36	6,30	0,99	0,28	0,22	0,9
		TP272	0,15	1,15	0,90	0,05	0,77	0,96
In–Fe	In	S955	0,17	7,53	0,99	0,19	~0	0,99
		TP260	0,16	6,00	0,99	0,186	~0	0,99
		TP272	0,20	2,96	0,99	0,16	0,10	0,99
	Fe ³⁺	S955	0,64	3,22	0,99	0,44	0,20	0,97
		TP260	0,33	1,21	0,88	0,18	0,27	0,99
In	In	S955	0,53	46,9	0,98	0,52	0,15	0,89
		TP260	0,40	3,47	0,99	0,28	0,57	0,89
Fe	Fe ³⁺	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

Смолы TP260 и S955 в большей степени сорбируют Fe³⁺ из монорастворов по сравнению с двухкомпонентными In–Fe растворами; для выделения In³⁺ и Fe³⁺ оптимально Ж:Т = 10; высокие значения коэффициента разделения (K_D) In³⁺ и Fe³⁺ для TP272 обусловлены малыми величинами коэффициента распределения (K_D) Fe³⁺ вследствие его низкой сорбции (Таблица 14).

Из растворов «In–Fe–Zn» извлечение (β , %) при Ж:Т = 10 свыше 98 In³⁺ на всех

исследованных ионитах; ~99 Fe³⁺ на TP 260, S955; 78,7 Fe³⁺ на TP272; ~17 Zn²⁺ на S955; получены коэффициенты разделения In³⁺ и Fe³⁺ $K_D = 1,15-1,52$ для TP260 при Ж:Т = 10–50 и концентрации H₂SO₄ ~10 г/дм³. Отмечено увеличение значений коэффициентов разделения In, Zn, Fe³⁺ на S955 ($K_D = 2,8-7,15$) при повышении кислотности многокомпонентного раствора (10–100 г/дм³ H₂SO₄) и оптимизации продолжительности процесса ($\tau \approx 25$ мин).

Таблица 14 - Коэффициенты распределения (K_p), и разделения (K_D) In³⁺ и Fe³⁺

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
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 15 - Зависимость извлечения металлов от расхода ионов

Ж:Т	Извлечение (β , %)						
	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

Величины констант скорости внешней и внутренней диффузии подтверждают возможность количественно отделить ионы In³⁺ и Zn²⁺ от Fe³⁺ на Purolite S955; в меньшей степени этому соответствует Lewatit TP272; на Lewatit TP260 константы скорости при диффузионно-контролируемом процессе близки (Таблица 16).

Таблица 16 - Значения параметров внешней (γ) и внутренней (B) диффузии

Константы скорости	T, K	Purolite S955			Lewatit TP260		Lewatit TP272	
		In	Fe ³⁺	Zn	In	Fe ³⁺	In	Fe ³⁺
$\gamma \cdot 10^3, 1/c$	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
$B \cdot 10^3, 1/c$	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

Помимо применимости моделей внешней и внутренней диффузии, кинетика сорбции In и Fe³⁺ также адекватно описывается моделями псевдопервого и псевдвторого порядка ($R_i^2 > 0,9$). Значения константы скорости k_1 в четыре раза выше для In, чем для Fe, а величины k_2 различаются в шесть раз; насыщение S955 ионами In³⁺ происходит за 90 мин, ионами Fe³⁺ – за 180 мин (Таблица 17), что соответствует данным, полученным при анализе констант внешней и внутренней диффузии, которые выше для индия.

Таблица 17 - Параметры кинетических моделей сорбции ионов металлов

Система	T, K	$a_{\infty}, \text{ммоль/г}$	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	
S955	In	298	0,84	1,20	0,983	4,74	0,995
		308	0,90	1,44	0,987	7,45	0,998
		318	0,97	1,68	0,981	11,11	0,995
		328	1,04	2,16	0,989	17,02	0,990
	Fe ³⁺	298	0,60	0,32	0,907	0,77	0,990
		308	0,65	0,47	0,924	0,91	0,998
		318	0,70	0,58	0,931	1,11	0,995
		328	0,75	0,63	0,928	1,26	0,993

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 Ni²⁺ и Mn²⁺ 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–Fe³⁺/ In–Zn;
- 3) необходимость опробования экстракционных процессов, вследствие неудовлетворительных результатов сорбционной очистки богатых Ni-растворов от примесей Zn, Fe³⁺, Cu на ионитах Purolite S940, Lewatit TP207.

В четвертой главе исследовано выделение металлов Ni, Zn, Fe, Cu, In из моно- и поликомпонентных растворов неорганическими сорбентами на основе слоистых алюмосиликатов.

При значениях pH (7–8,5 Ni; 5–8 Zn, Cu), в которых металлы находятся в виде простых Me²⁺ и гидроксокатионов MeOH⁺ процесс их выделения из растворов на высокодисперсных монтмориллонитах описывается двумя видами изотерм адсорбции – ленгмюровскими и S-образными. Характер изотерм адсорбции определяется физико-химическими свойствами поверхности адсорбентов: для природных, не модифицированных монтмориллонитов характерны S-образные изотермы (Рисунок 9 а, б). Для монтмориллонитов в Na-форме изотермы адсорбции металлов приобретают ленгмюровский вид (Рисунок 9 в, г).

Увеличение солевого фона раствора (100–800 мг/дм³ NaCl) не оказывает существенного влияния на сорбционную емкость минеральных сорбентов при извлечении ионов меди (120–130 мг/г) в сравнении с обычными ионообменными смолами, когда сорбируемость металла снижается с 30–50 до 10–16 мг/г (Рисунок 10).

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 стерическими затруднениями для Ca²⁺, по сравнению с Na⁺, при замещении на противоионы металлов (Таблица 18). При последующей интеркаляции Na-формы монтмориллонита прекурсорами – смесью анионных ПАВ алкилкарбокисилоксанов (–R₂Si₃O₅)₇₀₋₈₀, увеличивается емкость минерального сорбента с 40–71 до 152–285 мг/г,

а также расширяется область рН, соответствующих высокой степени извлечения металлов, благодаря интенсификации адсорбции и поликонденсации в тонких порах сорбента за счет увеличения энергетического средства между активными участками поверхности и ионами адсорбтива (Рисунок 11).

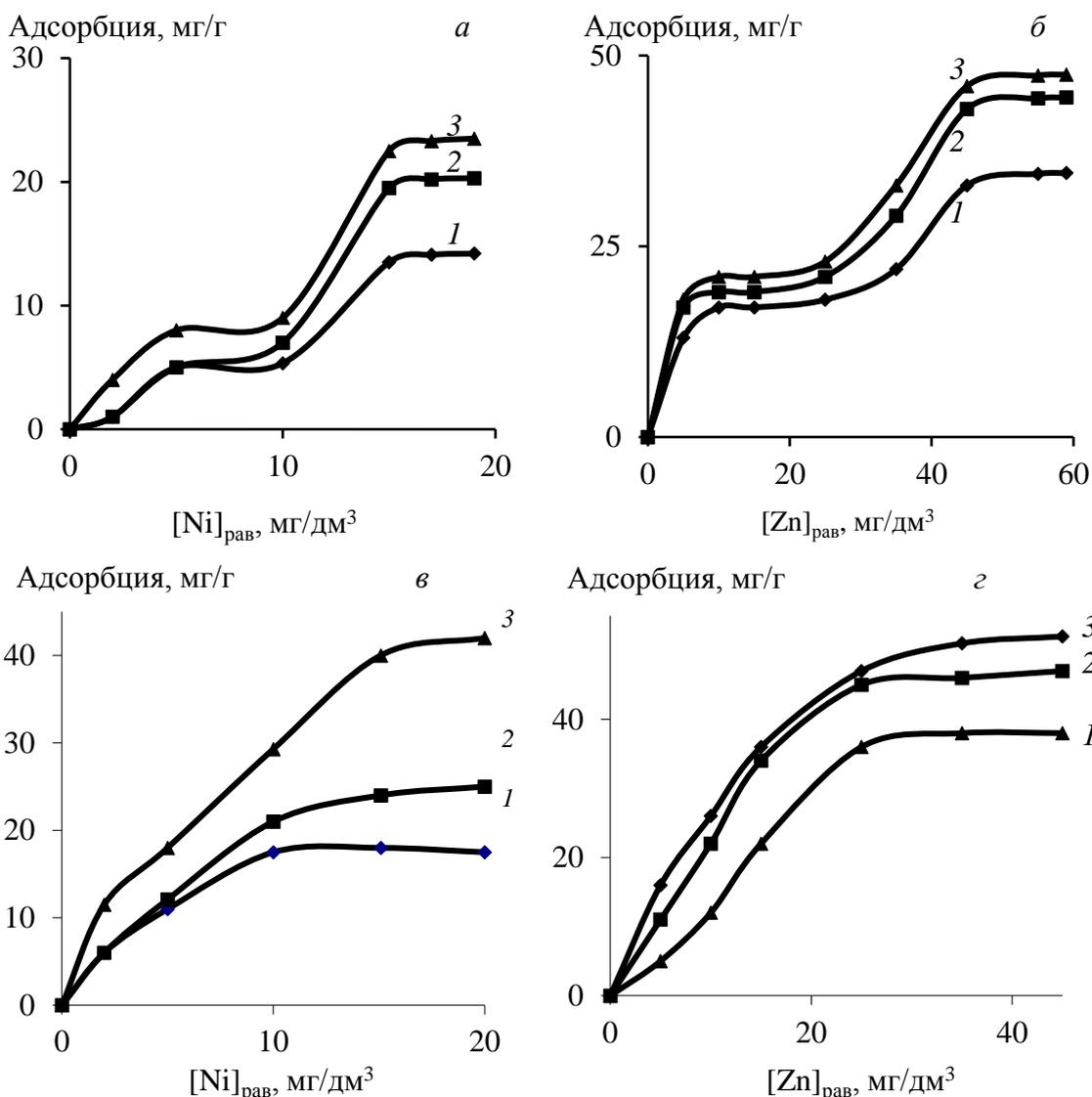


Рисунок 9 - Изотермы адсорбции никеля (а, в), цинка (б, г) на исходном (а, б) и модифицированном (в, г) монтмориллоните при рН: 6 (1); 7 (2); 8 (3)

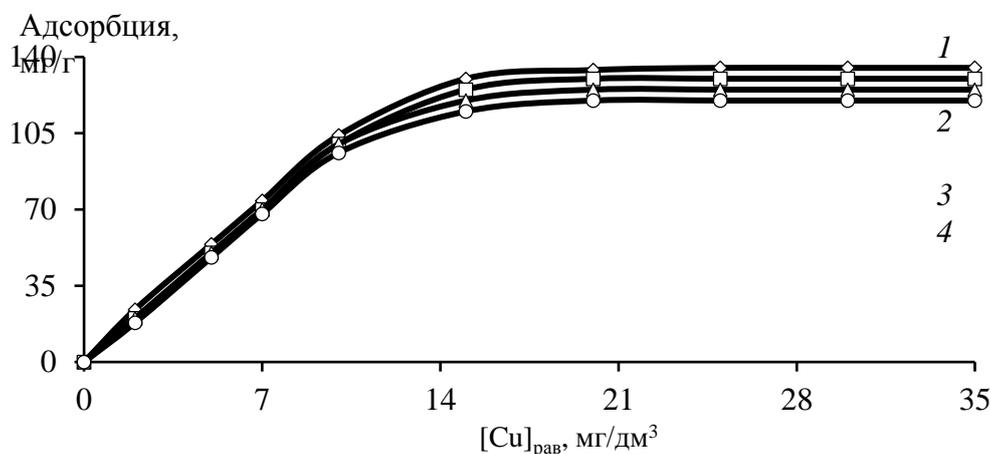


Рисунок 10 - Изотермы адсорбции меди на модифицированном монтмориллоните при рН 8 и концентрации NaCl, мг/дм³: 100 (1); 300 (2); 500 (3); 800 (4)

Таблица 18 - Максимальная адсорбции на монтмориллоните Зырянском (КБ) и Черкасском (ЧБ)

Форма сорбента	A _∞ , мг/г			Вид изотермы никеля
	Ni	Zn	Cu	
Ca ²⁺ (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)	
Ca ²⁺ (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)	
Na ⁺ (КБ)	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)	
Na ⁺ (ЧБ)	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)	

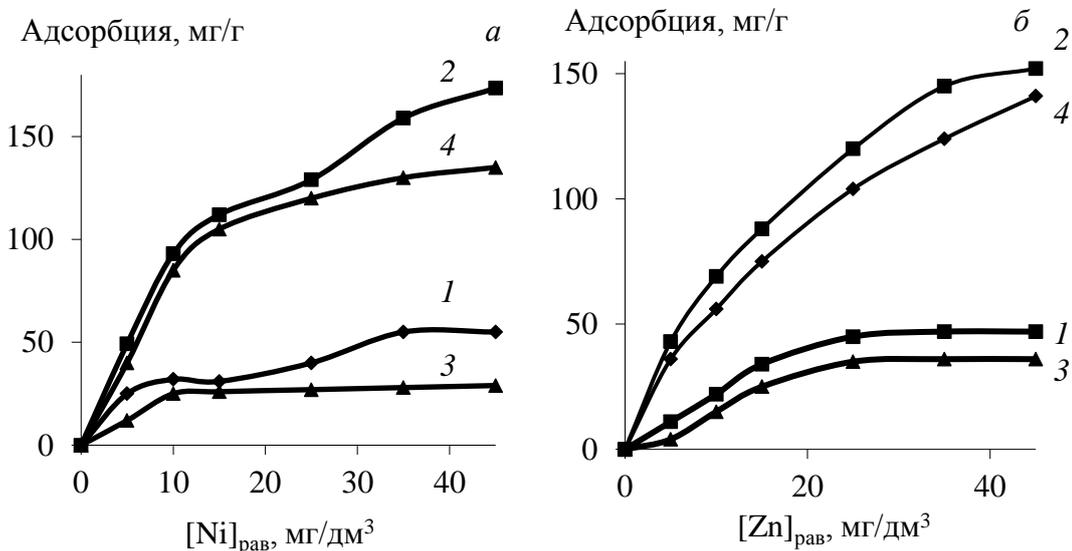


Рисунок 11 - Изотермы адсорбции никеля (а), цинка (б) на монтмориллоните: Na-форма (1, 3); модифицированного алкилкарбокисилоксанами (2,4) при pH 6 (3,4); 7,5 (1, 2);

В слабощелочной области (pH ≥ 7–8) установлено:

– наличие линейной формы изотермы адсорбции меди вследствие образования гидроксида Cu(OH)₂ и его последующей коагуляции с частицами адсорбента в режиме гетероадагуляции (Рисунок 10);

– при малых концентрациях никеля (~5 мг/дм³) вследствие поликонденсации в фазе сорбента образуется гидроксид Ni(OH)₂, процесс усиливается при повышении значений pH (Рисунок 12а, кр. 1–4);

– снижение степени извлечения цинка, 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.) (Рисунок 12 б).

