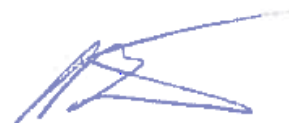


*На правах рукописи*



**УСОЛЬЦЕВ Алексей Викторович**

**ВЫДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ  
И АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ ИЗ  
РАСТВОРОВ ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких  
металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2018

Диссертационная работа выполнена в НЧОУ ВО «Технический университет УГМК» и на кафедре «Металлургия цветных металлов» Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор,  
член-корреспондент РАН,  
**Набойченко Станислав Степанович**

Официальные оппоненты: **Колесников Александр Васильевич**,  
доктор технических наук, старший научный  
сотрудник, ФГБОУ ВО «Челябинский  
государственный университет», заведующий  
кафедрой аналитической и физической  
химии;

**Захарьян Семен Владимирович**,  
кандидат технических наук, ТОО  
«Казгидромедь», г. Караганда, Республика  
Казахстан, заведующий исследовательской  
лабораторией Научно-исследовательского  
центра инновационных технологий

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии Уральского  
отделения Российской академии наук,  
г. Екатеринбург

Защита состоится 16 февраля 2018 г. в 15:00 ч на заседании  
диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВО «Уральский  
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по  
адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО  
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=274118>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

И.о. ученого секретаря  
диссертационного совета



Брусницын Сергей Викторович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования**

Широкое использования редких металлов и, в частности, индия в современных наукоемких отраслях и технологиях (электронике, лазерной технике, подшипниковых и легкоплавких сплавах, высококачественных сталях, электромагнитных и оптических материалах, новой керамике и композитах и др.) приводит к динамичному расширению его потребления в экономически развитых странах мира.

Оксид индия–олова (indium tin oxide), состоящий из 90% оксида индия и 10% оксида олова, применяется для создания оптически прозрачных электродов – сенсорных экранов (общая площадь 35,9 млн кв. м в 2015 г.), установленных на подавляющем большинстве современных мобильных устройств. В настоящее время в мире производится 1500 т индия в год, из которых 950 т удается получать от вторичной переработки. Производство индия распределяется по странам, %: 53 – Китай; 22 – Южная Корея; 9 – Канада и Япония. Цена индия колеблется 540–900 \$/кг (90–100 \$/кг в 2002 г.).

Поскольку собственные минералы индия (джалиндит, йиксунит) не имеют промышленных запасов, основными сырьевыми источниками металла являются отходы и промежуточные продукты производства цинка, и в меньшей степени, свинца и олова, содержащие 0,001–0,1 % индия. Из исходного сырья производят концентрат индия, из концентрата — черновой металл, который затем рафинируют. Исходное сырьё обрабатывают серной кислотой и переводят индий в раствор, из которого гидролитическим осаждением выделяют концентрат. Из концентрата черновой металл извлекают цементацией на цинке и алюминии. Для рафинирования используют различные методы, например зонную плавку.

Переработка низко концентрированных техногенных материалов и промежуточных продуктов определяет дальнейшее совершенствование теории и практики наукоемких технологий, требует нового подхода к созданию эффективных технологий извлечения цветных и редких металлов. Комплексная переработка сырья и материалов в цветной металлургии имеет большое значение, как с точки зрения экономики, так и в плане защиты окружающей среды.

### **Степень разработанности темы исследования**

Перспективным методом для извлечения и концентрирования индия из сложных по составу технологических растворов цинкового производства представляется селективная сорбция на синтетических полифункциональных ионитах и природных модифицированных алюмосиликатах, широко используемых, в последнее время, в различных гидрометаллургических процессах.

По сорбционной технологии с применением реагента «Метозоль» на основе алюмосиликатов проведены испытания в полупромышленном масштабе, разработан технологический регламент для проектирования.

### **Цель работы**

Разработка научно-обоснованной сорбционной технологии извлечения и концентрирования индия из производственных растворов цинкового передела с использованием полифункциональных ионитов и высокодисперсных модифицированных природных алюмосиликатов с минимальным негативным воздействием на окружающую среду.

### **Задачи исследования:**

- разработка технологии модификации монтмориллонита (ММТ) амино- и фосфорсодержащими реагентами;
- определение основных физико–химических свойств полифункциональных ионитов, природных и модифицированных алюмосиликатов;
- выявление закономерностей сорбции и адсорбции ионов индия, соответственно, в фазе синтезированных смол и на поверхности высокодисперсных модифицированных монтмориллонитов в зависимости от природы и концентрации металла и электролитов; температуры и pH растворов;
- изучение кинетики сорбции и адсорбции ионов индия; определение констант скорости реакции обмена и энергий активации;
- выполнение термодинамических расчетов энергии Гиббса и работы адсорбции; энтальпии и энтропии на основании полученных экспериментальных результатов сорбции и адсорбции;
- установление математических зависимостей показателей ( $Y_i$ ) сорбции и адсорбции индия от величины основных технологических параметров ( $X_j$ ) процессов для последующего их использования в системах управления и автоматизации разработанной технологии селективного выделения и концентрирования индия из промышленных растворов;
- технико-экономическая и экологическая оценка разработанной технологии извлечения и концентрирования индия из технологических растворов действующего производства для повышения комплексного использования сырьевой базы редких металлов.

### **Научная новизна и теоретическая значимость работы**

1. Установлены основные физико-химические закономерности сорбции и адсорбции ионов индия, соответственно, в фазе полифункциональных смол и на поверхности высокодисперсных модифицированных монтмориллонитов:

- в интервале концентраций 4–350 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для смол Purolite S955 и Lewatit TP 260 степень извлечения In<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> составляет  $\geq 95$  % от исходного содержания, а Zn<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> снижается с ~90 до ~1 %;

- статическая обменная емкость (СОЕ, моль/дм<sup>3</sup>) при Ж:Т = 50 и 40 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> убывает в интервале (0,4–0,6) – (0,05–0,2) в ряду смол: Purolite S955 > Lewatit TP 260 > Lewatit TP 272 и металлов: In<sup>3+</sup> > Fe<sup>3+</sup> > Fe<sup>3+</sup> > Zn<sup>2+</sup>;

- значение СОЕ ионообменных смол возрастает с 0,1–0,6 до 0,2–0,9 моль/дм<sup>3</sup> с увеличением равновесной концентрации элементов в растворе (0,1–0,9 г/дм<sup>3</sup>) и температуры (293–343 К);

- в интервале концентраций 1–20 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для реагента «Метозоль» степень извлечения In<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> составляет  $\approx 70$  % от исходного содержания, а Fe<sup>3+</sup> и Zn<sup>2+</sup> снижается с 39–7,5 до 15–6 %;

- значение СОЕ для реагента «Метозоль» возрастает с 0,003–0,03 до 0,009–0,09 моль/дм<sup>3</sup> с увеличением равновесной концентрации ионов металлов в растворе с 0,001–0,8 до 0,008–1,1 моль/дм<sup>3</sup> и температуры (293–343 К).

2. Выявлены кинетические параметры сорбции и адсорбции ионов индия на полифункциональных смолах, природных и модифицированных алюмосиликатах; рассчитаны константы скорости реакции обмена и энергий активации:

- сорбция металлов из моно- и поликомпонентных растворов удовлетворительно описывается моделями псевдопервого и псевдовторого порядка (достоверность аппроксимации  $R_i^2 = 0,91–0,99$ ); значения константы скорости

сорбции ионов металлов ( $k, c^{-1}$ ) растут с 0,3–1,2 до 0,6–2,2 с увеличением температуры раствора (298–328 К); для полифункциональных смол константы скорости сорбции индия снижаются с 0,521 до 0,015 в ряду: Purolite S955 > Lewatit TP260 > Lewatit TP272.

– относительно невысокие значения энергии активации ( $-\Delta E = 6-18$  кДж/моль) свидетельствуют о преимущественно диффузионном, а не химическом механизме процесса сорбции ионов металлов.

3. Выполнены термодинамические расчеты энергии Гиббса активации; энтальпии активации и энтропии активации при взаимодействии ионов индия с полифункциональными смолами, исходными и модифицированными алюмосиликатами: положительные значения изменения энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль: 1–10 для органических смол; 13–40 для минеральных реагентов, характеризуют эндотермический характер процесса взаимодействия; положительные значения изменения энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К: 40–100 для органических смол; 100–200 для минеральных реагентов, соответствуют процессу дегидратации взаимодействующих полярных групп сорбентов и извлекаемых ионов металлов; величина изменения энергии Гиббса активации  $-\Delta G = 10-20$  кДж/моль для органических смол и минеральных реагентов, соответствует преимущественно ионообменному механизму сорбции.

4. Определены оптимальные условия и параметры процесса иммобилизации модифицированных алюмосиликатов (реагент «Метозоль») в присутствии неионогенного флокулянта («Праестол-2500») на инертном носителе (кварцевый песок) при соотношении масс 1:0,004:75 с учетом показателя порозности слоя ( $\varepsilon = 0,4$ ) для осуществления селективной сорбции ионов индия из технологических растворов в полициклическом (100-кратном) динамическом режиме.

