



УДК 661.183:554.726:66.081

Сорбционное извлечение ионов никеля (II) и марганца (II) из водных растворов

В.Р.КУРДЮМОВ¹, К.Л.ТИМОФЕЕВ¹, Г.И.МАЛЬЦЕВ¹, А.Б.ЛЕБЕДЬ²

¹ АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия

² Технический университет УГМК, г. Верхняя Пышма, Россия

Шахтные воды месторождений цветных металлов зачастую загрязнены ионами никеля и марганца. Поступление данных ионов, в особенности никеля, в поверхностные водоемы и подземные водоносные горизонты нежелательно, поскольку оказывает негативное влияние на живые организмы, ухудшает состояние источников питьевого водоснабжения. Одним из перспективных способов, позволяющих селективно извлекать ионы никеля и получать пригодный для дальнейшего использования элюат, является сорбция слабокислотными катионитами с хелатными группами иминодиуксусной кислоты.

В рамках исследования были получены изотермы сорбции ионов никеля и марганца катионитом Lewatit MonoPlus TP 207 в моно- и двухкомпонентных системах. В монокомпонентных системах максимальная статическая обменная емкость (СОЕ) катионита по ионам никеля составляет 952 ммоль/дм³, а в двухкомпонентных – 741 ммоль/дм³, по ионам марганца – 71 ммоль/дм³ и 49 ммоль/дм³ соответственно. Очевидно, что исследуемый катионит обладает большей емкостью по ионам никеля, нежели по ионам марганца.

Установлено влияние роста температуры с 300 до 330 К на сорбцию ионов никеля и марганца: в монокомпонентных системах максимальная степень извлечения первых увеличивается с 65 до 77 % (СОЕ – с 337 до 399 ммоль/дм³), вторых – с 21 до 35 % (СОЕ – с 140 до 229 ммоль/дм³); в двухкомпонентных извлечение ионов никеля возрастает с 59 до 78 % (СОЕ – с 307 до 429 ммоль/дм³), а ионов марганца – снижается с 20 до 17 % (СОЕ – с 164 до 131 ммоль/дм³). Преимущественный рост показателей обусловлен заполнением сорбционных центров ионообменной смолы, являющихся энергетически невыгодными для обмена противоионами при более низкой температуре.

Определено влияние pH раствора на сорбцию: интенсификация процесса для ионов никеля наблюдается в диапазоне pH 8,0-8,5 в монокомпонентном растворе и 8,0-9,0 – в двухкомпонентном, для ионов марганца – в диапазоне 8,0-9,5 в обоих случаях. Рост степени извлечения ионов и обменной емкости ионита по мере увеличения pH связан с появлением однозарядных гидроксокатионов, диссоциацией функциональных групп сорбента и, в некоторой степени, с последующим образованием нерастворимых форм никеля и марганца. Однако с ростом pH наблюдается снижение селективности извлечения никеля: коэффициент разделения ионов уменьшается с 14,0 до 6,0 в диапазоне pH 6,0-11,0.

Ключевые слова: никель; марганец; хелатный катионит; сорбция; ионный обмен; обменная емкость; шахтная вода, очистка воды

Как цитировать эту статью: 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. DOI: 10.31897/PMI.2020.2.209

Введение. Ионы никеля и марганца – наиболее типичные примеси шахтных вод месторождений цветных металлов, наличие которых обусловлено процессами выщелачивания медно-никелевых руд, манганитов, пиролюзитов подземными водами. На одном из подобных отработанных месторождений Урала в результате поступления подземных (артезианских) вод в выработанные пространства шахты, преимущественно находящиеся на глубине 100-300 м, образуются шахтные воды, в значительной степени загрязненные данными ионами (содержание никеля – до 1,5 мг/дм³, марганца – до 0,7 мг/дм³ при pH 6,0-7,0) и влияющие на состояние близлежащих природных водоемов и источников питьевого водоснабжения. Известно, что надежного механизма самоочищения вод от ионов никеля (и других цветных металлов) не существует: никель перераспределяется из одного природного резервуара в другой, взаимодействуя с различными живыми организмами и оставляя нежелательные последствия.

Среди известных способов очистки шахтных вод от ионов никеля и марганца наиболее перспективна сорбция минеральными и синтетическими материалами вследствие высокой степени извлечения металлов и отсутствия вторичного загрязнения обрабатываемой воды по сравнению с традиционными методами очистки [1, 3-5, 9, 10, 12, 23]. Определенный интерес представляет возможность селективного извлечения из шахтных вод ценных примесей, таких как цветные и редкие металлы, при помощи специальных ионообменных смол. Исследованиями установлено, что наилучшее извлечение цветных металлов обеспечивают слабокислотные макропористые катиониты с хелатными группами иминодиуксусной кислоты [11, 13-20]. Схемы с многоступен-



чатой избирательной сорбцией ионов цветных металлов позволяют получить относительно чистые концентрированные монокомпонентные растворы, которые могут быть использованы для производства товарной продукции [7, 22]. При реализации подобных схем важно знать, какое влияние друг на друга могут оказывать содержащиеся в очищаемой воде примеси.

Целью работы является определение основных закономерностей сорбционного извлечения ионов никеля и марганца из водных растворов, включая установление их взаимного влияния, типичным слабокислотным макропористым катионитом с хелатными группами иминодиуксусной кислоты.