Для монтмориллонита, интеркалированного амфотерными прекурсорами, расширяется диапазон pH высокого извлечения никеля из-за роста обменной емкости, вследствие интенсификации сорбции из-за вероятно образующихся комплексных соединений (Рисунок 12а, кр. 5).

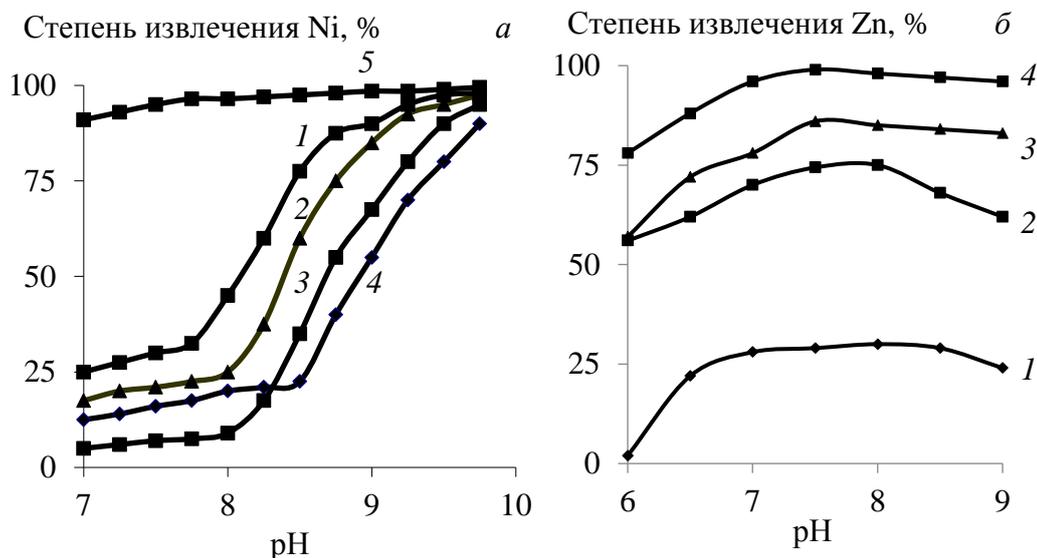


Рисунок 12 - Зависимость степени извлечения никеля (а), цинка (б) от рН для КБ(Na⁺) (1); ЧБ(Na⁺) (2); КБ(Ca²⁺) (3); ЧБ(Ca²⁺) (4) и после интеркаляции КБ(-R₂Si₃O₅)₇₀₋₈₀ (5)

Процесс сорбции ионов металлов на модифицированном алюмосиликате «Экозоль» протекает в смешаннодиффузионном режиме, когда контролируется диффузией в пленке раствора и в зерне сорбента. С увеличением радиуса ($r_r \cdot 10^{-8}$ см) гидратированных ионов Ni²⁺ (0,63–0,69)/Cu²⁺ (0,65–0,73)/Zn²⁺ (0,68–0,74) сродство сорбтивов к сорбенту снижается согласно значениям коэффициента скорости гелевой диффузии ($k_f \cdot 10^{-2}$, ммоль/г·с^{0,5}): 13,07/12,3/11,23 (Рисунок 13).

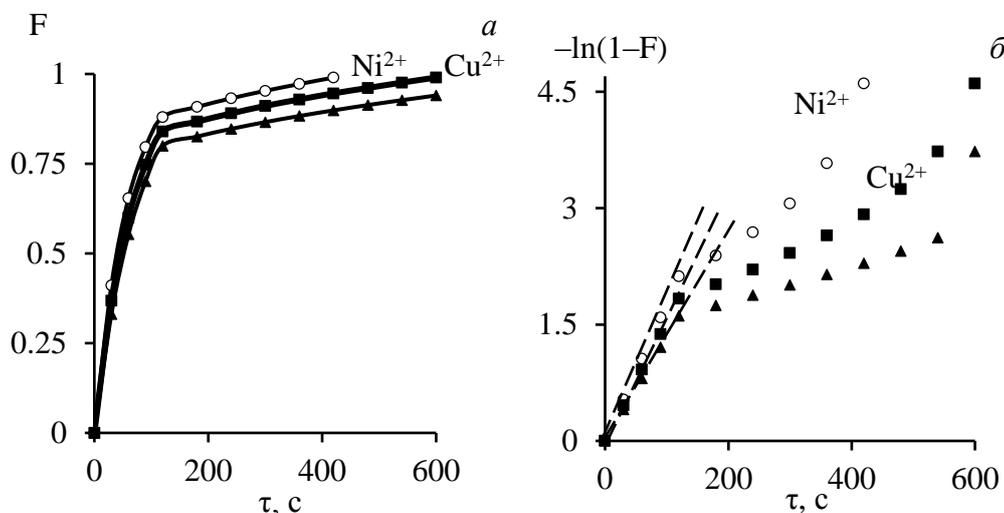


Рисунок 13 - Зависимости «F – τ», «-ln(1-F) – τ», при сорбции на «Экозоль» из растворов с рН 6 при температуре 298 К

Сорбция простых гидратированных катионов металлов Me²⁺ (рН~6,0) может быть адекватно описана кинетическими уравнениями модели псевдопервого порядка ($R_1^2 = 0,94–0,99$), что позволяет сделать вывод о большей термодинамической выгоде взаимодействия типа «сорбат–сорбент». При сорбции гидрокомплексов металлов MeOH⁺ (рН~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 свидетельствует об усилении взаимодействия типа «сорбат–сорбат» и

превалировании механизма постадийной физической адсорбции за счет молекулярных сил (Таблица 19).

Таблица 19 - Параметры кинетических моделей сорбции ионов металлов

pH	Me	a_{∞} , 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

Значения параметров равновесного состояния сорбции (ΔS^{eq} , ΔH^{eq} , ΔG^{eq}) (Таблица 20) и процесса активации (E_a , $\Delta S^{\#}$, $\Delta H^{\#}$, $\Delta G^{\#}$) (таблица 21) показали:

– отрицательные значения изменения энергетической составляющей адсорбции $-\Delta H = 10-30$ кДж/моль свойственны для экзотермического процесса;

– изменение структурной (энтропийной) составляющей адсорбции положительно ($\Delta S > 0$), что вероятно из-за увеличения разупорядоченности поверхностных гидратных слоев в нанометрических порах монтмориллонита при взаимодействии сорбата с активными участками поверхности сорбента;

– 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 .

Таблица 20 - Термодинамические параметры при адсорбции металлов

Параметр	Природный монтмориллонит + $Zn^{2+}/Cu^{2+}/Ni^{2+}$ (pH = 6)			
	278	298	313	353
T, K				
a_{∞} , 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
$-\Delta G^{eq}$, 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
$-\Delta H^{eq}$, кДж/М	6,75 ± 0,05/7,21 ± 0,02 / 3,605 ± 0,015			
ΔS^{eq} , Дж/М·К	82,13 ± 4,0 / 87,8 ± 3,0 / 62,9 ± 1,5			
Модифицированный монтмориллонит + $Zn^{2+}/Cu^{2+}/Ni^{2+}$ (pH = 6)				
T, K				
a_{∞} , 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
$-\Delta G^{eq}$, 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
$-\Delta H^{eq}$, кДж/М	16,32 ± 0,15 / 5,0 ± 0,05 / 0,74 ± 0,01			
ΔS^{eq} , Дж/М·К	126,9 ± 8,0 / 134,9 ± 3,0 / 88,6 ± 0,5			

При сорбции в статике из модельного раствора In-Fe-Zn по мере увеличения кислотности 1–20 г/дм³ H₂SO₄ извлечение индия остается неизменным ~70 %, а железа – снижается 39–15 % от исходного содержания. При дальнейшем увеличении кислотности до 100 г/дм³ H₂SO₄ извлечение индия/железа уменьшается до 40/14 %. В исследованном интервале концентрации серной кислоты извлечение цинка не превышает 6–7,5 % (Рисунок 14).

Таблица 21 - Уравнения и термодинамические функции активации при адсорбции на ММ

Me	Уравнение $y^{\#} = f(T^{-1})$	R^2	$-\Delta H^{\#}$, кДж/М	$\Delta S^{\#}$, Дж/ М · К	$-\Delta G^{\#}$, кДж/ М	E_a , кДж/М
Природный монтмориллонит (pH = 6)						
Zn	$y^{\#} = -179,38 \cdot T^{-1} + 23,5$	0,994	0,99	195,37	59,21	1,49
Cu	$y^{\#} = -204,25 \cdot T^{-1} + 23,2$	0,995	0,78	192,84	58,25	1,70
Ni	$y^{\#} = -227,78 \cdot T^{-1} + 22,3$	0,993	0,58	185,37	55,82	1,90
Модифицированный монтмориллонит (pH = 6)						
Zn	$y^{\#} = -169,12 \cdot T^{-1} + 23,6$	0,993	1,07	195,82	59,42	1,41
Cu	$y^{\#} = -193,63 \cdot T^{-1} + 23,2$	0,991	0,87	192,92	58,37	1,61
Ni	$y^{\#} = -216,02 \cdot T^{-1} + 22,4$	0,992	0,68	185,85	56,06	1,80

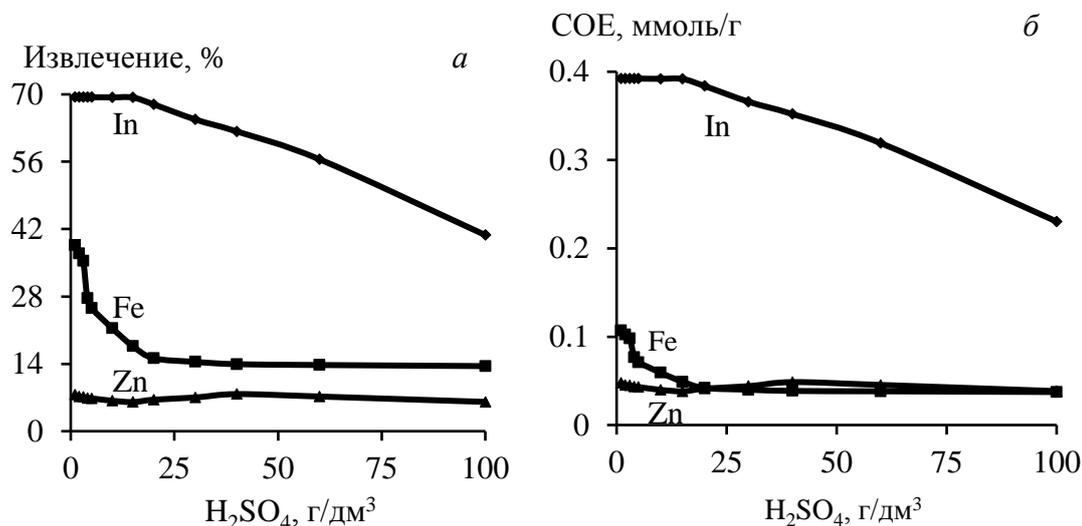


Рисунок 14 - Зависимости степени извлечения металлов (а) и статической обменной емкости сорбента (б) «Метозоль» от кислотности технологического раствора

При сорбции в статике из раствора после восстановления $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ показано, что статическая обменная емкость модифицированного алюмосиликата (COE_{Me} , моль/дм³) возрастает с увеличением равновесной концентрации металлов в растворе (Рисунок 15), а величина отношения приращений обменной емкости сорбента к равновесной концентрации металла ($\Delta COE_{Me} / \Delta C_p$) уменьшается от индия к цинку: $4,63 In^{3+} > 0,18 Fe^{2+} > 0,096 Zn^{2+}$, что свидетельствует о высокой селективности ионита к индию в присутствии железа и тяжелых цветных металлов. Степень извлечения металлов, %: $\sim 87,5 In^{3+}$; $\sim 1,5 Fe^{2+}$; $\sim 0,8 Zn^{2+}$.