5. Дана математическая интерпретация процесса сорбции ионов индия на модифицированных алюмосиликатах в виде полинома второй степени:

$$Y = f(X_{1-4}) = -8,949 - 0,264X_1X_2 + 1,188X_2X_3 - 1,297X_2X_4 + 3,269X_3X_4 + 0,198X_1^2 - 0,036X_2^2 - 1,297X_3^2 - 0,005X_4^2; R^2 = 0,998,$$

где  $Y \cdot 10^{-1}$ , мг/г полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) по индию реагента «Метозоль»;  $X_1 = V_{\text{раст}}/V_{\text{реаг}}$ , час $^{-1}$  – удельная скорость пропускания исходного раствора (0,5–5,0); концентрация индия в растворе  $X_2 \cdot 10^{-1} = C_{\text{In}}$ , мг/дм $^3$  (10–150); температура  $X_3 \cdot 10^{-2} = T$ , К (293–333); концентрация серной кислоты в исходном растворе  $X_4 \cdot 10^{-1} = C_{\text{кис}}$ , г/дм $^3$  (10–100).

#### **Практическая значимость работы:**

1. Разработаны и апробированы в укрупненном и опытно–промышленном масштабах новые операции по комплексной переработке технологических растворов цинкового передела, позволяющие:

– производить селективное сорбционное извлечение и концентрирование индия из растворов, содержащих железо и тяжелые цветные металлы с получением первичного редкометального концентрата, пригодного для последующего получения металлического индия;

– не затрагивать основной технологии получения цинка; не применять дорогостоящие реагенты, сложное оборудование; не привлекать значительные капиталовложения;

– расширить сырьевую базу для получения редких металлов и снизить техногенную нагрузку на окружающую среду за счет уменьшения промышленных выбросов предприятий цветной металлургии в природные водоемы и грунты.

2. Установлены регрессионные зависимости определяющих показателей ( $Y_i$ ) от величины параметров ( $X_j$ ) операции сорбции ионов индия из сложных по составу технологических растворов для использования их при создании систем управления и автоматизации разработанной технологии получения первичного редкометалльного концентрата.

3. Результаты полупромышленных испытаний по селективной сорбции индия на полифункциональных смолах и высокодисперсных модифицированных природных алюмосиликатах из технологических растворов цинкового передела использованы в проектных решениях по модернизации технологии производства цинка на ОАО “Челябинский цинковый завод” и ОАО “Электроцинк” (г. Владикавказ) при разработке технологического регламента получения первичного редкометалльного концентрата, обеспечив решение важной народно-хозяйственной задачи, с ожидаемым экономическим эффектом ~10 млн. руб./год.

4. Полученные теоретические и экспериментальные результаты работы рекомендованы к использованию в учебном процессе при подготовке технических специалистов, при написании учебников и учебных пособий, в справочных изданиях по металлургии цветных и редких металлов.

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

Методологической основой исследования являются закон действующих масс; модели сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха; термодинамические характеристики устойчивости системы.

Работы выполнены в лабораторном и опытно-промышленном масштабах. Используются методы математического планирования эксперимента и физического моделирования, компьютерные программы обработки экспериментальных данных, в т.ч. системное моделирование исследований – от лабораторного до полупромышленного масштаба. Разработаны и освоены уникальные лабораторные и укрупненные установки для изучения сорбционных, адсорбционных, коагуляционных, седиментационных и гидрometаллургических процессов.

Используются аттестованные современные физико-химические методы: просвечивающая электронная микроскопия (микроскоп “JEM 2100” с приставкой для микроанализа “Oxford Inca”), рентгенофазовый “XRD 7000C” (Shimadzu), атомно-абсорбционный анализ (“novAA 300”), ИК-спектметрия (“ALPHA-T”), спектрофотометрия (“Lambda”), термогравиметрический анализ, совмещенный с дифференциальным термическим анализом и др.

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

– анализ технических, экономических и экологических аспектов внедрения новых технологических процессов для селективного извлечения и концентрирования индия из промышленных растворов цинкового передела на предприятиях Уральской горно-металлургической компании;

– закономерности сорбции и адсорбции ионов индия на полифункциональных смолах и высокодисперсных модифицированных монтмориллонитов в зависимости от состава и температуры электролитов;

– кинетические параметры, энергии активации и термодинамические расчеты изменения энергии Гиббса и работы адсорбции, энтальпии и энтропии в процессах взаимодействия ионов индия с синтезированными и природными сорбентами;

– математическая интерпретация процессов сорбции и десорбции ионов индия на модифицированном высокодисперсном алюмосиликате в динамическом режиме;

– результаты опытно-промышленных испытаний и исходные данные для проектирования промышленного участка по селективному сорбционному выделению индия из технологических растворов цинкового передела на реагенте «Метозоль».

#### **Степень достоверности результатов**

В работе использованы сертифицированное оборудование, современные средства и достоверные методики исследований и измерений. Полученные экспериментальные данные научных исследований, выводы и рекомендации являются достоверными, что подтверждается сходимостью результатов прикладных и теоретических исследований, воспроизводимостью результатов анализов, проведенных различными физическими и физико-химическими методами. Данные, полученные при исследовании модельных систем, подтверждены в ходе опытно-промышленных испытаний на предприятиях ООО «УГМК-Холдинг».

#### **Апробация работы**

Положения и результаты работы доложены и обсуждены на Всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье. Синтез. Свойства» (Сыктывкар, 2001); Вторая научно-практическая конференция «Основные направления развития инновационно-инвестиционной деятельности предприятий компании ООО «УГМК-Холдинг» (Верхняя Пышма, 2006); Вторая научно-практическая конференция «Повышение качества выпускаемой продукции и снижение себестоимости производства на ОАО «Уралэлектромедь» (Верхняя Пышма, 2007); Третья научно-практическая конференция «Профессиональные знания и навыки молодежи – будущий капитал компании ООО «УГМК-Холдинг» (Верхняя Пышма, 2008); Третья научно-практическая конференция «Инновационный потенциал молодежи – вклад в развитие ОАО «Уралэлектромедь» (Верхняя Пышма, 2010); XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2010); Международная научно-практическая конференция «Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса» (Екатеринбург, 2013); Конгресс «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Техноген – 2013. (Екатеринбург, 2013).

#### **Личный вклад соискателя**

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

#### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, включая 5 статей в рецензируемых журналах, определенных ВАК РФ; коллективную монографию. Получен патент РФ на изобретение.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и 6 приложений; содержит 155 страниц основного текста, 40 рисунков и 59 таблиц; список литературы включает 142 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В *первой главе* проведен анализ современного состояния комплексной переработки индийсодержащих промпродуктов цветной металлургии и отходов металлургических производств.

Показано, что среди основных существующих гидрометаллургических методов извлечения, очистки и разделения редких металлов: осадительные, экстракционные, мембранные, сорбционные, последние являются наиболее универсальными для решения задач получения товарной продукции и предотвращения загрязнения природных водоемов с организацией замкнутого водооборота на предприятиях цветной металлургии, поскольку включают процессы адсорбции, окисления, коагуляции и др., что позволяет удалять тонкодисперсные и растворенные неорганические примеси, разрушать органические и плохо окисляемые соединения до норм ПДК.

Экономически целесообразной является сорбционная обработка технологических растворов с применением полифункциональных синтетических смол и модифицированных реагентов на основе природных или техногенных алюмосиликатов, по сравнению с используемой технологией экстракции.

Исходным материалом для получения высокодисперсных минеральных сорбентов методом химической интеркаляции служат алюмосиликаты: монтмориллонит, цеолит, бентонит, каолинит, глауконит, кварц, полевые шпаты, пиррофиллит, клиноптилолит, вермикулит, смектит, фозажит, перлит, шабазит, морденит, кремнезем, ильменит, плагиоклаз, анортит, волластонит, геленит.

Для выделения из растворов редких металлов исходные алюмосиликаты модифицируют различными соединениями, определяющими селективность получаемых сорбентов по отношению к извлекаемым компонентам: полиакриловая кислота (медь, свинец, железо); древесные опилки (тяжелые металлы, нефтепродукты); додецилсульфат натрия (медь, цинк); гуминовые и фульвокислоты (медь, кадмий, хром); липопептиды (медь, цинк, кадмий, свинец, ртуть); оксид/оксигидроксид железа (медь, свинец, цинк, марганец); биологический ПАВ рамнолипид (медь); этилендиаминтетрауксусная кислота (свинец, кобальт, цинк); фосфаты (цезий, кобальт, стронций); соляная кислота с последующей интеркаляцией  $ZrO_2$  (медь, никель, марганец); катионы цетилпиридиния,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^+$ , иттрий (антибактериальный эффект); катионы  $Cu^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  (сера); 2-меркаптоэтанол / тиогликолевая кислота (алюминий, мышьяк, медь, кадмий, железо, марганец, ртуть, никель, свинец, цинк); комплексоны: ацилисоксазолон 3-фенил-4-бензоил-5-изоксазолон; ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (медь, цинк); цетилтриметиламмоний бромид (стронций, церий, уран, кадмий).