Методика исследований. Для сорбционных исследований были подготовлены моно- и двухкомпонентные растворы на основе сульфатов никеля и марганца, растворенных в дистиллированной воде. Содержание ионов металлов в них находилось в пределах 200 ± 20 мг/дм³. Состав модельных растворов обусловлен наличием исследуемых компонентов в реальном объекте – шахтной воде, а их высокие содержания связаны с необходимостью получения информации о закономерностях процесса сорбции, определяемых по результатам химического анализа исходных и конечных растворов, с учетом минимизации возможных ошибок и устранения внешнедиффузионных ограничений.

По результатам ранее проведенных исследований по извлечению цветных металлов из различных растворов в качестве сорбента был выбран катионит Lewatit MonoPlus TP 207 (далее TP 207), являющийся аналогом ионообменных смол Purolite S930 и Amberlite IRC-748 [8]. Катионит был переведен в H⁺-форму с помощью 10 %-го раствора серной кислоты, далее отмыт дистиллированной водой с контролем содержания сульфатов по качественной реакции с хлоридом бария и, наконец, выдержан в течение двух суток при комнатной температуре до постоянного веса, т.е. переведен в воздушно-сухое состояние.

В рамках исследования были определены изменения равновесных концентраций ионов никеля и марганца в моно- и двухкомпонентных растворах при контакте с TP 207 в зависимости от ряда переменных и постоянных параметров. Во-первых, от изменения отношения объема раствора к объему смолы Ж:Т (50-5000) при постоянстве температуры (300 К), pH (6,0), времени контакта (24 ч) и скорости перемешивания (200 об/мин). Для обеспечения выбранных отношений Ж:Т к 50 см³ моно- и двухкомпонентных растворов добавляли 0,01-1 г ионообменной смолы. Во-вторых, от изменения времени контакта раствора со смолой (2-180 мин) при двух значениях температуры (300 и 330 К), постоянстве отношения Ж:Т (200), pH (6,0) и скорости перемешивания (200 об/мин). Исследования фактически были проведены при температурах 300, 310, 320 и 330 К, но в данной статье приведены зависимости для крайних значений, которые наглядно показывают увеличение сорбируемости компонентов в заданном температурном диапазоне. В-третьих, от изменения показателя pH раствора (6,0-11,0) при постоянстве Ж:Т (200), температуре (300 К), времени контакта (180 мин) и скорости перемешивания (200 об/мин). Регулирование pH в щелочной области осуществляли раствором едкого натра.

Содержания ионов никеля и марганца в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Shimadzu AA-7000».

Результаты и их обсуждение. На рис.1 изображены зависимости степени извлечения (β , %) на TP 207 ионов никеля и марганца от отношения Ж:Т из соответствующих монокомпонентных и двухкомпонентного растворов.

В монокомпонентных растворах при отношении Ж:Т = 50 извлечение никеля в 2,3 раза выше, чем марганца, однако при Ж:Т = 5000 оно достигает сопоставимого для обоих ионов уровня. В двухкомпонентном растворе при Ж:Т = 50 извлечение первого в 6,2 раза выше, чем второго, а при Ж:Т = 5000 извлечение второго стремится к нулевому уровню. Исходя из этого, можно сделать вывод о подавлении извлечения ионов марганца из раствора в присутствии катионов никеля.

На рис.2 изображены изотермы сорбции ионов никеля и марганца из монокомпонентных и двухкомпонентных растворов на катионите TP 207, где C_p – равновесная концентрация компонента в жидкой фазе (ммоль/дм³), СОЕ (или Q_p) – статическая обменная емкость ионита по извлекаемому иону (ммоль/дм³).

На представленных изотермах можно выделить области применимости классических моделей мономолекулярной сорбции: Генри – начальные прямолинейные участки; Ленгмюра и Фрейндлиха – следующие участки логарифмического характера. Далее следуют участки экспоненциального вида,

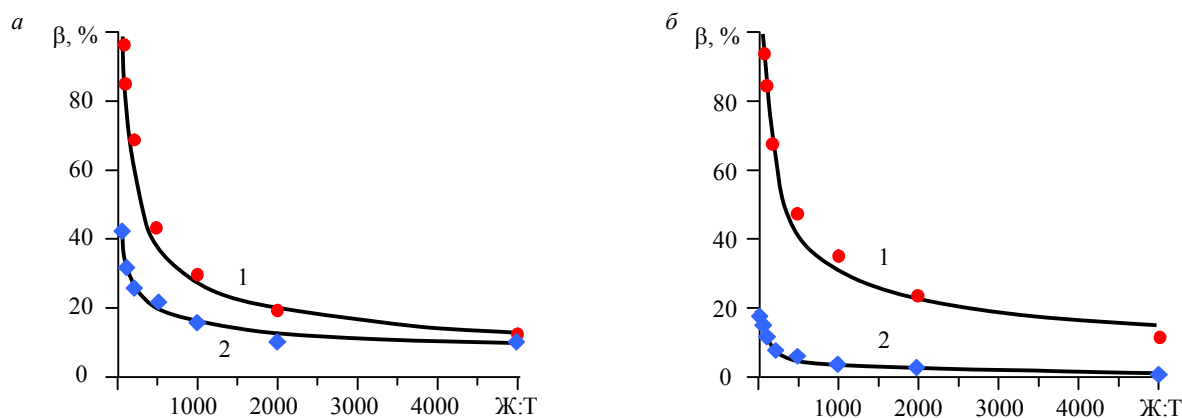


Рис.1. Зависимости степени извлечения ионов Ni^{2+} (1) и Mn^{2+} (2) на ионите TP 207 от отношения Ж:Т в монокомпонентных (а) и двухкомпонентных растворах (б)