С повышением температуры (25–55 °С) увеличивается скорость сорбции ионов металлов из модельных растворов In-Fe-Zn. Равновесные концентрации элементов в растворе и в фазе реагента «Метозоль» в зависимости от температуры достигались в течение 0,5–1,5 час, что сопоставимо с продолжительностью процесса для смолы Purolite S955 при сорбции индия и цинка.

Количественная сорбция цинка на «Метозоль» отсутствует (Рисунок 16). В целом, процесс сорбции ионов металлов на модифицированном алюмосиликате «Метозоль» в статических условиях протекает в смешаннодиффузионном режиме, когда контролируется диффузией в пленке раствора на границе раздела фаз «жидкость-твердое» и, собственно, в фазе сорбента.

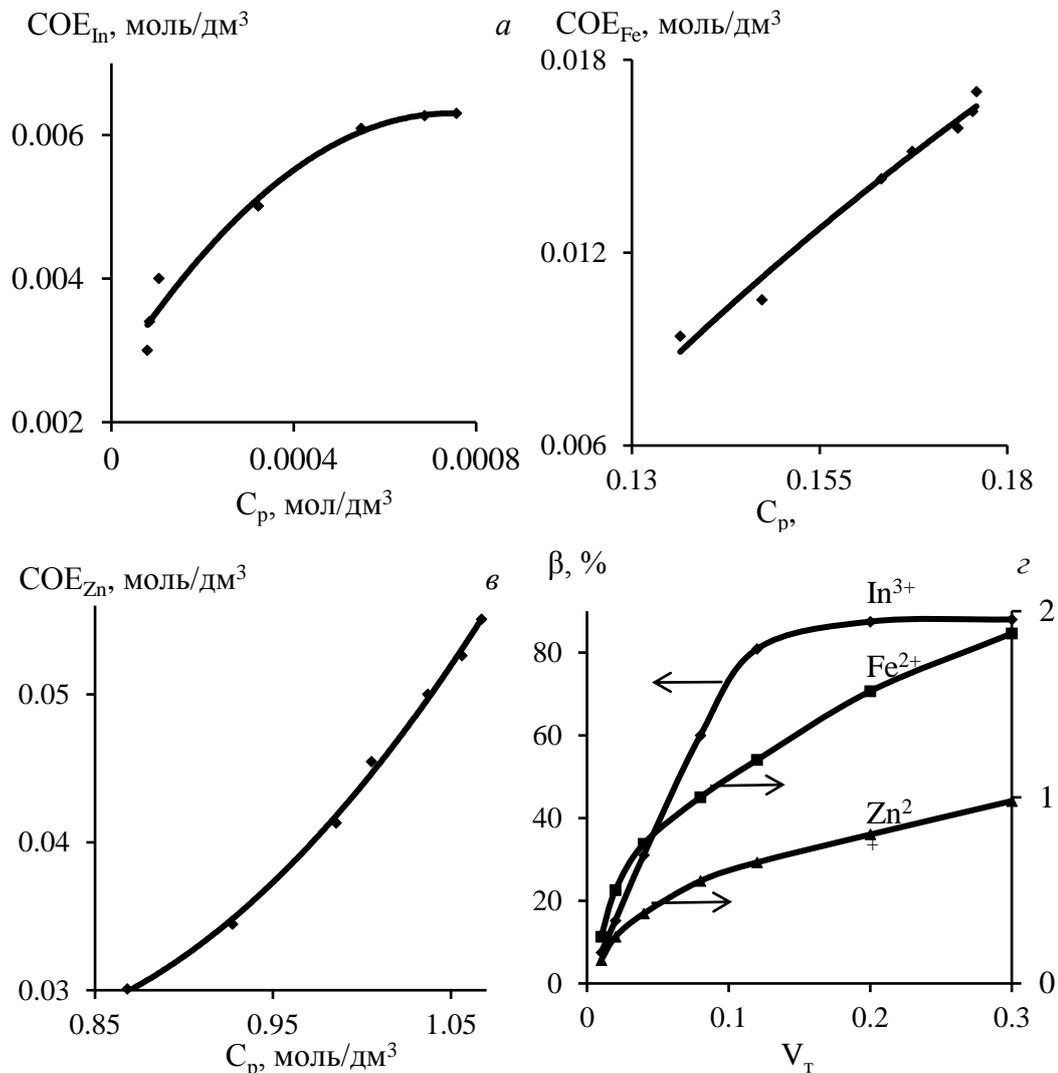


Рисунок 15 - Изотермы сорбции индия (а), железа (б), цинка (в) и зависимость степени извлечения от соотношения объемов сорбента и технологического раствора

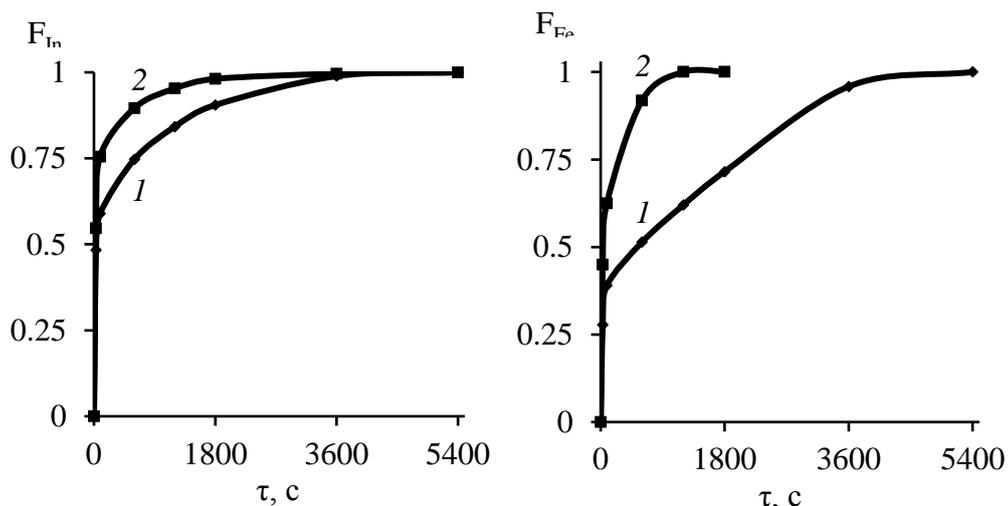


Рисунок 16 - Интегральные кинетические кривые сорбции ионов индия (а) и железа(III) (б) на реагенте «Метозоль» при температуре, К: 298 (1); 328 (2)

На скорость диффузии ионов металлов в фазе сорбента влияет радиус гидратированного иона (r_r , см), его заряд и подвижность; коэффициент диффузии D_r

выше для индия In^{3+} ($r_f \cdot 10^8 = 4,6-4,9$) по сравнению с железом Fe^{3+} ($r_f \cdot 10^8 = 5,1-5,4$) из-за меньшего радиуса гидратированного катиона (Таблицы 22, 23).

Таблица 22 - Значения коэффициента (D_f) и коэффициента скорости (k_f) гелевой (внутренней) диффузии для реагента «Метозоль»

T, K	$D_f \cdot 10^{16}, \text{cm}^2/\text{c}$		$k_f \cdot 10^2, \text{mmol}/\text{g} \cdot \text{c}^{0,5}$	
	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

Таблица 23 - Константы скорости внешней (γ) и внутренней (B) диффузии

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

Опытные данные, как и для синтетических ионообменных смол, удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями модели псевдопервого и псевдвторого порядка – значения коэффициента детерминации $R_1^2 > 0,95$. При больших значениях констант k_2 по сравнению с k_1 можно предположить, что общая скорость процесса сорбции увеличивается за счет дополнительного структурирования сорбата в фазе реагента «Метозоль», особенно с ростом температуры (Таблица 24).

Таблица 24 - Параметры кинетических моделей сорбции ионов металлов

Ион	T, K	$a_\infty, \text{mmol}/\text{g}$	Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок	
			$k_1 \cdot 10^3, 1/\text{c}$	R_1^2	$k_2 \cdot 10^3, 1/\text{c}$	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

Исходя из значений изменения величины энергии активации, можно предположить, что для ионов In^{3+} , лимитирующей стадией скорости сорбции являются все же диффузионные процессы ($\Delta E \approx 15$ кДж/моль), в то время как для Fe^{3+} , дополнительно возможно и химическое взаимодействие с функциональными группами модифицированных алюмосиликатов ($\Delta E \approx 50$ кДж/моль) (Таблица 25).

Таблица 25 - 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»	In^{3+}	0,28	0,995	18,03	6,69	0,994	30,76
	Fe^{3+}	11,25	0,996	46,72	21,25	0,997	70,49

Таким образом:

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

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

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

Lewatit TP207 + Zn: в ИК-спектре исходного сорбента TP207 идентифицированы характеристические полосы (см^{-1}) 818, 947, 1452 относящиеся к свободным карбоксильным группам $-\text{COOH}$; присутствие катионных форм цинка в фазе смолы при pH 4–6,2 привело к исчезновению указанных полос; по мере подщелачивания системы (pH ~8,6) и возникновения анионных форм цинка появляются новые полосы 1211, 1120, интенсивность которых усиливается с ростом значений pH ~11 (Рисунок 17 а).

Lewatit TP207 + Mg, Ca: в ИК-спектрах сохранилась характеристическая полоса 818см^{-1} исходной смолы TP207; вместе с тем появляются ранее не выявленные полосы (см^{-1}) 668, 1120, 1216, 1244 и 1452, возможно, в результате взаимодействия катионов жесткости с функциональными группами смолы.

Lewatit TP207 + Zn, Ca, Mg: в ИК-спектрах отсутствуют исходные полосы 947, 1452; появились новые полосы: 503, 559, 1076 см^{-1} . Подтверждено наличие ранее установленных характеристических полос в образцах, насыщенных в индивидуальных монокомпонентных растворах: 1120 (Zn, Ca), 1244 см^{-1} (Zn, Ca, Mg) (Рисунок 17 б).

Lewatit TP207 + Cu, Zn, Ca, Mg: в ИК-спектрах проб, отобранных из верхней и нижней части сорбционной колонки при сорбции в динамике из поликомпонентных растворов обнаружены:

– функциональные группы $-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ органической матрицы, характеризующиеся частотами (см^{-1}): 818; 900 ($-\text{C}=\text{N}$); 947 (C–O–C); 1392 (CH_3); 2843, 2914 (CH_2); 3022 ($=\text{CH}$); 3345 см^{-1} ($-\text{NH}_2$);

– исчезновение на входе колонки исходных полос 900, 947 и появление новых полос 663, 1248 (C–N); 1087 (C–OH); 978 см^{-1} (колебание цикла); обусловленное преимущественной сорбцией меди;

– отсутствие на выходе из колонки исходной полосы 3022 и присутствующей ранее на входе полосы 663 см^{-1} , в результате накопления Zn, Ca, Mg (Рисунок 17 в).

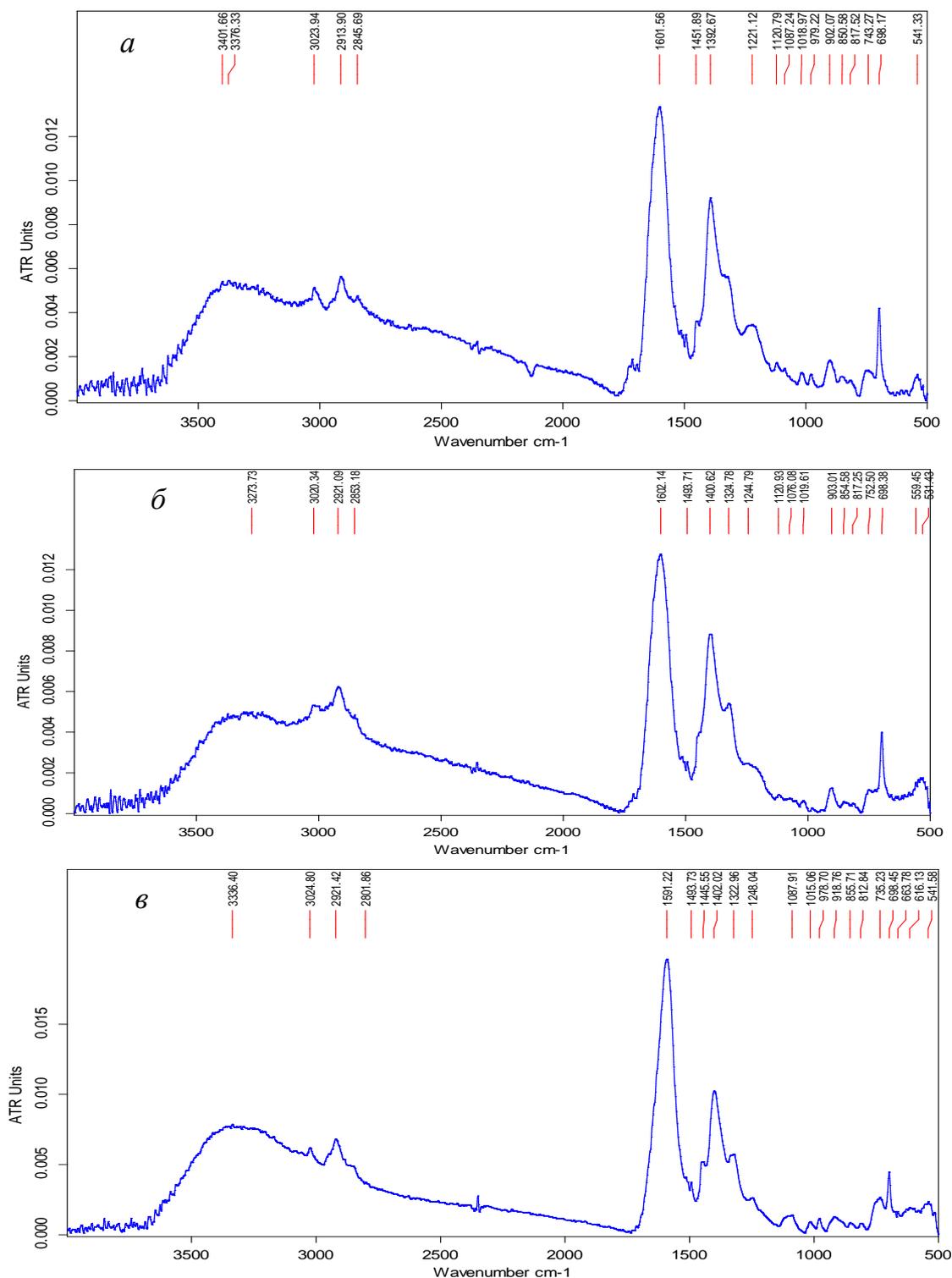


Рисунок 17 - Lewatit TP207 после насыщения цинком (а), цинком, кальцием и магнием (б), медью, цинком, кальцием и магнием (в)

Выявленные в фазе смолы области локальной концентрации исследованных металлов подтверждены результатами химического анализа.