Сорбционные свойства исходных и модифицированных алюмосиликатов определяются составом, величиной рН и температурой раствора, наличием комплексообразователей, величиной электроповерхностного потенциала. Равновесные изотермы адсорбции извлекаемых компонентов соответствуют моделям Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Каганера–Радушкевича; кинетика процесса описывается уравнениями псевдо–первого и псевдо–второго порядка.



Лимитирующей стадией процесса сорбции могут служить диффузия – внешне- и внутри-зерновая при реализации механизмов адсорбции и ионного обмена, а также химическая реакция образования комплексных соединений при наличии соответствующих лигандов, что подтверждается величинами энергии активации, определенными в соответствующих температурных интервалах.

Во *второй главе* приведены результаты исследования по сорбции индия на синтезированных полифункциональных смолах (табл.1).

Таблица 1 - Основные физико-химические свойства исследованных смол и экстрагентов

Наименование	Purolite S955	Lewatit TP260	Lewatit TP272
Тип катионита	Слабокислотный катионит		ТВЭКС
Функциональная группа	Дифосфоновая ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) Сульфоновая ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) Карбоксильная ( $-\text{COOH}$ )	Аминометил- фосфоновая $\text{CH}_6\text{NO}_3\text{P}$	Бис-(2,4,4) триметилпентилфосфин овая $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}$
Матрица	Сшитый полимер		
Гранулы, мм	0,30–0,85	0,4–0,5	0,3–1,6

Модельные электролиты индия, железа и цинка ( $0,1\text{--}0,9\text{ г/дм}^3$ ) готовили растворением точных навесок металлического индия в серной кислоте, препаратов солей (х.ч.)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – в дистиллированной воде с дальнейшим окислением  $\text{Fe}^{2+}$  пероксидом водорода до  $\text{Fe}^{3+}$  (табл.2).

Таблица 2 - Состав исходных растворов

Моно и поли- компонентные растворы	Содержание, г/дм <sup>3</sup>					
	In	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	Zn	$\text{H}_2\text{SO}_4$	
					TP272	S955, TP260
$\text{Fe}^{2+}$	-	0,34	-	-	4-150	
In/Zn	0,42	-	-	31,3	4	10
In/ $\text{Fe}^{3+}$	0,47	-	31,3	-		
In/ $\text{Fe}^{3+}$ /Zn	0,43	-	0,37	27,3		

Технологические растворы цинкового передела имели состав, г/дм<sup>3</sup>: 0,012–0,17 In; 80–85 Zn; 8–9 Fe; 3,0–3,5 Cu; 1,0–1,5 As; 0,7–0,8 Al; Sb 0,05–0,1; 0,005–0,010 Sn; 0,8–1,1 Cd; 0,04–0,05 Si, 220–240  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Сорбция исследованных ионов металлов зависит от кислотности модельных растворов: для индия она протекает в широком диапазоне ( $4\text{--}750\text{ г/дм}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$ ); извлечение цинка и железа(III) заметно снижается в диапазоне концентраций  $4\text{--}150\text{ г/дм}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$ , что обуславливает большее сродство слабокислотных катионитов, включая аминфосфоновые смолы, к индию при сорбции из многокомпонентных систем (рис.1, 2).

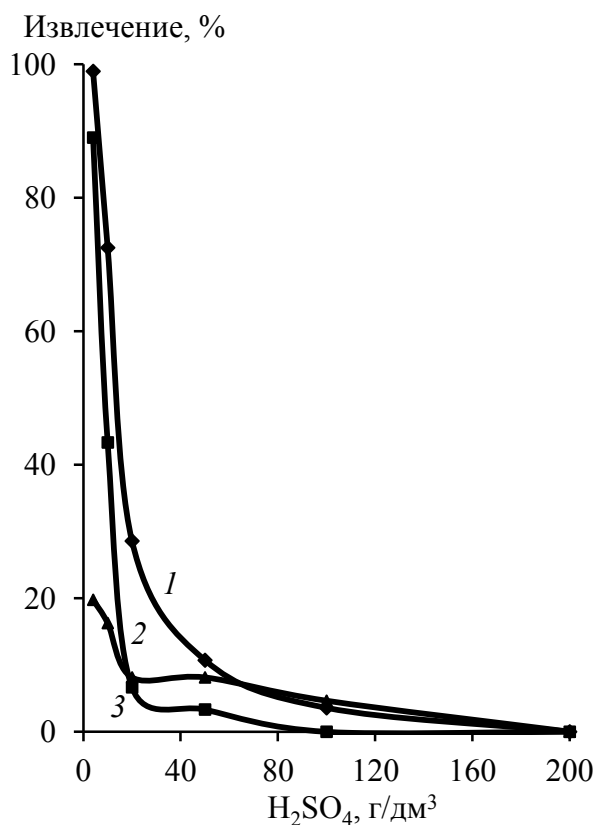


Рис.1. Зависимость извлечения ионов: 1 – индия, 2 – железа(III), 3 – цинка, на ионите Lewatit TP272 от кислотности растворов

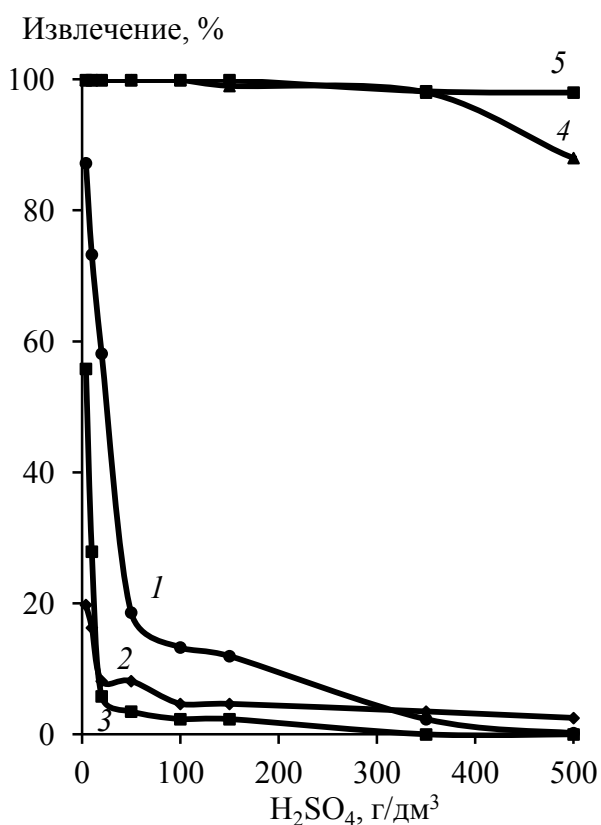


Рис.2. Зависимость извлечения цинка (1-3), индия (4,5), железа(III) (6,7) на ионитах Purolite S955 (1,4); Lewatit TP260 (2,5,6,7); Lewatit TP272 (3) от кислотности растворов

Выявлено высокое сродство сорбентов Purolite S955 и Lewatit TP260 к ионам  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а к ионам  $\text{Zn}^{2+}$  – только Purolite S955. Сорбционная емкость исследованных ионитов и степень извлечения ионов металлов при одинаковом Ж:Т=50 убывают в ряду: Purolite S955 > Lewatit TP 260 > Lewatit TP 272.

Изотермы сорбции для сорбентов Purolite S955 и Lewatit TP260 удовлетворительно описываются по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха, графический способ которых позволил определить некоторые характеристики процесса сорбции элементов (табл. 3).

Таблица 3 - Характеристики процесса сорбции элементов

Сорбат	Сорбтив	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		$Q_s$ , моль/дм <sup>3</sup>	$K_{\text{ads}}$	$R^2$	$K_s$	$n$	$R^2$
In	Purolite S955	0,53	46,89	0,98	0,52	0,15	0,89
	Lewatit TP260	0,4	3,47	0,99	0,28	0,57	0,89
Fe(III)	Purolite S955	0,56	9,13	0,95	0,44	0,2	0,99
	Lewatit TP260	0,29	2,76	0,98	0,22	0,13	0,97
Zn	Purolite S955	0,4	0,53	0,99	0,86	0,57	0,99

Высокие значения коэффициентов корреляции ( $R^2 = 0,89-0,99$ ) подтверждают удовлетворительное соответствие полученных экспериментальных данных моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. Наибольшее значение  $K_{\text{ads}} = 46,89$  получено для индия на сорбенте Purolite S955, что свидетельствует о его наибольшем сродстве к данному элементу.

Для исследованных сорбентов выявлен следующий ряд средства к извлекаемым компонентам:  $\text{In}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ , что обуславливает целесообразность их использования для сорбции индия.

Результаты сорбции  $\text{Fe}(\text{II})$  на полифункциональных ионитах в зависимости от кислотности среды представлены на рис. 3.