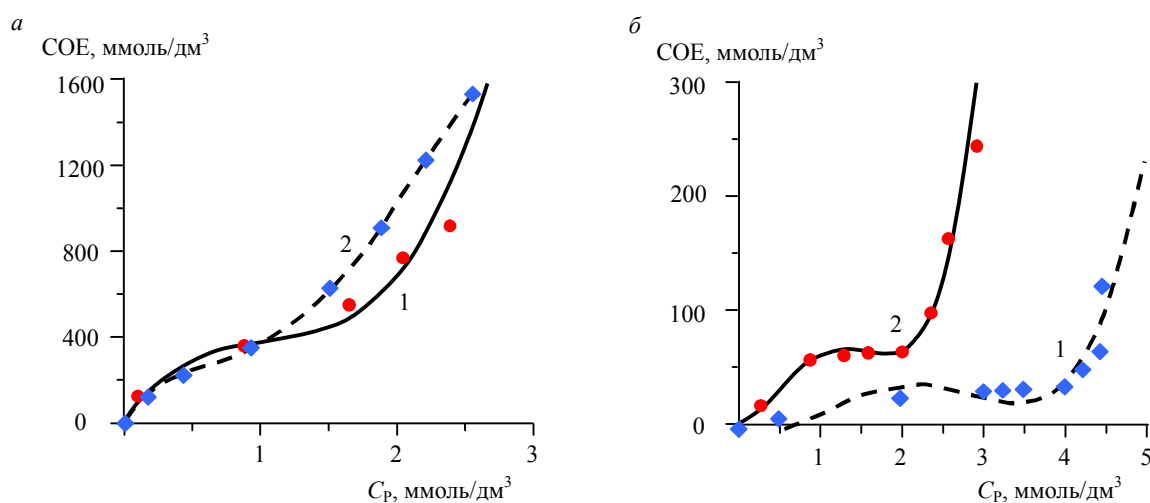


Рис.2. Зависимости статической обменной емкости ионита TP 207 от равновесных концентраций ионов Ni^{2+} (а) и Mn^{2+} (б) в монокомпонентных (1) и двухкомпонентных растворах (2)

которые не могут быть объяснены указанными моделями. Было сделано предположение, что данные области и в целом S-образный вид изотерм соответствуют модели Дубинина-Радушкевича или теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), созданной на основе теории полимолекулярной адсорбции Поляни. В рамках обеих теорий предполагается, что связывание сорбтива сорбентом не прекращается после заполнения мономолекулярного слоя, а продолжается дальше по механизму формирования полимолекулярных слоев в поле действия физических адсорбционных сил. Несмотря на то, что ТОЗМ изначально была сформулирована для объяснения процессов конденсации газообразного вещества в микропорах сорбента, в последнее время ее математический аппарат часто применяется и в отношении сорбции частиц сорбтива из жидкой фазы в полимерную матрицу сорбента [2].

Согласно официальной классификации пористых систем, предложенной М.М.Дубининым и принятой в IUPAC, поры твердых сорбентов могут быть разделены на три группы по размерам: микропоры – до 2 нм, мезопоры – от 2 до 50 нм и макропоры – более 50 нм [21]. Исследуемый катионит TP 207 относится к макропористым смолам, матрицу которых получают сополимеризацией стирола и дивинилбензола в присутствии реагента-порообразователя. Гелевая фаза подобных смол сильно уплотнена и пронизана всеми видами пор (не только макропорами). Согласно Ю.А.Кокотову [6], при сорбции ионитом полярных веществ из жидкой фазы они сначала поглощаются гелевым скелетом с микропорами и только после его насыщения заполняют явные мезо- и макропоры. Возможно, в области высоких равновесных концентраций, соответствующих большим значениям отношения Ж:Т (500-2000), а также в условиях длительной экспозиции



ионообменной смолы в модельных растворах вклад физической адсорбции в целом в сорбционный процесс становится все более значимым, что приводит к резкому росту обменной емкости ионита, наблюдаемому на изотермах. Однако, поскольку данное явление имеет чисто физическую природу и его влияние на процесс сорбции в динамических условиях и при сравнительно небольших концентрациях извлекаемых компонентов будет незначительным, то в рамках исследования ограничимся рассмотрением непосредственно самого ионного обмена и применением классических моделей мономолекулярной сорбции.

При графическом решении изотерм сорбции ионов никеля и марганца определены показатели их извлечения в соответствии с моделями Ленгмюра $C_p/Q_p = C_p/Q_s + 1/(K_{ADS}Q_s)$ и Фрейндлиха $Q_p = K_s C_p^n$ (табл.1), где Q_s – емкость ионита, соответствующая полному заполнению его поверхности мономолекулярным слоем сорбата (ммоль/дм³); K_{ADS} – константа адсорбционного равновесия (показатель «сродства» сорбата к сорбенту); K_s – константа Фрейндлиха, выражающая величину сорбции при равновесной концентрации сорбата; n – степень приближения изотермы сорбции к линейному виду.