Полученные результаты (колебания аминогрупп) косвенно подтверждают комплексообразование ионита TP 207 с Cu и Zn, что обуславливает селективность TP 207 к цветным металлам в сравнении с Ca, Mg, для которых, в основном, характерно колебание карбоксильных групп, что позволяет использовать TP 207 для глубокой очистки растворов от Cu и Zn.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа на картах ЭДС образцов *Lewatit TP207 + Cu, Ni, Mn* видно, что распределение сигналов, свидетельствующих о наличии в конкретной точке атома одного из исследуемых металлов, для никеля и марганца – равномерное по всей сканируемой области (Рисунок 18 *а*), а для меди – равномерное в пределах внешней границы зерна ионообменной смолы на глубину около 1/5 радиуса зерна (Рисунок 18 *б*), 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 зерен смолы. Для меди, вероятно, характерно осаждение гидроксидных форм в поверхностных слоях зерен сорбента при $pH > 6$.

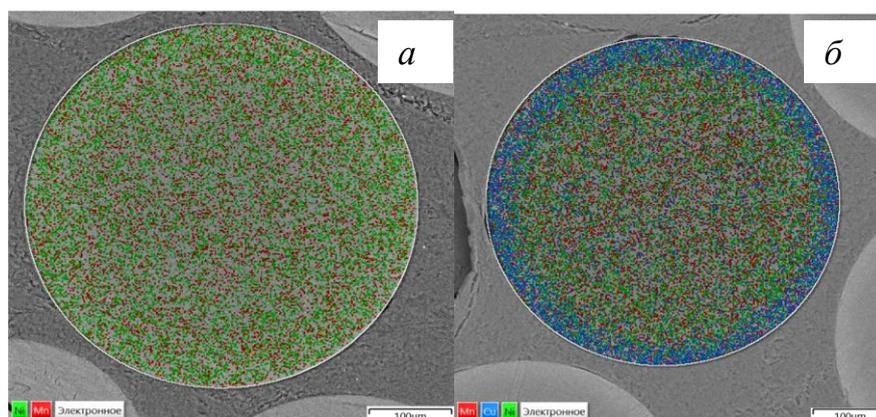


Рисунок 18 - Lewatit TP207, насыщенный: (Ni, Mn) (*а*), (Cu, Ni, Mn) (*б*)

Проанализированы ИК-спектры минерального сорбента «Метозоль» (рисунок 19). В спектре образца, содержащего цинк, появились дополнительные полосы поглощения валентных колебаний, 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; среди которых, cm^{-1} : 433 ($O-Si(Me)-O$); 1508, 1647, 1700, 1871, 3621, 3735, 3823, 3905 ($-O-Me$), что соответствует механизму ионообменной адсорбции.

Для образцов с Fe^{3+} и In^{3+} дополнительно появляются полосы, cm^{-1} : 1104 (слаб.), 1108 (сильн.) ($-C-O-Me$) и 1170 (слаб.), 1195 (сильн.) ($-P-O-Me$) с реализацией образования хелатных комплексов, возможность чего была ранее установлена, исходя из выявленных закономерностей процессов селективной сорбции данных элементов на «Метозоль».

Шестая глава посвящена выделению ионов металлов из раствора экстракцией. По причине недостаточного извлечения тяжелых металлов из никелевых растворов сорбционными методами с использованием ионитов Lewatit TP207 и Purolite S940 дана оценка экстракционной технологии их очистки (или селективного выделения никеля), а также рассмотрены комбинированные схемы экстракционной и традиционной реагентной очистки сульфатных Ni-растворов.

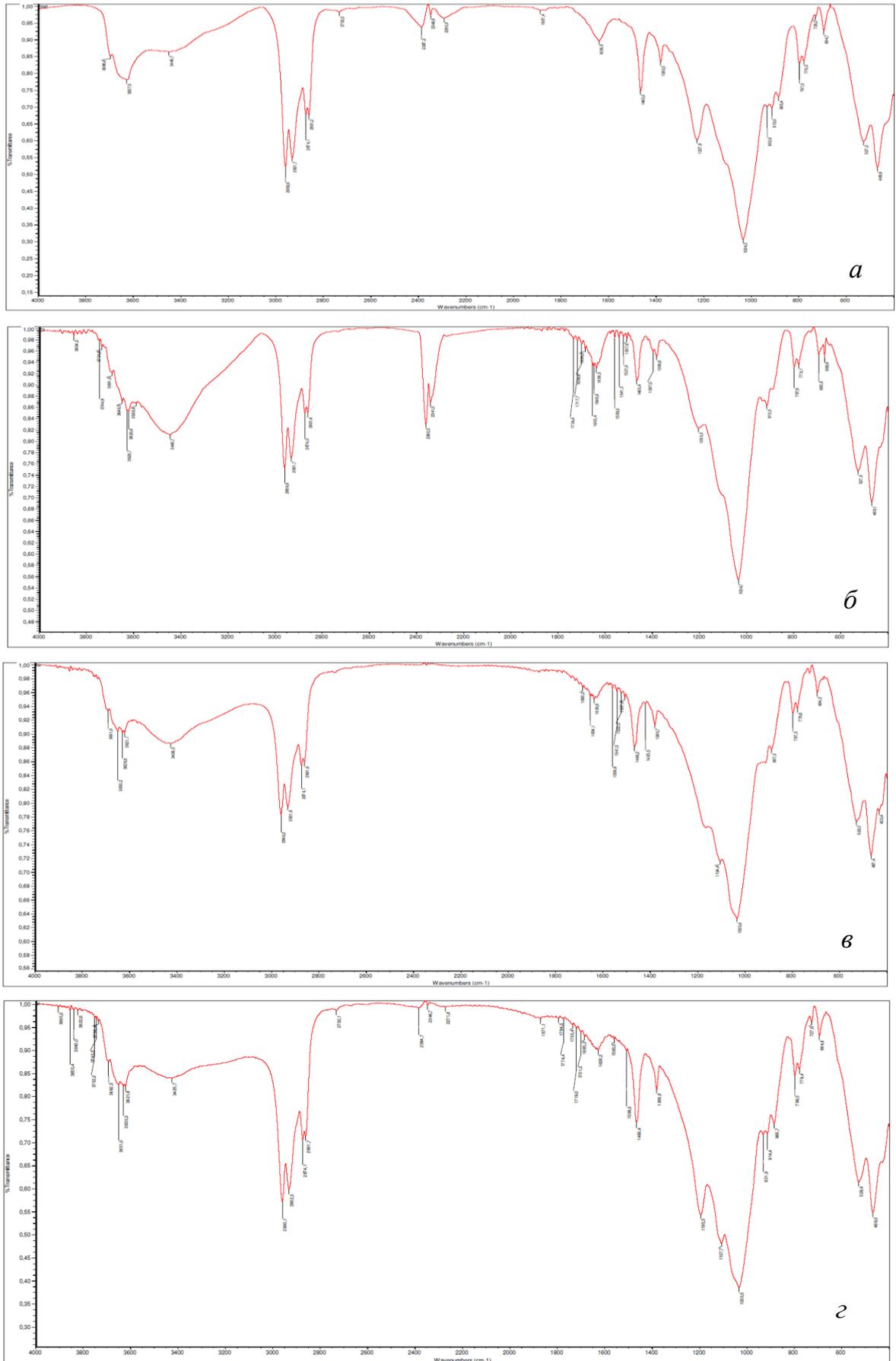


Рисунок 19 – ИК-спектры сорбента «Метозоль»: исходный (*a*), насыщенный: цинком (*б*), железом(III) (*в*), индием (*г*)

Конечной целью работы являлось повышение кондиции никеля сернокислого, который в медэлектrolитном производстве АО «Уралэлектромедь» соответствует марке «ч» по ГОСТ, и не применим в производстве никель-кадмиевых аккумуляторных батарей из-за повышенного содержания примесей цветных и щелочных металлов, для извлечения которых использовали фосфорорганический экстрагент Д2ЭГФК (ди-2-этилгексилфосфорной кислоты), а для извлечения никеля из очищенного раствора – «Versatic 10». 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.

Исследования по очистке сульфатных никелевых растворов купоросного цеха АО «Уралэлектромедь» (состав, г/дм³: 110 Ni; 0,24 Cu; 3,1 Zn; 0,68 Ca; 0,6 Mg; 0,26 Fe) включали в себя:

- растворение черновых кристаллов никелевого купороса и очистка раствора от железа;
- экстракционную очистку раствора сульфата никеля от примесей в четыре ступени экстрагентом Д2ЭГФК и три ступени реэкстракции;
- экстракцию никеля из очищенного раствора экстрагентом «Versatic 10» в пять ступеней, двумя промывками и двумя ступенями реэкстракции.

Полную очистку сульфатных никелевых растворов от железа осуществляли осаждением сепарированным мелом при pH = 4,5–5,5 и барботированием сжатым воздухом при температуре 343 K, скорости перемешивания 200 об/мин, продолжительности операции 4 час. Потери никеля составил 4,2–9,1 % от исходного количества.

При экстракционной очистке в четыре ступени сульфатных никелевых растворов после удаления железа простой формой экстрагента Д2ЭГФК (10 %) в растворителях (жирные кислоты, парафины), частично удаляются Zn и Ca, соответственно, на 48,5 и 36,8 % от исходного содержания. При экстракции в одну ступень очистки растворов от Ca и Mg не происходит.

Предварительная отмывка исходного экстрагента от М2ЭГФК и его перевод в Н⁺ форму существенно не повлияли на очистку в 4 ступени раствора сульфата никеля от примесей, включая извлечение 48,3 % цинка от исходного содержания.

Увеличение продолжительности контакта фаз (τ) до 15 мин не уменьшило концентрацию примесей в растворе сульфата никеля, а при $\tau = 30$ мин наблюдается обратный эффект – примеси начинают переходить в раствор. Лучший показатель очистки выявлен по цинку – 77,9 % от исходного содержания для экстрагента (10 % Д2ЭГФК в 90 % керосина) и $\tau = 15$ мин.

При очистке никелевых растворов от примесей экстрагентом (20 % Д2ЭГФК в 40 % парафинов и 40 % жирных кислот) в Na-форме при стандартных условиях (О:В = 1:1, скорость перемешивания растворов 600 об/мин, продолжительность контакта фаз 10 мин, температура 213–223 K, количество ступеней – 4) степень извлечения элементов составила, %: 95,76 Cu; 99,94 Zn; 83,33 Ca, до 25Mg.

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, *Cyanex 272*) и подбор особых условий (рН, количество ступеней и т.д.), что существенно усложнит процесс и повысит стоимость технологии экстракции.

Очищенный раствор состава, г/дм³: 92–100 Ni; 0,001–0,003 Cu; 0,001 Zn; 0,4–0,6 Mg, подвергали обработке в смеси, %: 35 «*Versatic 10*»; 65 керосин, при О:В =1:3, τ =10 мин в 5 ступеней при рН=7,2–7,3. Степень экстракции никеля за 5 ступеней оказалась равна 85 %, при этом началось его высаливание; при реэкстракции получены бедные реэкстракты (≤ 30 г/дм³ по никелю). Кроме того, в условиях отсутствия очистки по магнию получить кондиционный продукт невозможно.

Указанные факторы, обусловили необходимость разработки комбинированной упрощенной технологии, включающей в себя гидролитическую очистку от железа, экстракционное извлечение меди, цинка и кальция в ранее выбранном режиме, разделение никеля и магния посредством селективного осаждения гидроксидом натрия с последующим растворением гидроксида никеля в серной кислоте и упариванием никелевого купороса (Рисунок 20). В результате проведенных операций был получен продукт, состав которого представлен в Таблице 26.