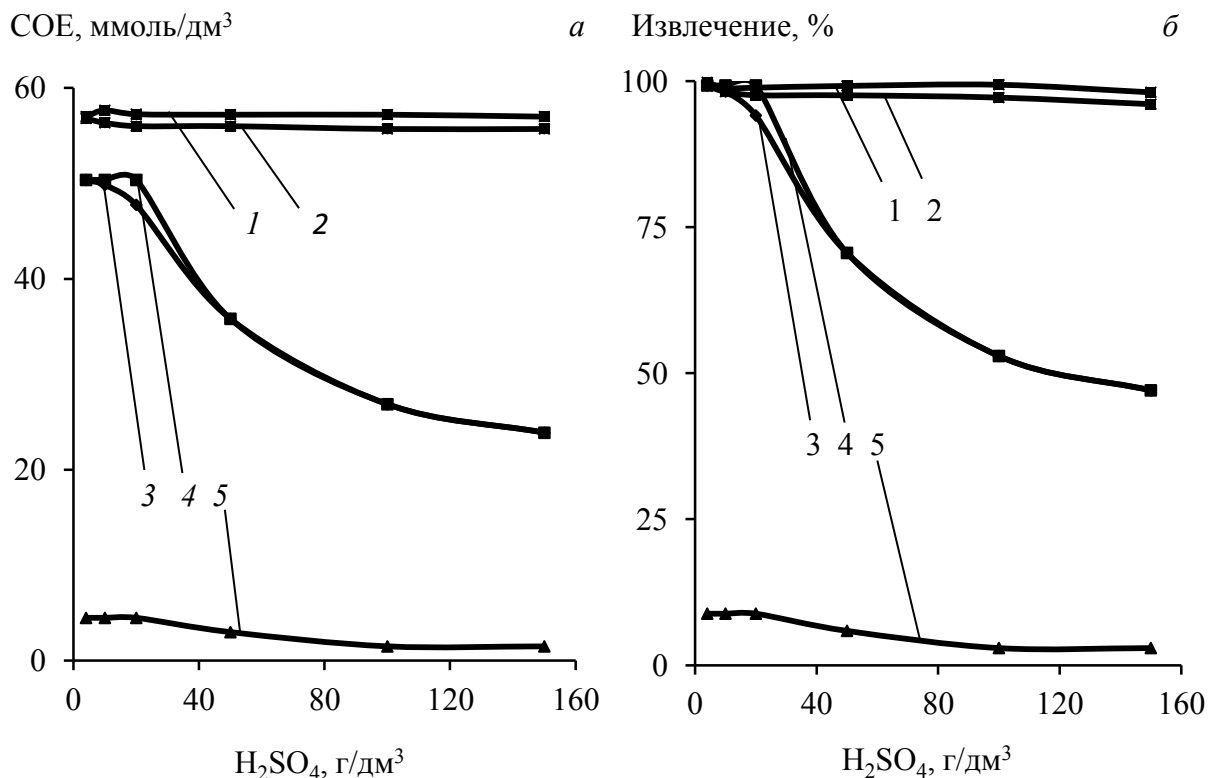


Рис.3. Зависимость величин обменной емкости (а) и извлечения (б) ионов железа(III) (1,2) и железа(II) (3–5) на смолах: Purolite S955 (1, 3), Lewatit TP260 (2, 4), Lewatit TP272 (5), от кислотности раствора

В отличие от железа(III), извлечение которого на ионитах Purolite S955 и Lewatit TP260 не зависит от кислотности среды и составляет более 98 %, при сорбции ионов  $\text{Fe}^{2+}$  его поглощение снижается с ~100 до ~50 % при росте концентрации серной кислоты с 4 до 150 г/дм<sup>3</sup>, наряду с другими исследованными цветными металлами. Извлечение железа(II) на Lewatit TP272 не превысило ~10 %.

Выявленные зависимости сорбции ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в зависимости от кислотности исходных растворов находятся в соответствии с изменениями сорбционной емкости (COE, ммоль/дм<sup>3</sup>) изученных полифункциональных смол.

Результаты графического решения изотерм сорбции индия из моно- и бинарных растворов по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха даны в табл. 4. Полученные высокие значения коэффициентов корреляции ( $R^2 = 0,89-0,99$ ) свидетельствуют о том, что модели удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Исходя из значений коэффициентов сорбции элементов, установлено, что средство смолы Purolite S955 к иону индия выше в случае монорастворов, чем для двухкомпонентного раствора; напротив, Lewatit TP260 обладает большим средством к иону индия при сорбции из бинарного раствора «In–Zn»; для системы «In–Fe(III)» данные по индию для Lewatit TP260 и Purolite S955 соизмеримы.

Таблица 4 - Параметры сорбции In и Fe(III) в моно- и бинарных системах

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

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

Определены коэффициенты распределения и разделения индия и железа(III) при сорбции из бинарных растворов (табл. 5).

Таблица 5 - Коэффициенты распределения ( $K_p$ ), и разделения ( $D_p$ ) ионов  $In^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ 

Ж:Т	Purolite S955			Lewatit TP260			Lewatit TP272		
	$K_p \cdot 10^3$		$D_p$ In/Fe	$K_p \cdot 10^3$		$D_p$ In/Fe	$K_p \cdot 10^3$		$D_p$ 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

Сродство к иону индия у смолы Purolite S955 выше в монорастворах, а у сорбента Lewatit TP260 – в двухкомпонентной системе «In–Fe(III)». Смолы Purolite S955 и Lewatit TP260 в большей степени сорбируют ионы железа(III) из монорастворов по сравнению с двухкомпонентными системами.

Наибольшее сродство смол Lewatit TP260 и Purolite S955 к ионам железа(III) и индия наблюдается при Ж:Т = 10. Высокие значения коэффициента разделения железа и индия для Lewatit TP272 при Ж:Т = 10 обусловлены небольшими величинами коэффициента распределения железа вследствие его низкой сорбции.

Установлено, что извлечение индия из трехкомпонентной системы «In–Fe(III)–Zn» на всех исследованных ионитах при Ж:Т = 10 составляет более 98 %; железо(III) на Lewatit TP260 и Purolite S955 сорбируется на ~99 %, а на Lewatit TP272 – 78,7 % (табл. 6).

Таблица 6 - Зависимость извлечения индия, железа и цинка от расхода ионитов

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

Сорбция цинка с извлечением ~17 %, несмотря на его высокое содержание в исходном растворе, происходит только на Purolite S955.

Лучшее разделение железа и индия в трехкомпонентной системе ( $D_p = 1,15-1,52$ ) наблюдается для ионита Lewatit TP260 при Ж:Т = 10–50 (табл. 7). Высокое значение коэффициента разделения индия и железа для смолы Lewatit TP272 ( $D_p = 27,55$ ) получено вследствие низкой сорбируемости ионов железа(III) из трехкомпонентного раствора и, соответственно, низкого значения его коэффициента распределения ( $K_p = 0,02$ ).

Таблица 7 - Коэффициенты распределения ( $K_p$ ), и разделения ( $D_p$ ) ионов  $In^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ 

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

Таким образом, для сорбции индия из многокомпонентных растворов наибольший интерес представляют иониты Purolite S955 и Lewatit TP260.

Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов на полифункциональном катионите (рис. 4а), где  $F = \alpha_t/\alpha_\infty$  – относительная степень сорбции, позволяют сделать вывод о том, что повышение температуры увеличивает скорость сорбции ионов. Равновесные концентрации металлов в растворе и в фазе смолы ( $\alpha_\infty$ ) достигались в течение 10–15 час с начала процесса, кроме сорбции индия ионитом Purolite S955, для которого насыщение наступало через ~30 мин.

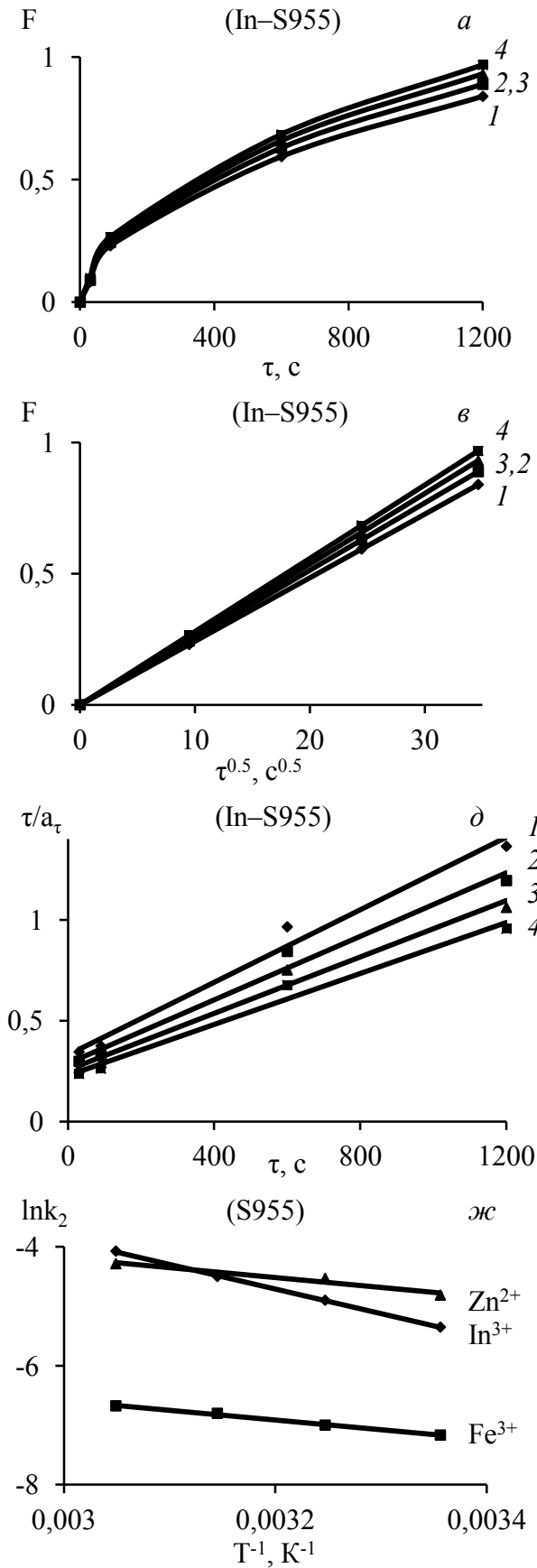


Рис.4. Кинетические параметры системы «Me-S955» (а-ж) при температуре, К: 298 (1); 308 (2); 318 (3); 328 (4)