Таблица 1

Показатели мономолекулярной сорбции ионов Ni²⁺ и Mn²⁺ на ионите TP 207 из моно- и двухкомпонентных растворов

Элемент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	Q_s , ммоль/дм ³	K_{ADS}	R^2	K_s	n	R^2
Монокомпонентный раствор						
Ni	952,4	0,68	0,964	379,9	0,67	0,979
Mn	70,9	6,05	0,987	60,8	0,11	0,988
Двухкомпонентный раствор						
Ni	740,7	1,02	0,991	379,5	0,60	0,985
Mn	48,6	0,51	0,995	18,5	0,42	0,995

Полученные значения коэффициентов детерминации (R^2) для моделей Ленгмюра и Фрейндлиха сопоставимы. Однако считается, что количественно процесс сорбции характеризует именно первая модель, поэтому дальнейшее рассмотрение извлечения никеля и марганца из модельных систем продолжим, используя именно ее.

Значения показателя Q_s в табл.1 свидетельствуют о существенно большей емкости катионита TP 207 по заполнению монослоя ионами никеля, чем ионами марганца: в 13,4 раза выше в монокомпонентном растворе и в 15,2 раза – в двухкомпонентном. Известно, что константа K_{ADS} характеризует энергию взаимодействия сорбента с сорбатом: чем она больше, тем сильнее взаимодействие. Наиболее информативен данный показатель для многокомпонентных систем. Исходя из значений K_{ADS} в двухкомпонентном растворе можно сделать вывод о том, что взаимодействие катионита TP 207 с ионами никеля в два раза сильнее, чем с ионами марганца.

Известно, что чем меньше радиус гидратируемого иона, тем больше его сродство к катиониту и выше селективность извлечения. Согласно справочным данным, радиус иона Mn²⁺ равен 0,091 нм, а иона Ni²⁺ – 0,074 нм. Следовательно, ионы никеля должны лучше сорбироваться на ионите TP 207 по сравнению с ионами марганца, что подтверждается экспериментальными результатами по извлечению и обменной емкости.

В табл.2 приведены значения коэффициентов распределения ($K_{РАС}$) ионов никеля и марганца в фазе смолы TP 207, определяемых из отношения СОЕ к C_p , при их извлечении из монокомпонентных и двухкомпонентного растворов. Здесь же, применительно к двухкомпонентному раствору, представлены значения коэффициентов разделения (D_p) данных ионов, рассчитываемых из отношения установленных коэффициентов распределения.

В процессе формирования монослоя ионов никеля и марганца на TP 207 коэффициенты распределения уменьшаются до 339 и 33 соответственно при их извлечении из монокомпонентных растворов, и до 386 и 8 соответственно при их извлечении из двухкомпонентного раствора. При этом можно сделать вывод о более быстром заполнении монослоя ионами марганца, что объясняется низкой обменной емкостью катионита TP 207 по указанным ионам.



Таблица 2

Значения коэффициентов распределения и разделения ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} при их сорбции из моно- и двухкомпонентных растворов на ионите TP 207 при разных Ж:Т

Коэффициент	Отношение Ж:Т						
	50	100	200	500	1000	2000	5000
Монокомпонентный раствор							
$K_{РАС} (Ni)$	521,8	521,8	408,4	338,9	375,2	385,7	600,6
$K_{РАС} (Mn)$	41,5	32,7	64,3	84,4	136,4	211,8	378,1
Двухкомпонентный раствор							
$K_{РАС} (Ni)$	521,8	521,8	386,1	409,6	490,8	554,5	600,6
$K_{РАС} (Mn)$	11,7	8,2	15,0	27,6	36,0	35,3	30,6
$D_p (Ni/Mn)$	63,6	44,6	25,7	14,8	13,6	15,7	19,6

Коэффициенты D_p характеризуют способность сорбента к разделению смесей различных ионов в растворе. Поскольку полученные значения коэффициента существенно больше единицы, то разделение смеси ионов никеля и марганца можно эффективно производить с использованием ионита TP 207.

На рис.3 изображены кинетические кривые сорбции ионов никеля и марганца из монокомпонентных и двухкомпонентной систем на катионите TP 207 при 300 и 330 К и Ж:Т = 200, где τ – продолжительность контакта (экспозиции) сорбента с жидкой фазой (с).

Очевидно, что рост температуры раствора с 300 до 330 К приводит к увеличению статической обменной емкости ионита TP 207 по отношению к ионам никеля. Так при сорбции из монокомпонентной системы через первые две минуты СОЕ увеличивается с 61 до 184 ммоль/дм³ (извлечение – с 12 до 35 %), а через 45 мин – с 276 до 399 ммоль/дм³ (извлечение – с 65 до 77 %), достигая своего максимума при данном отношении Ж:Т. В случае с двухкомпонентной системой через первые две минуты СОЕ возрастает с 61 до 153 ммоль/дм³ (извлечение – с 12 до 28 %), а через 90 мин (область выходит за пределы представленного диапазона) – с 276 до 429 ммоль/дм³ (извлечение – с 59 до 78 %), также достигая своего максимального значения. Необходимо отметить, что при температуре 300 К значение СОЕ, равное 276 ммоль/дм³, в монокомпонентном растворе получено через 45 мин, в двухкомпонентном – через 90 мин. В то же время и при 300 К, и при 330 К значение СОЕ, равное 399 ммоль/дм³, достигнуто через 45 мин в обоих случаях. Таким образом, можно предположить, что при уменьшении температуры в системе сорбция ионов никеля несколько замедляется в присутствии ионов марганца, а при ее повышении – наоборот.