Таблица 26 - Состав полученного никелевого купороса в сравнении с производимым продуктом и требованиями для аккумуляторных батарей

Наименование	Содержание, ppm								
	Ni	Zn	Cu	Fe	Pb	Ca	Mg	K+Na+Ca+Mg	Co
Требования ГОСТ 4465-74	≥20,3 %	≤100	≤20	≤30	≤10	-	-	≤2000	≤1000
Никелевый купорос АО «УЭМ»	21,0-22,2 %	15-65	8	<4	<5	150-650	550-1100	850-1850	30-70
Никелевый купорос, полученный в лабораторных условиях	22,1%	9	4	3	4	40	50	170	60
Никелевый купорос (требования для аккумуляторных батарей)	≥22,0 %	10	5	10	1	10-40	10-20	100-150	20-40

Итак, получен продукт с существенным, более чем 10-кратным снижением суммы щелочных металлов, с повышенной кондицией по цинку, меди. Определенное превышение магния и кобальта в продукте в сравнении с требованиями может быть устранено дополнительной стадией экстракции с использованием экстрагента «*Cyanex 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 данной схемы возможно в будущем при реализации в ОАО «УГМК» проекта по производству никеля и кобальта.

Седьмая глава содержит результаты проведенных укрупненных и опытно-промышленных испытаний с обоснованием технологических схем извлечения цветных и редких металлов из растворов различного состава. Представленные в главах 3–5 результаты исследований позволили классифицировать и сгруппировать испытанные сорбенты по областям применения. Основные результаты представлены в Таблице 27. 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.

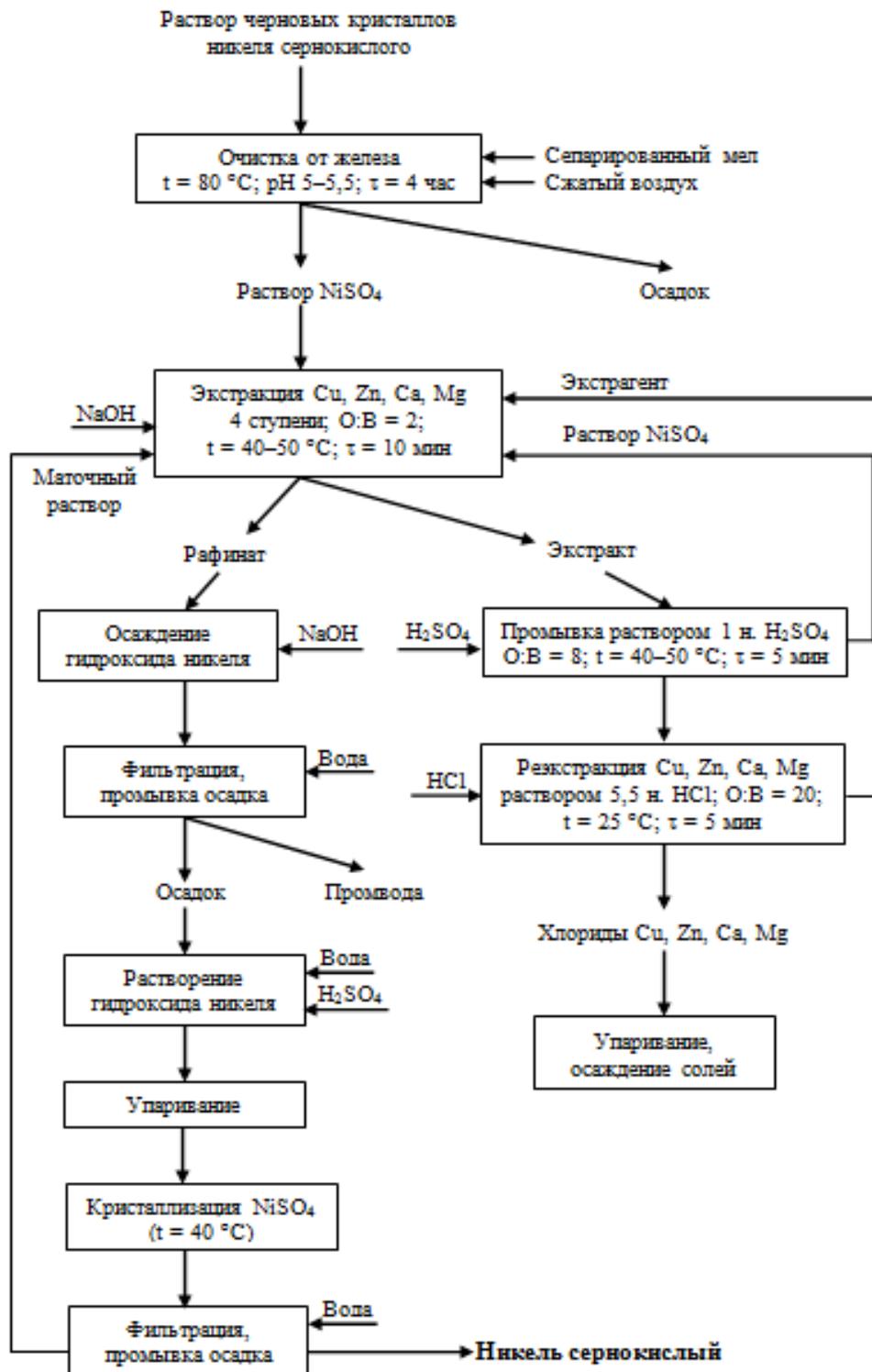


Рисунок 20 - Схема получения никелевого купороса повышенной чистоты

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 «Метозоль», модифицированный экстрагентом Д2ЭГФК, в отличие от ионообменных смол (Lewatit TP260, Purolite S955) позволяет селективно извлекать ионий из растворов на фоне макроконцентраций цинка и железа.

Таблица 27 - Основные характеристики разработанных технологических схем

Сорбент	Объект переработки	Нормативные требования	Достижимый результат
Lewatit TP207	<i>Карьерные воды</i> , мг/дм ³ : 0,0006–0,15 Cu; 1,0–40,0 Zn; 300–500 Ca; 60–150 Mg; pH 6,5–8,5	<i>ПДК рыбохозяйственные водоемы</i> , мг/дм ³ : 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</i> , мг/дм ³ : 0,0001 Cu; 0,01Zn; 350–470 Ca; 58–82Mg; pH ~7. <i>Товарный элюат</i> , г/дм ³ : 0,7–1,0 Cu; 20–25 Zn
	<i>Шахтные воды</i> , мг/дм ³ : 1,5–3 Mn; 0,1–2,0 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 ³	<i>СанПин питьевой воды</i> , мг/дм ³ : 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 ³ ; pH 6,5–8,5	<i>Очищенная вода</i> , мг/дм ³ : 0,005 Mn, Ni, Zn; 0,0005 Cu; 0,05 Fe; 80 Ca; 50Mg; 800 солесодерж.; pH ~7; жесткость 6 мг-экв/дм ³ . <i>Товарный элюат</i> , г/дм ³ : 25–30 Ni; 10–15 Cu
КФГМ-7	<i>Дренажные воды</i> мг/дм ³ : 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</i> , мг/дм ³ : 0,1 Ni, Mn; 1,0 Cu, Zn; 0,3 Fe; 100 Ca; 65 Mg; 200 Na; 1000 солесодержание; жесткость 7 мг-экв/дм ³ ; 0,03 Pb; pH 6,5–8,5	<i>Очищенная вода в водооборот металлургического предприятия</i> , мг/дм ³ : 0,01 Mn; 0,001 Fe; 0,002 Zn, 0,0005 Pb; 35 Mg; pH 7–8
«Метозоль»	Технологические растворы, г/дм ³ : 0,012-0,2 In; 62–67 Zn; 5,5–6,5 Fe; 18–20 H ₂ SO ₄	<i>Остаточная концентрация индия</i> : In ≤ 0,001 г/дм ³	<i>Товарный элюат индия</i> : 3,5–4,5 In г/дм ³

Далее будет приведено описание разработанных согласно указанной классификации технологических схем.

Очистка карьерных вод Сафьяновского месторождения; при разработке технологической схемы (Рисунок 21) приняты исходные данные: производительность – 55,5 м³/час; режим работы – непрерывный, 365 суток в год.

Основные стадии:

– очистка от механических примесей на фильтре с кварцевым песком (~1 мм) и удельной объемной скоростью ~7 час⁻¹. Объем фильтроцикла на механическом фильтре определяется перепадом давления на его входе и выходе, а также увеличением содержания взвешенных веществ в воде после фильтрации;

– двухступенчатая сорбция из фильтрата на Lewatit TP207: в начале меди, а затем цинка; удельный объем фильтроцикла по цинку до проскока (Zn = 0,01 мг/дм³) при ДОЕ ≈ 15 г/дм³ смолы. При повышенном содержании, мг/дм³: 400 Ca²⁺, 90 Mg²⁺ из первых 20–30 у.о. раствора они интенсивно поглощаются, мг/дм³: 270 Ca²⁺, 70 Mg²⁺: при последующей сорбции происходит замещение в фазе смолы ранее сорбированных катионов жесткости медью и цинком, содержание которых снижалось до ПДК; извлечение цинка при сорбции ≥ 99,0 %;

– регенерация Lewatit TP207 подачей элюента (130–180 г/дм³ H₂SO₄) «снизу-вверх»; степень десорбции ≥ 99 %. Первая фракция элюата (0,8 у.о.), г/дм³: 0,02 Zn; 0,0008 Cu; 0,001 Fe; 3–5 H₂SO₄ – на нейтрализацию; вторая (товарная): 20–22 Zn, 0,7–0,8 Cu, 0,01–0,02 Fe, третья: 1–2 Zn; 0,2–0,3 Cu; 0,01 Fe; 130 H₂SO₄ – на доукрепление H₂SO₄ и регенерацию смолы;

- отмывка и взрыхление регенерированного Lewatit TP207 водой;
- корректировка pH очищенной воды до 7,0–8,5 раствором NaOH.

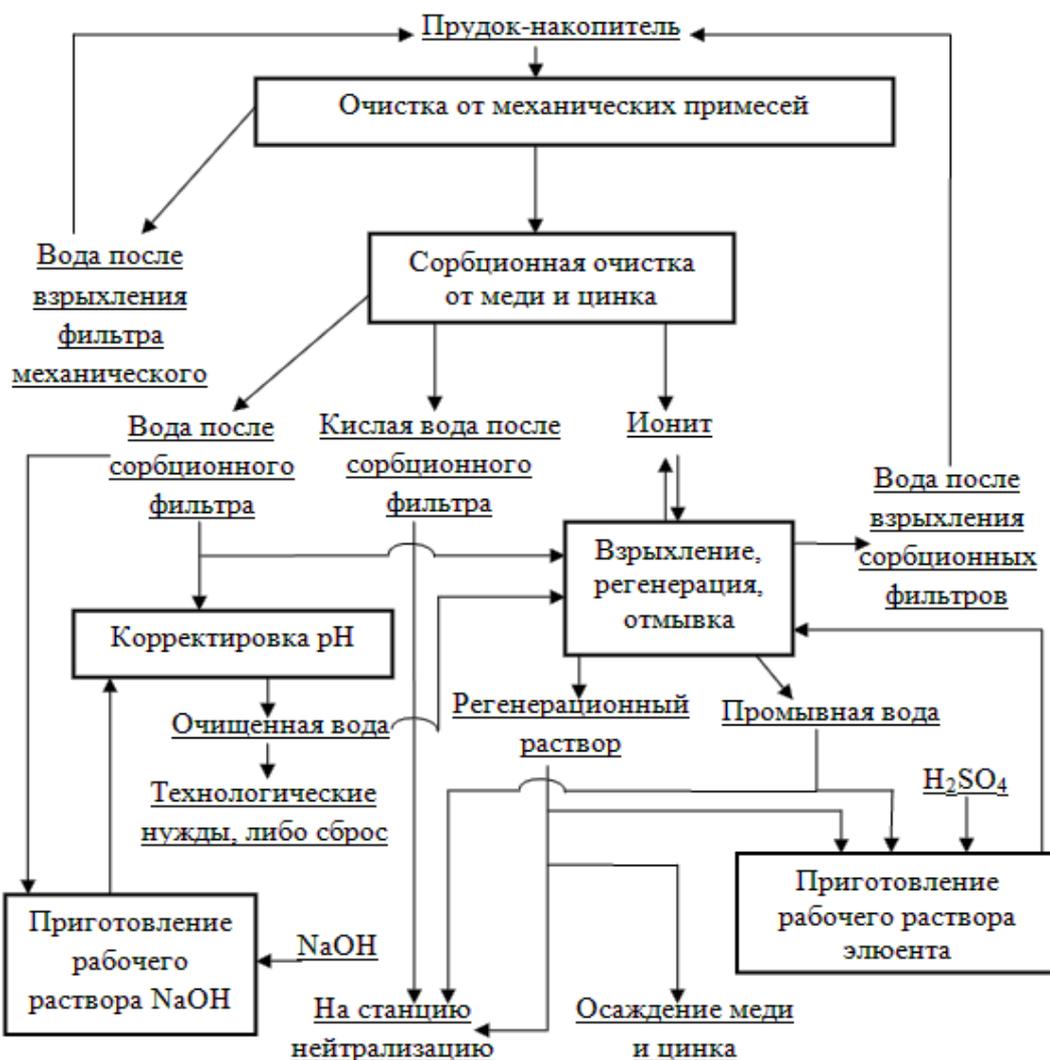


Рисунок 21 - Технологическая схема очистки карьерных вод Сафьяновского месторождения

В состав цепи аппаратов входят:

- два фильтра осветлительных ФОВ–3,0–0,6 с производительностью 70 м³/час (один в резерве); загрузка (кварцевый песок): высота 1,26 м, объем 4 м³;
- четыре фильтра параллельноточных ФИПа I–2,0–0,6 производительностью 80 м³/час (один в резерве); загрузка (Lewatit TP207): высота 1 м, объем 7 м³.