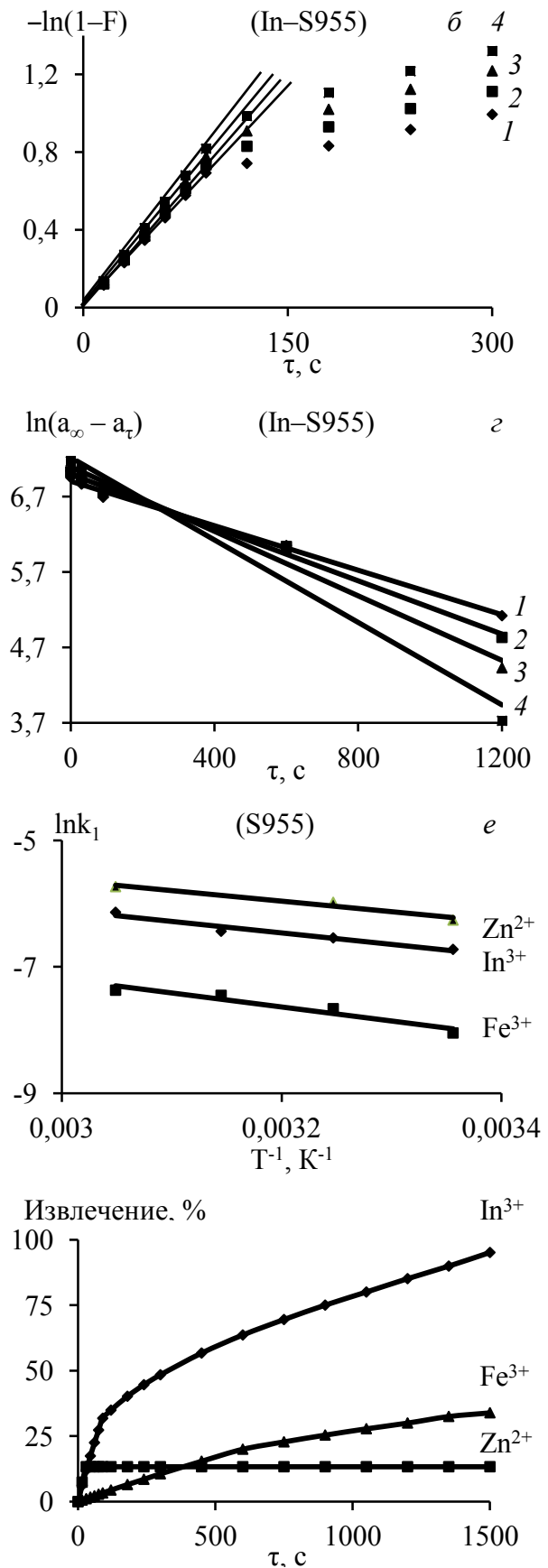


Рис.5. Зависимость извлечения металлов из растворов (Ж : T = 8; 100 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; c<sub>0</sub> = 4,4 ммоль/дм<sup>3</sup>) на S955 от времени

Из полученных данных следует, что кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдвторого порядка удовлетворительно описывают экспериментальные данные ( $R_i^2 > 0,95$ ), а разница между коэффициентами детерминации для зависимостей « $\ln(a_\infty - a_t) - \tau$ » и « $\tau/a_t - \tau$ » невелика (табл. 8).

Таблица 8 - Параметры кинетических моделей сорбции ионов металлов

Система	Т, К	$a_\infty$ , ммоль/г	Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок			
			$k_1 \cdot 10^3$ , 1/с	$R_1^2$	$k_2 \cdot 10^3$ , 1/с	$R_2^2$		
S955	$\text{In}^{3+}$	298	0,836	1,20	0,983	4,74	0,995	
		308	0,903	1,44	0,987	7,45	0,998	
		318	0,970	1,68	0,981	11,11	0,995	
		328	1,037	2,16	0,989	17,02	0,990	
	$\text{Fe}^{3+}$	298	0,601	0,32	0,907	0,77	0,990	
		308	0,649	0,47	0,924	0,91	0,998	
		318	0,698	0,58	0,931	1,11	0,995	
		328	0,746	0,63	0,928	1,26	0,993	
	$\text{Zn}^{2+}$	298	0,667	1,91	0,991	8,12	0,993	
		308	0,807	2,53	0,977	10,76	0,992	
		328	0,881	3,24	0,953	13,77	0,989	
	TP260	$\text{In}^{3+}$	298	0,752	0,201	0,956	0,229	0,966
308			0,786	0,264	0,960	0,314	0,974	
318			0,834	0,288	0,963	0,349	0,977	
328			0,843	0,385	0,967	0,497	0,984	
$\text{Fe}^{3+}$		298	0,534	0,531	0,974	0,734	0,995	
		308	0,582	0,600	0,978	0,872	0,997	
		318	0,653	0,628	0,979	0,936	0,997	
		328	0,712	0,671	0,980	1,03	0,998	
TP272		$\text{In}^{3+}$	298	0,464	0,642	0,979	0,967	0,998
			308	0,507	0,716	0,982	1,14	0,998
			318	0,545	0,795	0,985	1,34	0,997
			328	0,588	0,855	0,987	1,51	0,995
	$\text{Fe}^{3+}$	298	0,403	0,042	0,993	0,114	0,990	
		308	0,451	0,045	0,995	0,131	0,990	
		318	0,477	0,048	0,996	0,152	0,990	
		328	0,521	0,052	0,996	0,179	0,990	

Когда кинетика процесса сорбции описывается моделью псевдопервого порядка преобладает взаимодействие «сорбтив–сорбат». Модель псевдвторого порядка допускает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. Предполагается, что реакция между сорбатом и функциональной группой сорбента является реакцией второго порядка при наличии в системе заметного взаимодействия «сорбат–сорбат». Таким образом, стадия химического взаимодействия исследованных ионов редких и тяжелых металлов с полифункциональными группами органических сорбентов и между собой также вносит вклад в общую скорость процесса.

Результаты по определению кажущейся энергии активации при сорбции ионов металлов на синтезированных смолах представлены в табл. 9.

Таблица 9 - Энергия активации кинетических моделей сорбции ионов металлов

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

Исходя из значений изменения величины энергии активации ( $-\Delta E < 50$  кДж/моль), можно предположить, что определяющей стадией лимитирования скорости процесса сорбции являются, в основном, диффузионные процессы.

При осуществлении сорбции исследованных ионов металлов из кислых многокомпонентных растворов ( $c_0 = 4,4$  ммоль/дм<sup>3</sup>; 100 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;) на смоле S955 в течение 25 мин извлечение индия составило ~95%, железа(III) ~33 %, цинка ~13 % (рис. 5). Повышение значений коэффициентов разделения ионов металлов на смоле S955 ( $D_p = 2,8-7,15$ ) достигнуто за счет повышения кислотности многокомпонентного раствора (100 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и оптимизации продолжительности проведения процесса ( $\tau = 25$  мин).

Десорбцию ионов металлов (не менее 95 %) из фазы смолы S955 ( $V_{\text{сорбтив}}$ ) осуществляли в динамическом режиме двумя условными объемами элюента ( $2 V_{\text{eluent}}$ ) – раствор 4М HCl с удельной часовой скоростью  $0.5 V_{\text{eluent}} / V_{\text{сорбтив}}$ . В результате получена товарная фракция элюата ( $V_{\text{eluat}} = V_{\text{сорбтив}}$ ) состава, г/дм<sup>3</sup>: 3.08 индий; 0.28 цинк; 0.53 железо(III).

Расчитанные значения термодинамических функций процесса активации для кинетических моделей сорбции псевдопервого порядка при температурах 298–328 К приведены в табл. 10–11.