В отношении ионов марганца, извлекаемых из монокомпонентной системы, в условиях роста температуры с 300 до 330 К наблюдается следующее: через 2 мин СОЕ увеличивается с 16 до

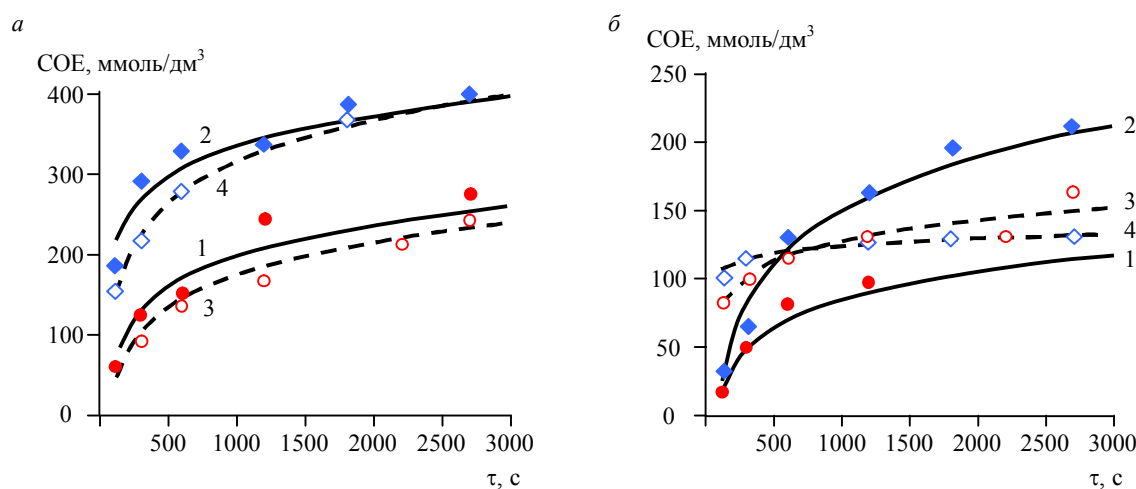


Рис.3. Зависимости статической обменной емкости ионита TP 207 при сорбции ионов Ni^{2+} (а) и Mn^{2+} (б) от продолжительности контакта с монокомпонентными (1, 2) и двухкомпонентными (3, 4) растворами при температурах 300 К (1, 3) и 330 К (2, 4)



33 ммоль/дм³ (извлечение – с 3 до 5 %), а через 90 мин – с 131 до 229 ммоль/дм³ (извлечение – с 20 до 35 %), достигая своего максимума при данном отношении Ж:Т. Рост обменной емкости ионита вполне очевиден и логичен. В случае с двухкомпонентным раствором через первые две минуты СОЕ возрастает с 82 до 98 ммоль/дм³ (извлечение – с 10 до 13 %), а через 10 мин – с 115 до 131 ммоль/дм³ (извлечение – с 12 до 17 %), достигая своего максимального значения. Несмотря на существенное увеличение обменной емкости смолы ТР 207 по ионам марганца при появлении в системе ионов никеля конечные значения СОЕ в два раза ниже, чем при отсутствии ионов никеля, и, следовательно, достигается значительно быстрее.

В целом рост СОЕ катионита, связанный с увеличением температуры жидкой фазы, обусловлен заполнением ионами сорбционных центров, для которых при более низкой температуре обмен противоионами является энергетически невыгодным.

В табл.3 приведены значения коэффициентов распределения ($K_{РАС}$) и разделения (D_p) ионов никеля и марганца в фазе катионита ТР 207 при их извлечении из монокомпонентных и двухкомпонентного растворов при экспозиции от 2 до 180 мин (120-1800 с) и температурах 300 и 330 К.

Таблица 3

Значения коэффициентов распределения и разделения ионов Ni²⁺ и Mn²⁺ при их сорбции ионитом ТР 207 при разных длительностях контакта с моно- и двухкомпонентными растворами и температурах 300 и 330 К

Коэффициент	Продолжительность экспозиции τ , с								
	120	300	600	1200	1800	2700	3600	5400	10800
Монокомпонентный раствор (300/330 К)									
$K_{РАС}$ (Ni)	24,0/98,2	55,5/228,2	75,0/305,8	160,0/330,1	175,9/516,0	202,5/585,5	219,6/585,5	257,3/585,5	289,0/585,5
$K_{РАС}$ (Mn)	4,6/9,5	14,6/20,0	25,7/45,0	31,8/60,0	34,5/71,5	37,7/81,6	41,8/88,7	45,0/96,9	53,3/96,9
Двухкомпонентный раствор (300/330 К)									
$K_{РАС}$ (Ni)	24,0/69,3	38,6/114,5	64,9/180,0	86,1/283,0	117,9/360,0	160,0/467,8	180,0/540,5	202,5/630,4	257,3/630,4
$K_{РАС}$ (Mn)	20,0/27,0	24,6/32,3	29,3/37,9	32,2/37,9	34,3/37,9	36,3/37,9	39,5/37,9	45,0/37,9	45,0/37,9
D_p (Ni/Mn)	1,2/2,6	1,57/3,5	2,2/4,8	2,7/7,5	3,4/9,5	4,4/12,3	4,6/14,3	4,5/16,6	5,7/16,6

Коэффициенты распределения ионов никеля и марганца изменяются аналогичным образом, что и степени их извлечения из растворов и статические обменные емкости ионита ТР 207. Интерес представляет динамика изменения коэффициентов разделения ионов в двухкомпонентной системе. В первые 5 мин при температуре 300 К коэффициенты достаточно близки к единице, что говорит о трудности разделения ионов при малом времени контакта. С увеличением времени экспозиции ионита в растворе до 45-90 мин в период приближения концентрации ионов марганца в растворе к равновесной коэффициент разделения достигает уровня 4,4-4,6, а после ее достижения увеличивается к 180 мин до 5,7. Повышение температуры жидкой фазы до 330 К приводит к резкому увеличению значений коэффициентов разделения: в 2,1-3,7 раза больше значений, полученных при температуре 300 К, во всем исследуемом диапазоне продолжительности контакта и достигает максимального значения в данном диапазоне – 16,6. Интенсивный рост коэффициента разделения при температуре 330 К обусловлен более быстрым достижением равновесной концентрации ионов марганца в растворе: через 10 мин контакта с катионитом.