Общие капитальные затраты 102 млн. руб; затраты на 1 м³ очищенной воды ~4 руб; содержание узла очистки ~2 млн. руб/год; окупаемость капитальных и эксплуатационных затрат по очистке ~10 лет.

Очистка шахтных вод медного рудника до качества питьевой воды. При разработке технологической схемы (Рисунок 22) приняты исходные данные: производительность – 500 м³/час; режим работы – непрерывный, 365 суток в год.

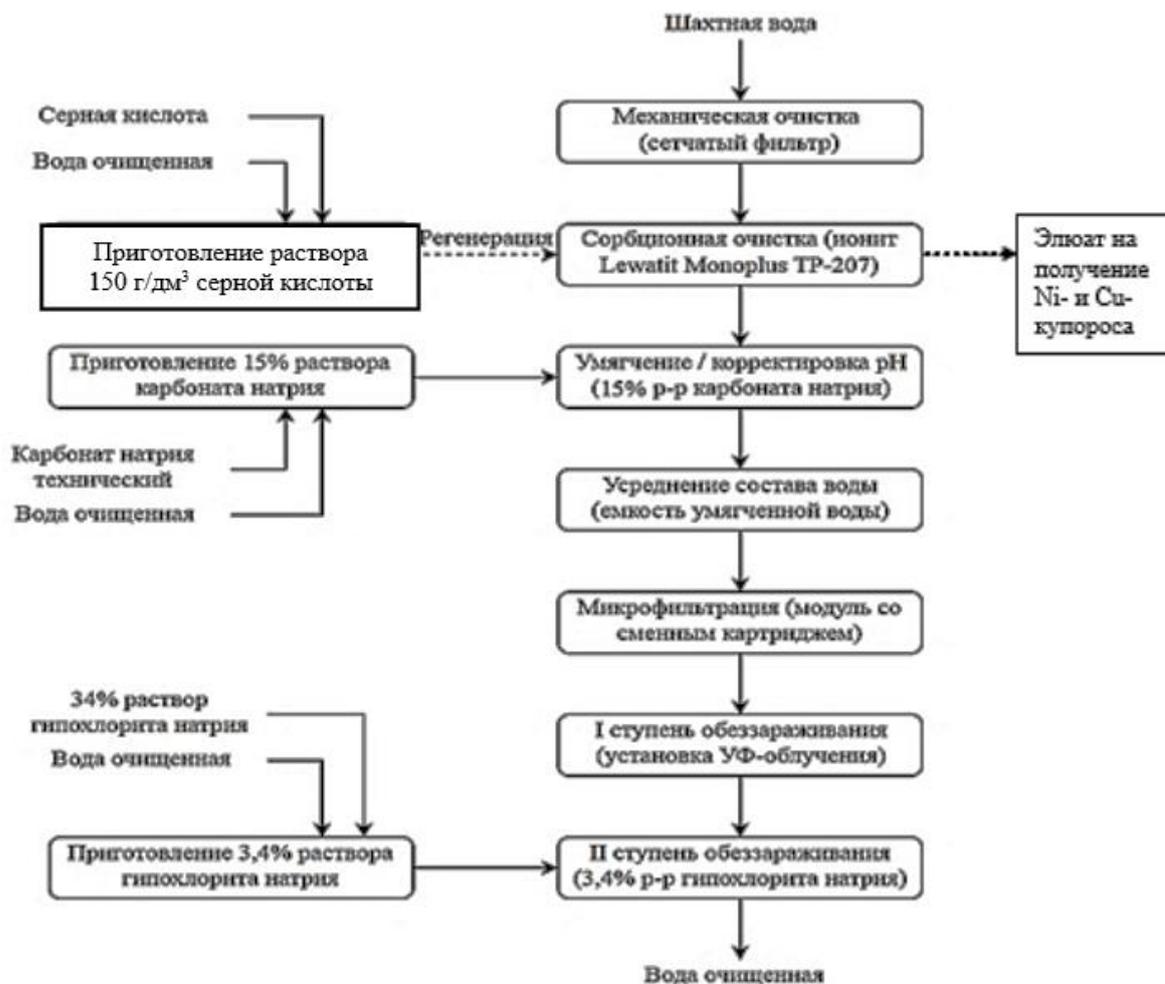


Рисунок 22 - Базовая технологическая схема очистки шахтной воды

Основные стадии технологической схемы переработки шахтной воды:

- очистка от механических примесей на фильтре с кварцевым песком (1–2 мм);
- сорбция из фильтрата на Lewatit TP207 в двух последовательно соединенных колоннах; коэффициенты разделения цветных металлов от ионов жесткости ($D_{Cu+Zn/Ca} > 100$);
- умягчение воды после сорбционной очистки 10 % раствором Na_2CO_3 , вследствие повышенного уровня общей жесткости очищенной воды ($\sim 9,0$ ммоль/дм³); состав после сорбции и умягчения: $< 0,006$ Mn, Ni; $0,003$ – $0,006$ Cu; 8 – 12 Si; общая жесткость $\sim 6,0$; pH 7 – 8 ;
- обеззараживание 34 % раствором NaOCl с расходом $2 \cdot 10^{-5}$ у.о., состав после обеззараживания: $< 0,006$ Mn, Ni, Cu; $9,0$ Si; 80 – 150 Na; общая жесткость 5 – 6 ; pH $8,0$;
- регенерация Lewatit TP207 подачей 6 у.о. элюента (160 г/дм³ H_2SO_4) «снизу-вверх» в течение 5 – 6 час; степень десорбции ≥ 99 %. Товарная фракция элюата ($1,5$ – 2 у.о.), содержит 20 – 22 г/дм³ Ni и направляется на получение никелевого купороса по действующей технологии.

Для улучшения показателей очистки воды на основании проведенных исследований была разработана альтернативная технологическая схема очистки дренажных вод (Рисунок 23), включающая обработку исходной воды раствором перманганата калия, механическую фильтрацию через кварцевый песок и сорбционную очистку на реагенте КФГМ-7. По мере необходимости она может быть

дополнена и другими стадиями очистки, что позволит получить воду, соответствующую нормативным требованиям.

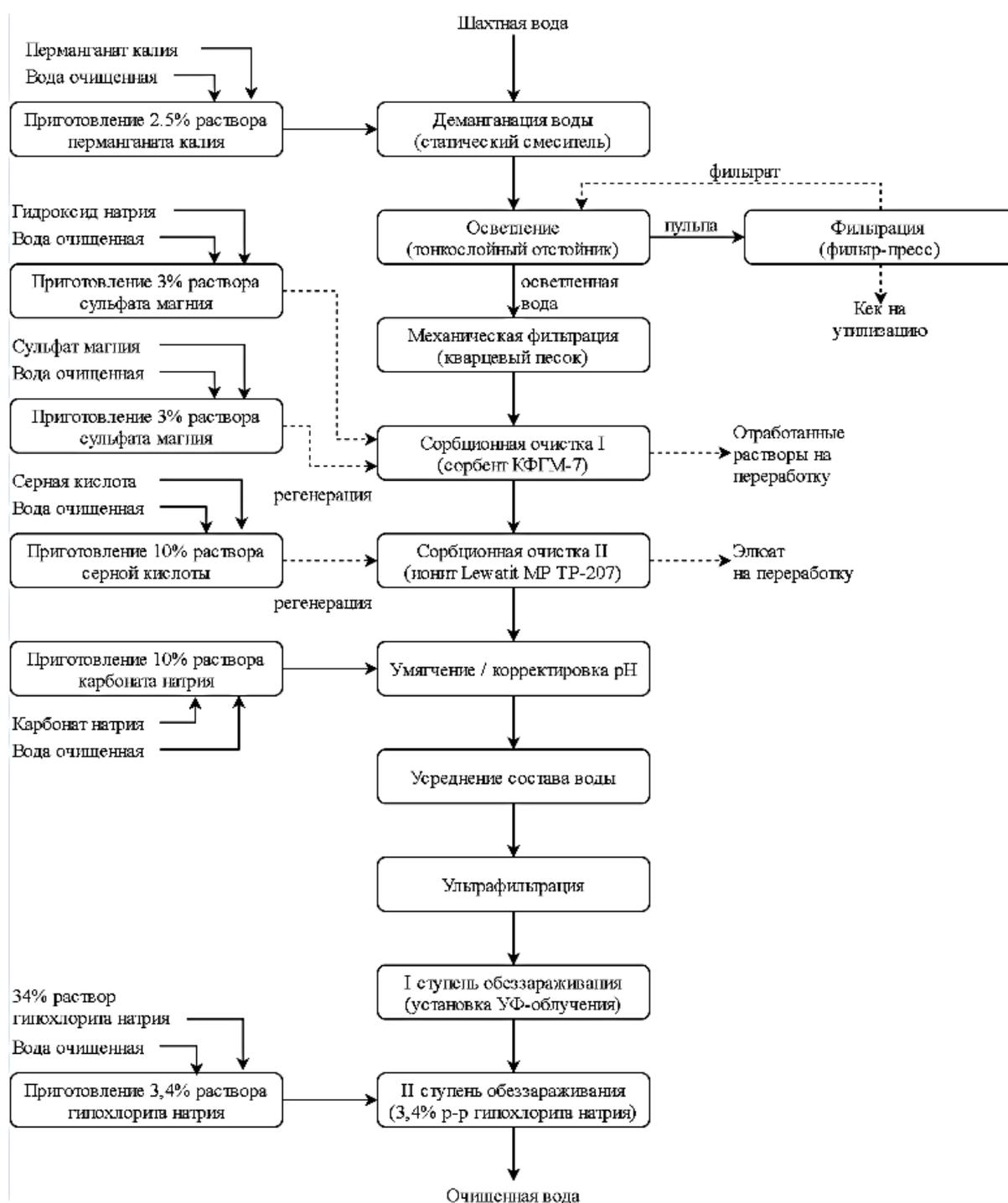


Рисунок 23 - Альтернативная технологическая схема очистки шахтной воды

Очистка шахтной воды с использованием перманганата калия продемонстрировала 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 KMnO_4 ионы Mn^{2+} , Fe^{2+} окисляются до Mn^{4+} , Fe^{3+} 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 $Mg(OH)_2$, содержащимся в структуре сорбента.

В случае трехступенчатой схемы очистки возможно достаточно селективно извлекать ионы никеля и меди, нивелируя влияние прочих ионов. Из шахтной воды катионы сорбируются в порядке: $Cu > Ni > Zn > Fe > Mn > Ca > Mg > Na$, что позволяет производить насыщение первой колонны по меди с последующим выводом сульфата меди; очистка и концентрирование никеля происходит на второй ступени.

При сравнении разработанной сорбционной технологии с также исследованной в работе мембранной технологией обработки воды выявлены следующие преимущества: возможность получения товарного элюата для извлечения цветных металлов за счет селективного ионного обмена; стоимость 1 м^3 очищенной воды по сорбционной технологии $\sim 46,7$ руб., по технологии обратного осмоса $\sim 68,7$ руб., что обусловлено затратной выпарной технологией переработки концентратов, капитальные вложения в установку обратного осмоса и выпарную установку $\sim 819,3$ млн. руб.

Общая сумма капитальных вложений на сорбционную установку составляет ~ 551 млн. руб. (без учета НДС); дополнительно возможно получить ~ 8 т медного купороса и ~ 22 т никелевого купороса с экономическим эффектом ~ 4 млн. руб./год. Эколого-экономический эффект от предотвращения загрязнения окружающей среды, в частности водоемов, рассчитанный по «Методике определения предотвращенного экологического ущерба» Госкомэкологии РФ, составляет сотни ($\sim n \cdot 100$) млн. руб/год.

Очистка дренажных вод на металлургическом предприятии по производству свинца «Производство сплавов цветных металлов», включающая стадии:

– обработка исходной воды $KMnO_4$ в течение 0,5 час с получением жидкой фазы, $мг/дм^3$: 0,8–0,9 Mn; 1,5–1,8 Fe; 0,03–0,05 Pb; 0,1–0,2 Zn;

– механическая фильтрация через кварцевый песок ($\sim 1,0$ мм), удельный объем (60/110) и состав фильтрата, $мг/дм^3$: 0,013/0,035 Mn; 0,002/0,007 Fe; 0,001/<0,001 Pb; 0,008/0,004 Zn;

– доочистка фильтрата на минеральном сорбенте КФГМ-7 до НДС с получением очищенной воды состава, $мг/дм^3$: 0,01 Mn; 0,001 Fe; 0,0005 Pb; 0,002 Zn; pH 7–8.