В случае преобладания при сорбции диффузионных механизмов, определяющих скорость процесса, величина изменения энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$ , определяется высотой потенциального барьера, который преодолевает ион при диффузионном скачке. Положительные значения  $\Delta H^\ddagger$  свидетельствуют об эндотермическом характере сорбции ионов металлов на исследованных слабокислотных катионитах

Таблица 10 - Уравнения активации при сорбции на слабокислотных катионитах

Me	Уравнение $\ln(k^\ddagger/T) = f(T^{-1})$	$R^2$	$k_0^\ddagger \cdot 10^4, \text{K}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
Purolite S955				
$\text{In}^{3+}$	$\ln(k^\ddagger/T) = -1556,587 \cdot T^{-1} - 7,215$	0,978	7,358	$12,94 \pm 0,004$
$\text{Fe}^{3+}$	$\ln(k^\ddagger/T) = -1894,894 \cdot T^{-1} - 7,317$	0,909	6,645	$15,75 \pm 0,005$
$\text{Zn}^{2+}$	$\ln(k^\ddagger/T) = -1352,698 \cdot T^{-1} - 7,379$	0,939	6,243	$11,25 \pm 0,004$



Таблица 11 - Уравнения и термодинамические функции активации

Me	Уравнение $y^{\#} = f(T^{-1})$	$R^2$	$\Delta H^{\#}$ , кДж/моль	$\Delta S^{\#}$ , Дж/моль·К	$-\Delta G^{\#}$ , кДж/моль
Purolite S955					
In <sup>3+</sup>	$y^{\#} = -1556,463 \cdot T^{-1} + 12,304$	0,978	10,46	102,29	20,02
Fe <sup>3+</sup>	$y^{\#} = -1895,93 \cdot T^{-1} + 12,205$	0,908	13,28	101,46	17,20
Zn <sup>2+</sup>	$y^{\#} = -1349,223 \cdot T^{-1} + 12,129$	0,938	8,74	100,88	21,74

Положительное изменение величины энтропии активации  $\Delta S^{\#}$  связано с разрушением гидратных оболочек у ионов металлов и полярных групп сорбентов – процесс противоположный образованию жесткого циклического комплекса, когда  $\Delta S^{\#} < 0$ .

Относительно небольшие по величине изменения энергии Гиббса активации ( $-\Delta G^{\#}$ ) характерны для преимущественно ионообменного механизма сорбции и для смолы Purolite S955 соответствуют константам скорости процесса, возрастая от 17,2 до 21,74 кДж/моль по мере увеличения  $k_{(1)}$  при 298 К от  $0,32 \cdot 10^{-3}$  до  $1,91 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  в ряду: Fe<sup>3+</sup> < In<sup>3+</sup> < Zn<sup>2+</sup>.

Исходя из данных спектроскопии вероятно, что при замещении противоионов водорода функциональных групп смолы S955 на ионы металлов по механизму ионного обмена более интенсивное взаимодействие, усиливающееся от цинка к индию, выявлено для дифосфоновых и карбоксильных (с возможным образованием карбониллов металлов) групп, меньшее – для сульфоновых групп. В целом, при соблюдении баланса электронейтральности в насыщенном катионите между ионогенными группами и противоинами металлов не обнаружено признаков дополнительного химического взаимодействия в фазе смолы с образованием комплексных соединений цинка, железа и индия.

В *третьей главе* рассматривается сорбционное извлечение индия из технологических растворов на полифункциональных смолах.

Провели исследование в статическом режиме сорбционных характеристик ионитов Purolite S955, Lewatit TP260, Lewatit TP272 на исходном технологическом растворе и рафинате после экстракции индия (табл. 12).

Показано, что ионит Lewatit TP260 при Ж:Т = 100 и времени контакта 24 час, предпочтительнее для сорбции индия по сравнению с Purolite S955 и Lewatit TP272 и может представлять интерес для проведения дальнейших исследований сорбции индия в динамическом режиме.

Таблица 12- Показатели сорбции элементов в статическом режиме

Раствор/Ионит	Концентрация, г/дм <sup>3</sup>									
	In	Zn	Fe	Fe <sup>2+</sup>	Cu	As	Al	Sb	Cd	Si
<b>Раствор исх.</b>	0,17	81,0	11,4	10,75	3,23	-	-	-	-	0,047
Purolite s955	0,22	87,5	10,8	10,16	3,34	-	-	0,027	-	-
Lewatit TP260	0,20	83,0	11,1	10,50	3,33	-	-	0,028	-	-
Lewatit TP272	0,25	76,8	10,8	10,28	3,34	-	-	0,035	-	-
<b>Рафинат исх.</b>	0,014	80,4	10,6	10,07	3,18	-	-	-	-	0,045
Purolite s955	0,013	72,7	10,1	9,38	3,16	0,85	0,88	0,02	0,99	0,039
Lewatit TP260	0,011	82,0	10,3	9,55	3,27	0,75	0,87	0,023	1,05	0,04
Lewatit TP272	0,013	83,8	10,5	9,61	3,31	0,89	0,9	0,028	1,04	0,041

При сорбции в динамическом режиме на S955 (скорость подачи исходного раствора 5 уд. объемов в час) извлечение (%) индия (7,4), цинка (0,37) и железа (2,13) невелико, за исключением сурьмы (24,8) (табл. 13).

Таблица 13 - Показатели сорбции элементов в динамическом режиме

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

Десорбцию сорбированных элементов из ионита проводили в статических условиях раствором НС (1:1) в течение 24 час при Ж:Т = 7 (табл. 14).

В составе элюата (%) преобладают цинк (52,8) и железо (43,0) при низком (2,24) содержании индия, значение емкости S955 (ммоль/дм<sup>3</sup>) для индия увеличилось с 1,5 (статический режим) до 6,46 (динамический режим).

Таблица 14 - Показатели десорбции смолы S955

Название	In	Zn	Fe	Cu	As	Al	Sb	Si
Концентрация, г/дм <sup>3</sup>	0,084	2,0	1,61	0,1	0,02	0,034	0,1	0,02
Доля в элюате, %	2,24	52,8	43,0	2,5	0,53	0,91	2,5	0,53
СОЕ, ммоль/дм <sup>3</sup>	6,46	267,1	254,4	13,9	2,36	11,11	7,2	6,28
Извлечение, %	7,44	0,37	2,13	0,45	0,26	0,66	24,8	6,15

В *четвертой главе* представлены результаты сорбции индия на модифицированных алюмосиликатах.

При обработке модельного раствора состава, мг/дм<sup>3</sup>: 130 индий; 82 цинк; 31 железо(III), сорбентом «Метозоль» в статическом режиме (100 см<sup>3</sup> раствора; 4 см<sup>3</sup> 5 % реагента) по мере увеличения кислотности в интервале 1–20 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлечение индия остается неизменным ~70 %, а железа – снижается с 39 до 15 % от исходного содержания. При дальнейшем увеличении кислотности до 100 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлечение индия уменьшается до 40 %; железа – до 14 %. В исследованном интервале концентрации серной кислоты извлечение цинка составляет 6,0–7,5 % (рис. 6а).

Значения СОЕ по исследованным металлам соответственно составили, ммоль/г: 0,39–0,23 индий; 0,11–0,04 железо(III); 0,05–0,04 цинк (рис. 6б).

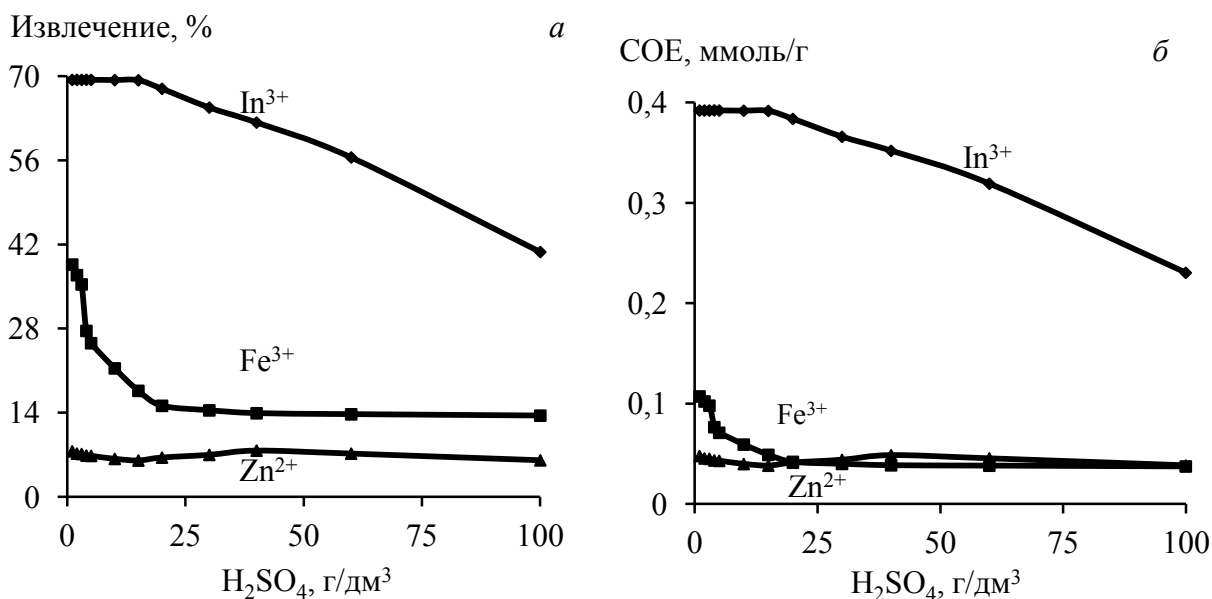


Рис. 6. Зависимости степени извлечения металлов (а) и статической обменной емкости (б) сорбента «Метозоль» от кислотности технологического раствора