На рис.4 представлены зависимости статической обменной емкости ионита ТР 207 по отношению к ионам никеля и марганца, а также степени их извлечения от водородного показателя (рН) в монокомпонентных и двухкомпонентном растворах в диапазоне последнего 6,0-11,0 при Ж:Т = 200.

В соответствии с представленными зависимостями существенный рост извлечения ионов никеля и обменной емкости катионита в случае с монокомпонентным раствором происходит в диапазоне рН 8,0-9,0 (β – с 63 до 97 %; СОЕ – с 329 до 504 ммоль/дм³), а в случае с двухкомпонентным – в диапазоне рН 8,0-8,5 (β – с 59 до 81 %; СОЕ – с 325 до 445 ммоль/дм³). Однако если рост показателей, характеризующих процесс сорбции ионов никеля, носит более резкий, скачкообразный характер, то для ионов марганца он более плавный и растянут на более широкий интервал

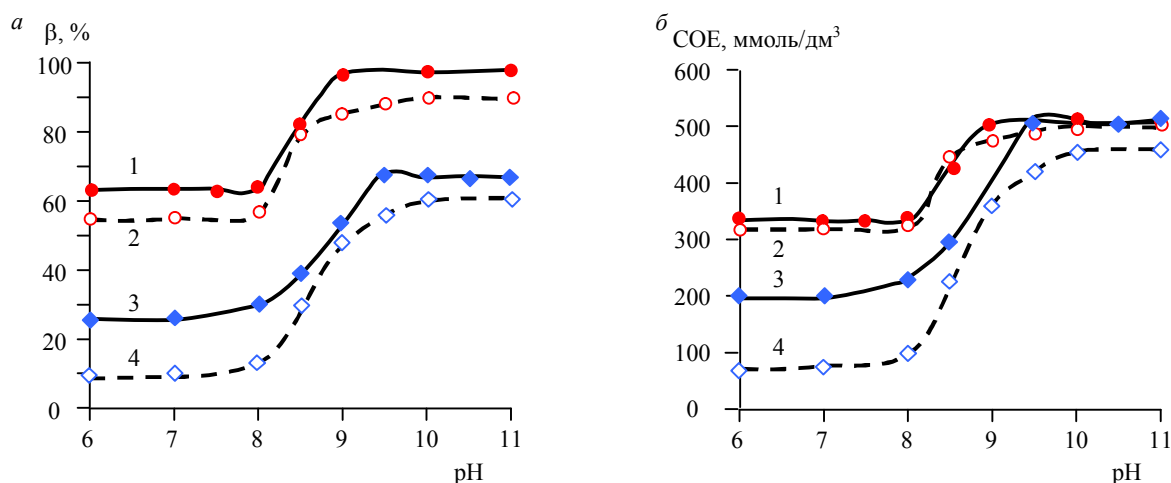


Рис.4. Зависимости степени извлечения (а) и статической обменной емкости ТР 207 (б) при сорбции ионов Ni^{2+} (1, 2) и Mn^{2+} (3, 4) от рН монокомпонентных (1, 3) и двухкомпонентных растворов (2, 4)

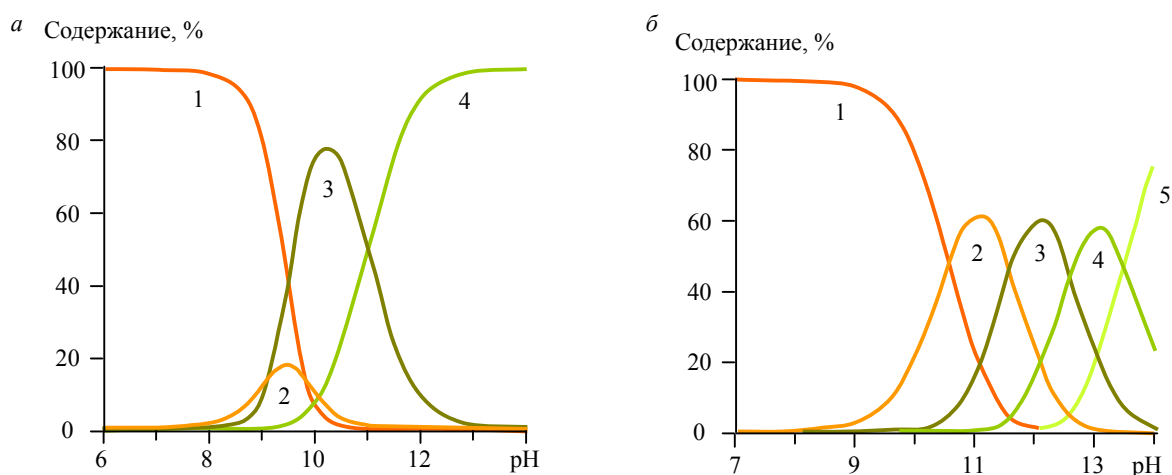


Рис.5. Зависимости содержания ионных форм никеля (а) и марганца (б) от рН жидкой фазы

1 – Me^{2+} ; 2 – $\text{Me}(\text{OH})^+$; 3 – $\text{Me}(\text{OH})_2$; 4 – $\text{Me}(\text{OH})_3^-$; 5 – $\text{Me}(\text{OH})_4^{2-}$

значений водородного показателя: 8,0-9,5 и в монокомпонентном (β – с 30 до 67 %; COE – с 230 до 505 ммоль/дм³), и в двухкомпонентном (β – с 13 до 56 %; COE – с 98 до 421 ммоль/дм³) растворах.