Промышленная установка извлечения тяжелых металлов из дренажных вод производительностью $10 \text{ м}^3/\text{час}$ внедрена и эксплуатируется на АО «Уралэлектромедь» с перспективой ее расширения и модернизации. Очищенная вода используется в замкнутом водообороте, полученный осадок может рассматриваться в качестве сырья для цементной промышленности, либо утилизироваться.

Извлечение индия из технологических растворов цинкового производства, согласно принципиальной схеме (Рисунок 24) с исходными данными: производительность – $4 \text{ м}^3/\text{час}$; режим работы – 300 суток в год.

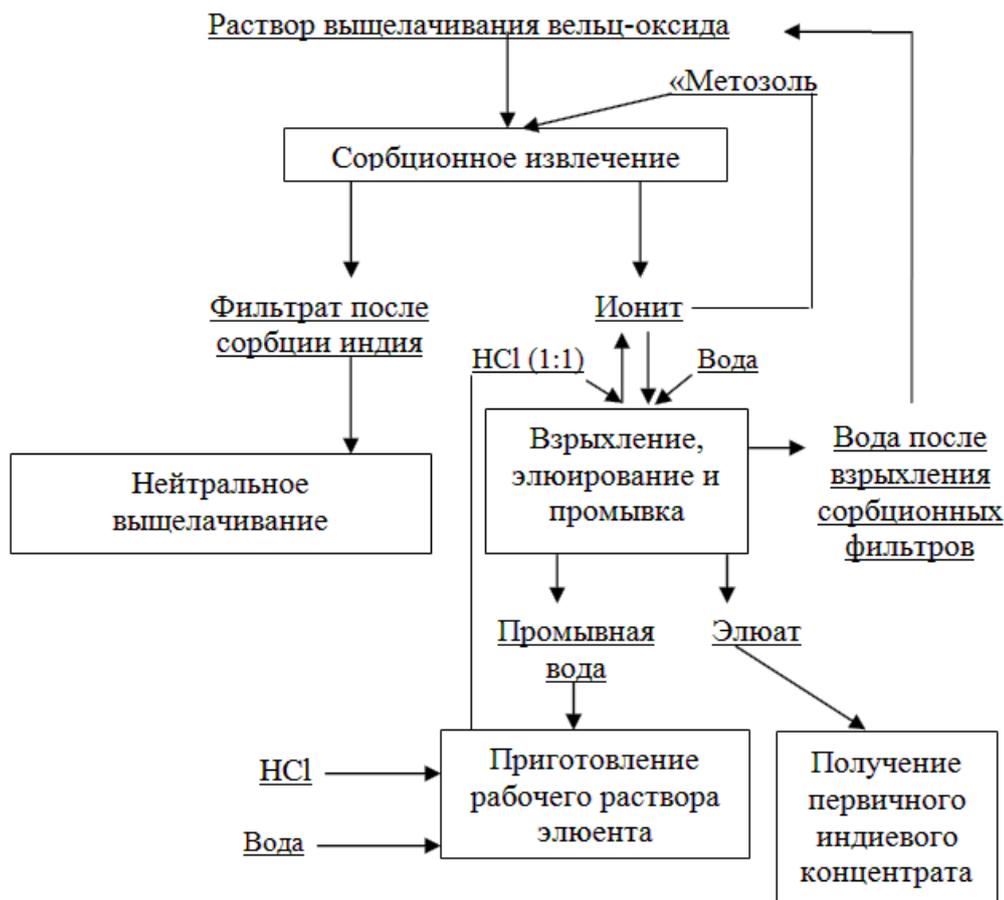


Рисунок 24 - Схема извлечения индия из растворов цинкового производства

Основные стадии извлечения индия из растворов цинкового производства:

– сорбция индия на «Метозоль» при подаче исходного раствора «сверху вниз» на каскад последовательно работающих сорбционных фильтров №№ 1–4 в составе четырех ступеней (I–IV), что определяется отношением значений динамической обменной емкости, мг/г: ПДОЕ/ДОЕ = $49,5/12,5 \approx 4$ при удельной объемной скорости 1 час^{-1} и температуре $55\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$. Загрузка реагента «Метозоль» в каждом фильтре определяется производительностью по исходному раствору и составляет 4 м^3 (200 кг); продолжительность цикла – 40 час, по окончании которого фильтр № 1 выводят на взрыхление загрузки и десорбцию, а на сорбцию вслед за фильтром № 4 подключают фильтр № 5, в качестве фильтра IV ступени. Исходный раствор подают на фильтр № 2 в качестве I ступени. По истечении очередного цикла сорбции на десорбцию выводят фильтр № 2, а на сорбцию после фильтра № 5 подключают фильтр № 1 (регенерированный), который работает как фильтр IV ступени. Режим сорбции индия обеспечивает достижение $\text{ПДОЕ}_{\text{In}} \approx 50 \text{ мг/г}$ для «Метозоль» и степень извлечения металла не менее 95 %;

– десорбция индия 4 м^3 раствора $150\text{--}180 \text{ г/дм}^3 \text{ HCl}$ ($1,5\text{--}1,7 \text{ г/дм}^3 \text{ In}^{3+}$) за 3–4 час; отмывка ионита от кислоты 4 м^3 деионизированной воды за 2 час;

– переработка на первичный In-концентрат укрепленного элюата ($3,5\text{--}4,5 \text{ г/дм}^3 \text{ In}^{3+}$), полученного при повторной регенерации свежих порций «Метозоль».

При лабораторной и опытно-промышленной отработке технологии извлечения индия были выявлены оптимальные параметры иммобилизации монтмориллонита на

кварцевом песке для осуществления динамического режима сорбции: соотношение «Метозоль»: флокулянт: кварцевый песок – 1:0,004:75.

Методами многомерного регрессионного анализа и компьютерного моделирования выведены регрессионные уравнения зависимости основных показателей (Y_i) от величины параметров (X_j) исследованных процессов сорбции:

$$Y_1 = -8,949 - 0,264X_1X_2 + 1,188X_2X_3 - 1,297X_2X_4 + 3,269X_3X_4 + 0,198X_1^2 - 0,036X_2^2 - 1,297X_3^2 - 0,005X_4^2; R^2 = 0,99,$$

где $Y_1 = (5-60)$ мг/г – ПДОЕ сорбента по индию; $X_1 = (0,4-6)$ час⁻¹ – удельная скорость пропускания раствора; $X_2 = (10-140)$ мг/дм³ – исходная концентрация индия в растворе; $X_3 = (293-343)$ К – температура; $X_4 = (15-110)$ г/дм³ – концентрация серной кислоты в исходном растворе (Рисунок 25).

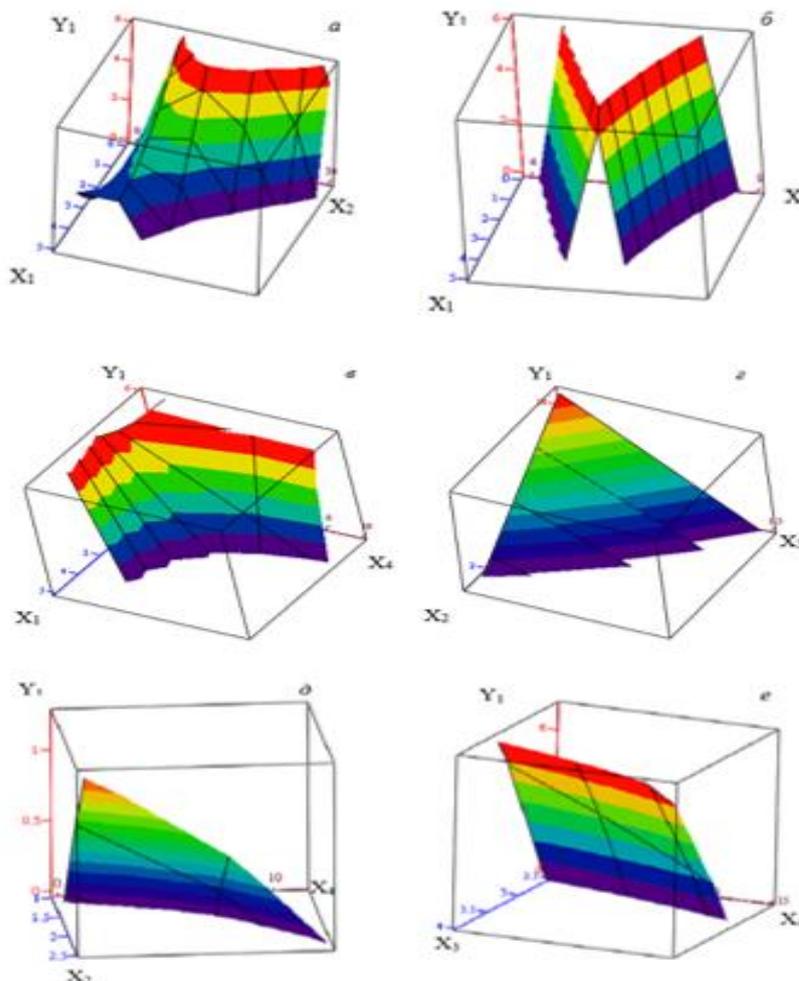


Рисунок 25 - Зависимость величины функций 3D: $Y_{1(i,j)} = f(X_i, X_j)$, от значений параметров X_i, X_j : 1,2 (а); 1,3 (б); 1,4 (в); 2,3 (г); 2,4 (д); 3,4 (е)

При переработке 28800 м³/год производственных растворов (~0,08 г/дм³ In) планируется получить ~2,4 т/год индия на сумму ~21,7 млн. руб или ~10 млн. руб/год прибыли.

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 (β , %) в зависимости от температуры, кислотности растворов и удельного расхода сорбентов:

– на органических сорбентах:

Purolite S955, Lewatit TP260: 95–99 In^{3+} , Fe^{3+} ; 1–90 Zn^{2+} , Fe^{2+} ;

Lewatit TP207: 99–99,9 Cu^{2+} ; 65–77 Ni^{2+} ; 21–30 Mn^{2+} ;

– на минеральных сорбентах:

КФГМ–7: 17–88 Mn ; 32–47 Fe ; 14–47 Pb ; 64–95 Zn ;

ММ: 28–99 Zn^{2+} ; 6–55 Fe^{2+} ; 9–97 Ni^{2+} ; 8–99 Cu^{2+} ; 49–51 Pb^{2+} ;

«Метозоль»: 40–70 In^{3+} ; 14–39 Fe^{3+} ;

б) СОЕ/ДОЕ сорбентов (ммоль/дм³) 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:

In^{3+} : Lewatit TP260 > Purolite S955 > Lewatit TP272;

Fe^{3+} , Zn^{2+} : Purolite S955 > LewatitTP260 > LewatitTP272;

Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} : «Экозоль» > ММ- Na^+ > ММ- Ca^{2+} ;

г) сорбция гидратированных катионов исследованных сорбтивов на органических и минеральных сорбентах соответствует моделям Ленгмюра и Фрейндлиха; для Ni^{2+} и Mn^{2+} в области высоких равновесных концентраций элементов выявлена ступенчатая адсорбция по модели Дубинина-Радушкевича на Lewatit TP207, вследствие преимущественного взаимодействия «сорбат–сорбат» по физическому механизму, обусловленному молекулярными силами притяжения;

д) сорбция катионов In^{3+} , Fe^{3+} , 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 ($k_1 = (0,04–3,24) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $R_1^2 = 0,91–0,99$) и псевдвторого ($k_2 = (0,11–17,0) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $R_2^2 = 0,97–0,99$) порядков удовлетворительно описывают равновесные характеристики по сорбции In^{3+} , Fe^{3+} , 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 ($\Delta E = 6–35 \text{ кДж/моль}$) соответствуют диффузионным процессам; для «Метозоль» и Fe^{3+} $\Delta E = 47–70 \text{ кДж/моль}$, 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 In^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} с полифункциональными смолами Purolite S955, Lewatit TP260, TP272, TP207 и минеральными сорбентами «Метозоль», «Экозоль-401»:

– при сорбции In^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} положительные значения изменения энтальпии ΔH , кДж/моль: ≤ 50 синтезированные смолы; ≤ 40 «Метозоль», характерны для эндотермического процесса;

– при сорбции Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} отрицательные значения изменения энтальпии – ΔH , кДж/моль: ≤ 16 монтмориллониты, характеризуют экзотермический эффект;

– положительные значения изменения энтропии ΔS , 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: $-\Delta G = 10\text{--}40$ 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 экспериментам, 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 ($n \cdot 100$) 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Тимофеев, К.Л. Закономерности процессов сорбционного равновесия при извлечении цинка, кальция и магния из сточных вод аминокислотными амфолитами / **К.Л. Тимофеев**, С.С. Набойченко // *Металлург*. – 2013. – № 2. – С. 35–38; 0,25 п.л./0,13 п.л.

Timofeev, K.L. Mechanism of sorption equilibrium in the recovery of zinc, calcium, and magnesium from waste water by the use of iminodiacetate resins / K.L. Timofeev, S.S. Naboichenko // Metallurgist. – 2013. – Vol. 57. – № 1–2. – P. 95–99; 0,31 п.л./0,16 п.л. (Scopus, Web of Science).