На технологическом растворе после восстановления железа(III) состава, г/дм<sup>3</sup>: 10,1 Fe<sup>2+</sup>; 73,1 Zn<sup>2+</sup>; 0,095 In<sup>3+</sup>; 20 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, показано, что статическая обменная емкость модифицированного алюмосиликата (COE<sub>Me</sub>·10<sup>-3</sup>, моль/дм<sup>3</sup>) возрастает: (3–6,3) In; (9,4–17) Fe; (30–55) Zn, с увеличением равновесной концентрации металлов (C<sub>p</sub>·10<sup>-3</sup>, моль/дм<sup>3</sup>) в растворе: (0,08–0,8) In; (136–175) Fe; (868–1067) Zn, а величина отношения приращений обменной емкости сорбента к равновесной концентрации металла ( $\Delta\text{COE}_{\text{Me}}/\Delta C_p$ ) уменьшается от индия к цинку: 4,63 In > 0,18 Fe > 0,096 Zn, что свидетельствует о высокой селективности ионита к индию в присутствии железа и тяжелых цветных металлов. При сорбции получены следующие степени извлечения металлов из технологического раствора на «Метозоле» ( $\alpha$ , %) при условии  $V_T/V_{\text{ж}} = 0,2$ : ~87,5 In<sup>3+</sup>; ~1,5 Fe<sup>2+</sup>; ~0,8 Zn<sup>2+</sup>.

Изотермы сорбции для модифицированного алюмосиликата удовлетворительно описываются по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха (табл. 15).

Таблица 15 - Характеристики процесса сорбции элементов реагентом «Метозоль»

Сорбат	Сорбтив	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		Q <sub>s</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	K <sub>ads</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>s</sub>	n	R <sup>2</sup>
In	Метозоль	0,095	422,65	0,96	0,061	0,30	0,96
Fe(II)			1,09	0,99	1,035	2,36	0,99
Zn			0,78	0,99	0,043	3,0	0,99

Наибольшее значение K<sub>ads</sub> = 422,65 получено на реагенте «Метозоль» для индия, что свидетельствует о его наибольшем сродстве к данному элементу, поскольку соответствующие показатели для ионов железа(II) и цинка близки к единице.

При исследовании кинетики сорбции рассчитывали значения коэффициента диффузии ионов металлов внутри зерна минерального сорбента (D<sub>г</sub>, см<sup>2</sup>/с) и коэффициент скорости внутренней диффузии (k<sub>г</sub>, ммоль/г·с<sup>0,5</sup>) при эффективном радиусе зерна r<sub>0</sub> = 25·10<sup>-7</sup> см и максимальной емкости сорбента ( $\alpha_{\infty}$ , ммоль/г): 0,413–0,461

индий; 0,257–0,286 железо(III) (табл. 16). Скорость внутренней диффузии зависит от величин гидратированных радиусов ( $r_f \cdot 10^{-8}$  см), а исследованные катионы по значению коэффициента диффузии  $D_f$  расположены в убывающий ряд:  $\text{In}^{3+}$  (4,6–4,9) >  $\text{Fe}^{3+}$  (5,1–5,4).

Таблица 16 - Значения коэффициента ( $D_f$ ) и коэффициента скорости ( $k_f$ ) гелевой диффузии

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

Для  $\text{In}^{3+}$  константы скорости внешней ( $\gamma_{\text{In}} = 16,13\text{--}18,23$ ) и внутренней диффузии ( $B_{\text{In}} = 0,8\text{--}1,03$ ) больше, чем для  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\gamma_{\text{Fe}} = 9,27\text{--}15,0$ ;  $B_{\text{Fe}} = 0,38\text{--}0,88$ ). Константы скорости внешней диффузии ионов металлов для синтетических смол ( $\gamma_{\text{In}} = 2,9\text{--}3,42$ ) гораздо ниже, чем для минерального сорбента, а для внутренней диффузии ( $B_{\text{In}} = 0,51\text{--}0,60$ ) – соизмеримы (табл. 17).

Таблица 17 - Значения констант скорости внешней ( $\gamma$ ) и внутренней ( $B$ ) диффузии

Константы скорости	Т, К	Реагент «Метозоль»	
		In	Fe(III)
$\gamma \cdot 10^3$ , 1/с	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/с	298	0,80	0,38
	308	0,91	0,60
	318	1,03	0,88
	328	1,15	1,21

С учетом того, что сорбент «Метозоль» модифицирован комплексообразующим реагентом – ди(2-этил-гексил)фосфорной кислотой, можно предположить, что сорбция сопровождается также комплексообразованием, когда химическая реакция протекает достаточно медленно, лимитируя общую скорость обмена противоионов. Поэтому при обработке кинетических кривых использовали модели псевдопервого и псевдвторого порядка (табл. 18).

Таблица 18 - Параметры кинетических моделей сорбции ионов металлов

Ион	Т, К	$a_{\infty}$ , ммоль/г	Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок	
			$k_1 \cdot 10^3$ , 1/с	$R_1^2$	$k_2 \cdot 10^3$ , 1/с	$R_2^2$
$\text{In}^{3+}$	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
$\text{Fe}^{3+}$	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

Полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями модели псевдопервого порядка – значения коэффициента детерминации ( $R_1^2$ ) константы скорости сорбции ( $k_1$ ), определенной как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости в координатах « $\ln(a_\infty - a_t) - \tau$ », в основном, выше 0.95. Высокие значения коэффициента детерминации указанных зависимостей позволяют сделать вывод о большей термодинамической выгоде взаимодействий типа «сорбат–сорбент».

При больших значениях констант  $k_2$  по сравнению с  $k_1$  можно предположить, что общая скорость процесса сорбции возрастает за счет дополнительного структурирования сорбата в фазе реагента «Метозоль», особенно усиливающегося с ростом температуры.

Результаты по определению кажущейся энергии активации при сорбции ионов металлов на реагенте «Метозоль» представлены в табл. 19.

Таблица 19 - Предэкспоненциальный множитель и энергия активации моделей

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

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

Исследовали кинетику сорбции на реагенте «Метозоль» при  $V_{\text{ж}}/V_{\text{т}} = 25$  и температуре 25 °С из производственного раствора после восстановления ионов железа(III) состава, г/дм<sup>3</sup>: 19,3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 10,09 Fe<sup>2+</sup>; 73,04 Zn<sup>2+</sup>; 0,093 In<sup>3+</sup> (табл. 20).

Таблица 20 - Коэффициент ( $D_r$ , см<sup>2</sup>/с) и коэффициент скорости ( $k_r$ , ммоль/г·с<sup>0,5</sup>) диффузии

In		Fe(II)	
$D_r \cdot 10^{16}$	$k_r \cdot 10^2$	$D_r \cdot 10^{16}$	$k_r \cdot 10^2$
0,0212	0,176	7,673	3,341

Равновесные концентрации элементов в производственном растворе и в фазе реагента «Метозоль» ( $a_\infty$ ) достигались в течение 0,2–1,0 час. Количественная сорбция цинка из раствора не установлена. Процесс сорбции ионов металлов из поликомпонентных растворов протекает в смешаннодиффузионном режиме, что подтверждают выявленные линейные зависимости: при малых значениях  $F$  в координатах « $-\ln(1-F) - \tau$ » и при некоторой степени заполнения реагента «Метозоль» в системах « $F - \tau^{0,5}$ » и « $F^2 \pi^3 / 6^2 - \tau$ ».

Значения констант скоростей внешней ( $\gamma$ , с<sup>-1</sup>) и внутренней ( $B$ , с<sup>-1</sup>) диффузии для ионов железа(II) выше, чем для индия (табл. 21) и сопоставимы по величине с аналогичными показателями для других поликомпонентных растворов.

Таблица 21 - Значения констант скорости внешней ( $\gamma$ , с<sup>-1</sup>) и внутренней ( $B$ , с<sup>-1</sup>) диффузии

In		Fe(III)	
$\gamma \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	$\gamma \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$
0,83	0,0033	32,97	1,211

Полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями моделей псевдопервого и псевдвторого порядка (табл. 22).

Таблица 22 - Параметры кинетических моделей сорбции ионов металлов

Раствор	$a_{\infty}$ , ммоль/г	Ион	Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок	
			$k_1 \cdot 10^3$ , 1/с	$R_1^2$	$k_2 \cdot 10^3$ , 1/с	$R_2^2$
Производст.	0,8904	$\text{In}^{3+}$	0,018	0,976	0,019	0,978
		$\text{Fe}^{2+}$	2,479	0,997	9,726	0,997

При сорбции ионов металлов из производственного раствора на реагенте «Метозоль» в течение 10 мин извлечение ионов индия составило  $\sim 47\%$ , ионов железа(II)  $\sim 4,8\%$ .