Интенсификация процесса извлечения исследуемых ионов при увеличении рН среды обусловлена несколькими факторами. Во-первых, в соответствии с представленными на рис.5 зависимостями при $\text{pH} \geq 8,0$ появляются однозарядные гидроксокаатионы $\text{Ni}(\text{OH})^+$ и $\text{Mn}(\text{OH})^+$. Известно, что в силу меньших энергетических затрат ионный обмен протекает легче с однозарядными катионами, чем с двухзарядными. Во-вторых, с ростом рН усиливается диссоциация функциональных групп смолы. В-третьих, некоторое влияние на рост показателей может оказывать образование нерастворимых гидроксидов никеля и марганца, осаждаемых в том числе на поверхности и в порах матрицы ионита. Согласно рис.5 образование $\text{Ni}(\text{OH})_2$ происходит при $\text{pH} \geq 8,5$, а $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – при $\text{pH} \geq 10,0$. Количественно оценить вклад последнего фактора в сорбционный процесс не представляется возможным.

В табл.4 приведены значения коэффициентов распределения ($K_{\text{РАС}}$) и разделения (D_{P}) ионов никеля и марганца в фазе катионита ТР 207 при их извлечении из монокомпонентных и двухкомпонентных растворов в диапазоне рН 6,0-11,0.



Таблица 4

Значения коэффициентов распределения и разделения ионов Ni²⁺ и Mn²⁺ при их сорбции из моно- и двухкомпонентных растворов на ионите TP 207 при разных pH

Коэффициент	Показатель pH							
	6,0	7,0	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	11,0
Монокомпонентный раствор								
$K_{РАС} (Ni)$	321,4	313,6	306,2	840,1	5195,9	7615,1	8100	8100
$K_{РАС} (Mn)$	63,8	63,8	79	96,3	151,5	365,3	499,5	379,9
Двухкомпонентный раствор								
$K_{РАС} (Ni)$	240,6	246,5	258,0	746	1115,5	1438,4	1723	1723,0
$K_{РАС} (Mn)$	17,1	19,9	27	75,4	165	227,3	275	280
$D_F (Ni/Mn)$	14,07	12,38	9,56	9,89	6,76	6,33	6,27	6,15

Существенно большие значения коэффициентов распределения ионов никеля при их сорбции из монокомпонентного раствора в диапазоне pH 9,0-11,0 по сравнению с аналогичными показателями для двухкомпонентного раствора обусловлены малыми конечными равновесными концентрациями ионов: 0,1 ммоль/дм³ против 0,3 ммоль/дм³ соответственно. В остальном же динамика изменения коэффициентов распределения и ионов никеля, и ионов марганца коррелирует с другими показателями сорбции (β и COE).

Из представленных в табл.4 значений коэффициентов разделения следует, что увеличение pH жидкой фазы приводит к уменьшению эффективности разделения ионов никеля и марганца ионообменной смолой TP 207. Следовательно, для селективного выделения ионов никеля и, соответственно, для ограничения сорбции ионов марганца показатель кислотности раствора должен находиться в нейтральной области: pH 6,0-7,0.

Заключение. При совместном присутствии ионов никеля и марганца в водных растворах для селективного извлечения первых целесообразно использовать слабокислотные макропористые катиониты с хелатными группами иминодиуксусной кислоты. Влияние ионов марганца на сорбцию ионов никеля является незначительным, поскольку ионы никеля обладают большим сродством к данному классу ионообменных смол и в значительной степени подавляют извлечение первых. Это подтверждается и экспериментальными данными: сорбционные свойства (обменная емкость, глубина извлечения, константа адсорбционного равновесия) одного из наиболее доступных катионитов указанного класса (Lewatit Monoplus TP 207) по итогам лабораторных исследований оказались значительно выше по отношению к ионам никеля, чем к ионам марганца, усиливаясь по мере роста температуры. Увеличение pH раствора также приводит к улучшению поглощения ионов никеля, что объясняется появлением однозарядных гидроксокатионов, диссоциацией функциональных групп сорбента, а также, возможно, появлением нерастворимых гидроксидов. Однако при этом селективность извлечения ионов никеля снижается вследствие интенсификации поглощения ионов марганца, что подтверждается динамикой изменения коэффициента разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белова Т.П. Кинетика сорбции ионов меди, никеля и кобальта при совместном присутствии из водных растворов цеолитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 3. С. 324-331. DOI: 10.17308/sorpchrom.2018.18/535
2. Захаров А.Г. Применимость теории объемного заполнения микропор к сорбции из растворов на природных и синтетических полимерах / А.Г.Захаров, А.Н.Прусов, М.И.Воронова // Сб. научных трудов ИХР РАН «Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов». Иваново: Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, 2001. С. 202-210.
3. Исследование кинетики сорбции катионов никеля пирролизитсодержащим сорбентом / Д.Э.Чиркст, О.В.Черемисина, М.В.Иванов, А.А.Чистяков, И.Т.Жадовский // Записки Горного института. 2006. Т. 169. С. 213-218.
4. Калюкова Е.Н. Количественные характеристики процесса сорбции катионов никеля (II) и марганца (II) на природном сорбенте опоке / Е.Н.Калюкова, Н.Н.Иванская // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16. № 3. С. 54-58.
5. Кац Э.М. Кинетика сорбции тяжелых металлов из поверхностной воды на природном и модифицированном полиэтиленгликолем клиноптилолите Холинского месторождения / Э.М.Кац, В.А.Никашина, Я.В.Бычкова // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 1. С. 36-43.
6. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 152 с.