2. Тимофеев, К.Л. Кинетика сорбции цинка, кальция и магния из водных растворов аминокислотным ионом Lewatit TP 207 / **К.Л. Тимофеев**, С.С. Набойченко, А.Б. Лебедь, Л.Ф. Акулич // *Цветные металлы*. – 2013. – № 8. – С. 59–64; 0,38 п.л./0,19 п.л.

Timofeev, K.L. Kinetics of zinc, calcium and magnesium sorption from water solutions, using the amine-diacetic ionite - Lewatit TP-207 / K.L. Timofeev, S.S. Naboichenko, A.B. Lebed, L.F. Akulich // Tsvetnye Metally. – 2013. – № 8. – P. 59–64; 0,38 п.л./0,19 п.л. (Scopus).

3. Королев, А.А. Организация рационального водопользования на ОАО «Уралэлектромедь» путем регенерации производственных растворов / А.А. Королев, А.Т. Крестьянинов, В.К. Гугля, **К.Л. Тимофеев** // *Цветные металлы*. – 2014. – № 10. – С. 99–102; 0,25 п.л./0,05 п.л.

Korolev, A.A. Organization of water management at Uralelectromed JSC by regenerating industrial solutions / A.A. Korolev, A.T. Krestyaninov, V.K. Guglya, K.L. Timofeev // Tsvetnye Metally. – 2014. – № 10. – P. 99–102; 0,25 п.л./0,05 п.л. (Scopus).

4. Тимофеев, К.Л. Исследование кинетики совместной сорбции ионов индия и железа на полифункциональном катионите / **К.Л. Тимофеев**, А.В. Усольцев, С.С. Набойченко, Г.И. Мальцев // *Вестник Омского университета*. – 2015. – № 3. – С. 55–61; 0,38 п.л./0,19 п.л.

5. Тимофеев, К.Л. Сорбция индия, железа и цинка из многокомпонентных систем на аминокислотных смолах / **К.Л. Тимофеев**, А.В. Усольцев, Г.И. Мальцев, И.Л. Тутубалина // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2015. – № 3. – С. 273–278; 0,38 п.л./0,19 п.л.

6. Тимофеев, К.Л. Кинетика сорбции ионов индия, железа и цинка слабокислотными катионитами / **К.Л. Тимофеев**, А.В. Усольцев, С.А. Краюхин, Г.И. Мальцев // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2015. – Т. 15. – № 5. – С. 720–729; 0,63 п.л./0,32 п.л.

7. Свиридов, А.В. Очистка промышленных стоков алюмосиликатными сорбентами / А.В. Свиридов, Е.В. Ганебных, Г.И. Мальцев, **К.Л. Тимофеев** // *Цветные металлы*. – 2015. – № 12. – С. 42–47; 0,32 п.л./0,05 п.л.

Sviridov, A.V. Waste water treatment using silica-alumina sorbents / A.V. Sviridov, E.V. Ganebnykh, G.I. Maltsev, **K.L. Timofeev** // *Tsvetnye Metally*. – 2015. – № 12. – P. 42–47; 0,32 п.л./0,05 п.л. (Scopus)

8. Тимофеев, К.Л. Сорбционная очистка никелевых растворов от металлов-примесей / **К.Л. Тимофеев**, С.А. Краюхин, Г.И. Мальцев // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16. № 1. – С. 157–165; 0,56 п.л./0,28 п.л.

9. Тимофеев, К.Л. Извлечение индия из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами / **К.Л. Тимофеев**, Г.И. Мальцев, А.В. Свиридов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59. – № 7. – С. 35–41; 0,44 п.л./0,22 п.л.

Timofeev, K.L. Indium extraction from solutions with modified aluminosilicates / Timofeev K.L., Maltsev G.I., Sviridov A.V. // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya. – 2016. – Vol. 59. – № 7. – P. 35-41; 0,38 п.л./0,19 п.л. (Web of Science)

10. Тимофеев, К.Л. Кинетика сорбции ионов индия, железа, цинка на модифицированном монтмориллоните / **К.Л. Тимофеев**, Г.И. Мальцев, А.В. Свиридов // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2017. – Т. 58. – № 3. – С. 135–143; 0,53 п.л./0,27 п.л.

Timofeev, K.L. Sorption kinetics of indium, iron, and zinc ions on modified montmorillonite / Timofeev, K.L., Maltsev, G.I. & Sviridov, A.V. // Moscow University Chemistry Bulletin. – 2017. – Vol. 72. – № 3. – P. 128–134; 0,44 п.л./0,22 п.л. (Scopus).

11. Тимофеев, К.Л. Сорбционная технология извлечения индия из растворов цинкового производства / **К.Л. Тимофеев**, Г.И. Мальцев, А.В. Усольцев, С.С. Набойченко // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2017. – № 2. – С. 43–50; 0,50 п.л./0,25 п.л.

Timofeev, K. L. Sorption technology of recovery of indium from solutions of zinc production / K. L. Timofeev, G. I. Maltsev, A. V. Usoltsev, S. S. Naboichenko // Russian Journal of Non-Ferrous Metals 2017. – Vol. 58. – p. 225–230; 0,38 п.л./0,19 п.л. (Web of Science).

12. Тимофеев, К.Л. Сорбция индия на модифицированном монтмориллоните в динамическом режиме / **К.Л. Тимофеев**, Г.И. Мальцев, А.В. Свиридов, А.В. Усольцев // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. – № 4. – С. 437–442; 0,38 п.л./0,19 п.л.

Timofeev, K.L. Sorption of indium over modified montmorillonite in dynamic mode / K. L. Timofeev, G. I. Mal'tsev, A. V. Sviridov, A. V. Usoltsev // Chemistry for Sustainable Development. – 2017. – Vol 25. – № 4. – P 404-409; 0,38 п.л./0,19 п.л. (Web of Science)

13. Timofeev, K.L. Deep treatment of copper plant waste water streams with water recycling / **K.L. Timofeev**, А.В. Lebed, А.А. Malyutin // *Solid State Phenomena*. 2017. – Vol. 265. – P. 937–944; 0,50 п.л./0,25 п.л. (Scopus).

14. Курдюмов, В.Р. Технология комплексной очистки шахтной воды с попутным извлечением цветных металлов / В.Р. Курдюмов, **К.Л. Тимофеев**, А.Б. Лебедь, Г.И. Мальцев // Цветные металлы. – 2017. – № 12. – С.25–29; 0,31 п.л./0,10 п.л.

Kurdiumov, V.R. Technology of integrated treatment of mine water with accompanying extraction of non-ferrous metals / V.R. Kurdiumov, K.L. Timofeev, A.B. Lebed, G.I. Maltsev // Tsvetnye Metally. – 2017. – № 12. – P. 25–29.; 0,31 п.л./0,11 п.л. (Scopus).

15. Курдюмов, В.Р. Особенности очистки шахтной воды по технологии обратного осмоса / В.Р. Курдюмов, **К.Л. Тимофеев**, С.А. Краюхин // Водоснабжение и санитарная техника. – 2018. – № 11. – С. 48–56; 0,56 п.л./0,20 п.л.

16. Тимофеев, К.Л. Термодинамические параметры сорбции ионов никеля, меди и цинка на природном и модифицированном монтмориллоните / **К.Л. Тимофеев**, Г.И. Мальцев, А.В. Свиридов // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2018. – № 12. – С. 78–85; 0,50 п.л./0,25 п.л.

17. Timofeev, K. Sorption and membrane technologies for mine water purification / **K. Timofeev**, V. Kurdiumov, G. Maltsev // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 946. – P. 621–627; 0,44 п.л./0,15 п.л. (Scopus).

18. Курдюмов, В.Р. Сорбция ионов никеля (II) на катионите с хелатными группами иминодиуксусной кислоты / В.Р. Курдюмов, **К.Л. Тимофеев**, Г.И. Мальцев // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2019. – Т. 61. – № 11. – С. 63–71; 0,56 п.л./0,15 п.л.

Kurdiumov, V.R. Sorption of nickel (II) ions by chelating resin with iminodiacetate functionality / V.R. Kurdiumov, K.L. Timofeev, G.I. Maltsev // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya. – 2019. – Vol. 62. – № 11. – P. 63–71; 0,56 п.л./0,15 п.л. (Web of Science).

19. Курдюмов, В.Р. Сорбционное извлечение ионов никеля (II) и марганца (II) из водных растворов / В.Р. Курдюмов, **К.Л. Тимофеев**, Г.И. Мальцев, А.Б. Лебедь // Записки Горного института. – 2020. – Т. 242. – С. 209–217; 0,56 п.л./0,15 п.л.

Kurdiumov, V.R. Sorption of nickel (II) and manganese (II) ions from aqueous solutions / V.R. Kurdiumov, K.L. Timofeev, G.I. Maltsev, A.B. Lebed // Journal of Mining Institute. – 2020. – Vol. 242. – P. 209–217; 0,56 п.л./0,15 п.л. (Scopus, Web of Science).

Патенты:

20. Способ очистки растворов от селена и мышьяка: пат. 2592596 Рос. Федерация: С02F 1/62 / А.А. Королев, Д.С. Финеев, С.А. Краюхин, **К.Л. Тимофеев**, Е.Е. Субботин, И.Л. Тутубалина; патентообладатель АО «Уралэлектромедь». № 2014153095/05; заявл. 25.12.2014; опубл. 20.07.2016. Бюл. № 21.

21. Способ селективного извлечения индия из сульфатных цинковых растворов: пат. 2635584 Рос. Федерация: С22В 58/00, С22В 3/24 / **К.Л. Тимофеев**, А.В. Свиридов, Г.И. Мальцев, В.В. Свиридов, А.В. Усольцев; патентообладатель К.Л. Тимофеев. № 2016114800; заявл. 15.04.2016; опубл. 17.10.2017. Бюл. № 29.

22. Способ комплексной очистки шахтных вод: пат. 2666859 Рос. Федерация: С02F 1/28, С02F 1/42, В01J 45/00, С02F 101/10, С02F 103/10 / А.А. Королёв, А.Т. Крестьянинов, С.А. Краюхин, **К.Л. Тимофеев**, В.А. Кочин, В.Р. Курдюмов; патентообладатель Акционерное общество «Уралэлектромедь». № 2016147246; заявл. 01.12.2016; опубл. 01.06.2018. Бюл. № 16.

Монографии:

23. Усольцев Алексей. Органические и минеральные сорбенты при получении индия / Алексей Усольцев, Геннадий Мальцев, **Константин Тимофеев**

/ Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing Gmbx & Co. KG. – 2014. – 184 с. – ISBN: 978-3-659-83460-8; 13,22 п.л./6,61 п.л.

24. Мальцев Геннадий. Кондиционирование стоков горно-металлургических предприятий / Геннадий Мальцев, **Константин Тимофеев** / Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing Gmbx & Co. KG. – 2017. – 308 с. – ISBN:978-3-330-08164-2; 22,14 п.л./11,07 п.л.

25. Тимофеев Константин. Выделение цветных и редких металлов из промпродуктов / **Константин Тимофеев**, Геннадий Мальцев / Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing Gmbx & Co. KG. – 2019. – 437 с. – ISBN: 978-613-9-84237-7; 31,4 п.л./15,7 п.л.

26. Курдюмов Василий. Сорбция никеля и марганца из шахтных вод / Василий Курдюмов, Геннадий Мальцев, **Константин Тимофеев** / Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing Gmbx & Co. KG. – 2020. – 280 с. – ISBN: 978-620-2-80361-8; 20,12 п.л./10,06 п.л.

Другие публикации:

27. Тимофеев, К.Л. Без тяжелых металлов: сорбционная доочистка карьерных и подотвальных вод на рудных предприятиях / **К.Л. Тимофеев**, Л.Ф. Акулич // Вода magazine. – 2013. – № 2. – С. 12–14; 0,19 п.л./0,10 п.л.

28. Королев, А.А. Очистка производственных растворов: экология и энергоэффективность / А.А. Королев, В.К. Гугля, С.А. Краюхин, **К.Л. Тимофеев** // ЭКОлогия 2030. – 2014. – С. 22–23; 0,13 п.л./0,07 п.л.

29. Усольцев, А.В. Изучение механизма сорбционного равновесия индия, железа и цинка амино-фосфоновыми ионитами / А.В. Усольцев, С.С. Набойченко, **К.Л. Тимофеев**, И.Л. Тутубалина, С.А. Краюхин // Цветная металлургия. – 2014. – № 4. – С. 45–49; 0,31 п.л./0,10 п.л.

30. Кочин, В.А. Биогидрометаллургическая перколяционная переработка лежалых пиритных хвостов ОАО «Святогор» с последующим тиокарбонидным выщелачиванием остатков с целью извлечения золота/ В.А. Кочин, А.А. Ковязин, **К.Л. Тимофеев**, А.Б. Лебедь // Экология и промышленность России. – 2015. – № 1. – С. 42–44; 0,19 п.л./0,05 п.л.

31. Королев, А.А. Очистка производственных растворов: экология и энергоэффективность / А.А. Королев, **К.Л. Тимофеев**, С.А. Краюхин, В.А. Кочин // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2016. – № 10. – С. 54–57; 0,25 п.л./0,10 п.л.

32. Тимофеев, К.Л. Очистка дебалансовых вод с использованием мембранных технологий / **К.Л. Тимофеев**, А.Б. Лебедь, А.Ю. Малютин // E-Forum (<http://eforum-journal.ru>). – 2017. – № 1. – 12 с; 0,75 п.л./0,35 п.л.