7. 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. DOI: 10.17580/tsm.2017.12.03
8. Тимофеев К.Л. Сорбция тяжелых металлов из стоков горно-металлургических предприятий: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина. Екатеринбург, 2013. 24 с.
9. Харионовский А.А. Комплексная очистка шахтных и карьерных вод от техногенных загрязнений. Шахты: Изд-во ЮРО АГН, 2000. 238 с.
10. Akpomie K.G. Efficient abstraction of nickel (II) and manganese (II) ions from solution onto an alkaline-modified montmorillonite / K.G.Akpomie, F.A.Dawodu // Journal of Taibah University for Science. 2014. Vol. 8. Iss. 4. P. 343-356. DOI: 10.1016/j.jtusci.2014.05.001
11. Atia A.A. Removal of some hazardous heavy metals from aqueous solution using magnetic chelating resin with iminodiacetate functionality / A.A.Atia, A.M.Donia, A.M.Yousif // Separation and Purification Technology. 2008. Vol. 61. Iss. 3. P. 348-357. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.11.008
12. Biela R. Efficacy of sorption materials for nickel, iron and manganese removal from water / R.Biela, T.Kučera // Procedia Engineering. 2016. № 162. P. 56-63. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.11.012
13. Botelho Jr. A.B. A review of nickel, copper and cobalt recovery by chelating ion exchange resins from mining processes and mining tailings / A.B.Botelho Jr., D.B.Dresinger, D.C.R.Espinosa // Mining, Metallurgy & Exploration. 2019. Vol. 36. P. 199-213. DOI: 10.1007/s42461-018-0016-8
14. Dizge N. Sorption of Ni (II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin / N.Dizge, B.Keskinler, H.Barlas // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 167. Iss. 1-3. P. 915-926. DOI: 10.1016/j.hazmat.2009.01.073
15. Effect of pH to recover Cu(II), Ni(II), and Co(II) from nickel laterite leach using chelating resins / A.B.Botelho Jr., D.C.R.Espinosa, D.B.Dreisinger, J.A.S.Tenório // Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração 2019. Vol. 16. P. 135-140. DOI: 10.4322/2176-1523.20191575
16. Equilibrium of metals with iminodiacetic resin in binary and ternary systems / E.Arevalo, A.Fernandez, M.Rendueles, M.Diaz // Solvent extraction and ion exchange. 1999. Vol. 17. Iss. 2. P. 429-454. DOI: 10.1080/07366299908934622
17. Hubicki Z. Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods / Z.Hubicki, D.Kolodynska // Ion Exchange Technologies. Istanbul: IntechOpen, 2012. P. 193-240. DOI: 10.5772/51040
18. Kuzmin V.I. Sorption of nickel and copper from leach pulps of low-grade sulfide ores using Purolite S930 chelating resin / V.I.Kuzmin, D.V.Kuzmin // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 141. P. 76-81. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.10.007
19. Otremska P. Separation of nickel (II) and cadmium (II) with ion-exchange process / P.Otremska, J.Gega // Separation Science and Technology. 2012. Vol. 47. Iss. 9. P. 1345-1349. DOI: 10.1080/01496395.2012.672520
20. Recovery of nickel and molybdate from ammoniacal leach liquors of spent HDS catalyst using chelating ion exchange resin / B.Padh, P.C.Rout, G.K.Mishra, K.R.Suresh, B.Ramachandra Reddy // Hydrometallurgy. 2019. Vol. 184. P. 88-94. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.01.001
21. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.A.W.Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquerol, T.Siemieniewska // Pure and Applied Chemistry. 1985. Vol. 57. Iss. 4. P. 603-619. DOI: 10.1351/pac198557040603
22. 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. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.946.621
23. Wolkersdorfer C. Contemporary reviews of mine water studies in Europe. Part 2 / C.Wolkersdorfer, R.Bowel // Mine Water and the Environment. 2005. Vol. 24. P. 2-37. DOI: 10.1007/s10230-005-0068-0

Авторы: В.Р.Курдюмов, инженер-технолог, vasily.kurdyumov@gmail.com (АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия), К.Л.Тимофеев, канд. техн. наук, начальник технического отдела, K.Timofeev@elem.ru (АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия), Г.И.Мальцев, д-р техн. наук, главный специалист, tgi@elem.ru (АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия), А.Б.Лебедь, д-р техн. наук, заведующий кафедрой, a.lebed@tu-ugmk.com (Технический университет УГМК, г. Верхняя Пышма, Россия).

Статья поступила в редакцию 02.06.2019.

Статья принята к публикации 29.01.2020.