В ИК-спектрах для реагента «Метозоль» с адсорбированными индивидуальными металлами дополнительные полосы поглощения валентных колебаний являются общими,  $\text{см}^{-1}$ : 433 (O–Si(Me)–O); 1508, 1522, 1542, 1560, 1647, 1654, 1685, 1700, 1718, 1734, 1774, 1795, 1871, 3621, 3649–3651, 3735, 3745–3746, 3752–3854, 3823, 3855, 3905 (–O–Me), что соответствует реализации механизма ионообменной адсорбции.

Для образцов с железом(III) и индием дополнительно появляются полосы 1104 (слаб.), 1108 (сильн.) (–C–O–Me) и 1170 (слаб.), 1195 (сильн.) (–P–O–Me) вследствие образования хелатных комплексов.

При сорбции индия в динамических условиях из производственного раствора состава, г/дм<sup>3</sup>: 19,6 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 6,23 Fe<sup>2+</sup>; 67,02 Zn<sup>2+</sup>; 0,084 In<sup>3+</sup>, со скоростью пропускания  $V_{\text{ж}}/V_{\text{реагент}} = 1\text{--}2,7 \text{ час}^{-1}$  или 4,8–12,7 см<sup>3</sup>/(см<sup>2</sup>·час) при температуре 25–55 °C получены результаты (табл. 23). С ростом скорости ( $\omega_{0,5}$ ) пропускания раствора через колонку в интервале 4,78–12,74 см/час «проскок» ионов индия в фильтрат наступает значительно раньше ( $V_{\text{ж(дпр)}}/V_{\text{р}} = 3,33\text{--}0,66$ ), увеличивается ширина фронта хроматографического ( $\Delta V_{\text{ж}}/V_{\text{р}} = 12,1\text{--}12,35$ ), снижается полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ = 0,572–0,237 ммоль-экв/г) и степень использования слоя ионита ( $\eta = 0,226\text{--}0,123$ ). По мере увеличения температуры (298–328 К) снижается ширина хроматографического фронта ( $\Delta V_{\text{ж}}/V_{\text{р}} = 12,1\text{--}10,24$ ), возрастает полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ = 0,572–1,293 ммоль-экв/г) и степень использования слоя ионита ( $\eta = 0,226\text{--}0,256$ ). Такая зависимость параметров выходных кривых от скорости пропускания и температуры раствора свидетельствует о контроле процесса сорбции ионов индия, в целом, смешанной диффузией.

Таблица 23 - Параметры выходных кривых сорбции в ионов индия на «Метозоль»

$V_{\text{ж}}/V_{\text{реагент}}$ , час <sup>-1</sup>	$\Delta V_{\text{ж}}/V_{\text{р}}$	$V_{\text{ж(дпр)}}/V_{\text{р}}$	$V_{\text{ж(ур)}}/V_{\text{р}}$	$\omega_{0,5}$ , см/час	ДОЕ	ПДОЕ	$\eta$
					ммоль-экв/г		
Температура 298 К							
1,0	12,10	3,333	28,333	4,78	0,1463	0,5722	0,226
2,0	12,24	1,999	26,666	9,55	0,0878	0,3971	0,221
2,7	12,35	0,666	24,999	12,74	0,0293	0,2375	0,123
T, К	$V_{\text{ж}}/V_{\text{реагент}} = 1,0 \text{ час}^{-1}$						
313	11,64	4,999	38,333	4,78	0,2195	0,9129	0,24
328	10,24	6,666	41,666	4,78	0,2926	1,2925	0,256

Учитывая высокую удельную поверхность реагента «Метозоль» ( $\sim 70 \text{ м}^2/\text{г}$ ), следует отметить, что количественные показатели сорбции ионов индия в динамическом режиме во многом определяются, наряду с процессами внешней диффузии через пограничный вязкий слой жидкости к поверхности зерна, также и последующим химическим взаимодействием с ионогенными группами поверхностного слоя сорбента, что подтверждает наличие прямолинейной зависимости в координатах « $\ln\beta - \ln v$ ».

В *пятой главе* для технологической схемы сорбционного извлечения индия реагентом «Метозоль» из растворов выщелачивания вельц-оксида цинкового производства состава,  $\text{г}/\text{дм}^3$ :  $19,6 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ;  $6,23 \text{ Fe}^{2+}$ ;  $67,02 \text{ Zn}^{2+}$ ;  $0,084 \text{ In}^{3+}$ , приняты следующие исходные данные: производительность –  $4 \text{ м}^3/\text{час}$ ; режим работы – 300 суток в год (рис. 7).

*Сорбционное извлечение индия* осуществляют подачей по направлению сверху вниз исходного раствора выщелачивания вельц-оксида из емкости на каскад из четырех ступеней (I–IV), которыми являются последовательно работающие сорбционные фильтры №№ 1–4. Количество последовательно работающих аппаратов определяется выявленными значениями динамической обменной емкости,  $\text{мг}/\text{г}$ : ПДОЕ/ДОЕ =  $49,47/12,4 \approx 4$  при удельной скорости фильтрации  $V_{\text{ж}}/V_{\text{реаг}} = 1$  и температуре  $55\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Величина загрузки реагента «Метозоль» в каждом фильтре определяется производительностью по исходному раствору и составляет  $4 \text{ м}^3$  или 200 кг. Продолжительность цикла сорбции при заданной скорости фильтрации обусловлена достижением ПДОЕ и составляет 40 час.

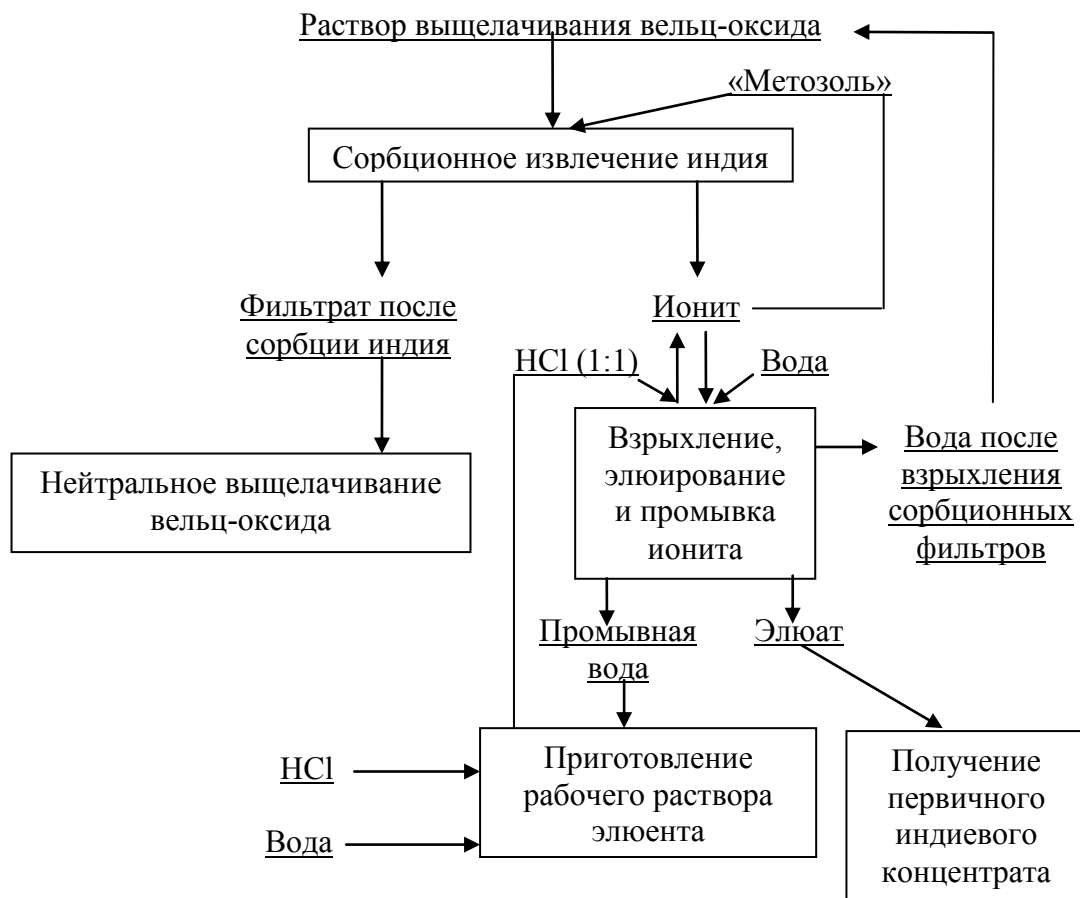


Рис . 7. Принципиальная технологическая схема извлечения индия из растворов цинкового производства

По окончании цикла сорбции фильтр № 1 выводят на операции взрыхления загрузки и десорбции, а на сорбцию вслед за фильтром № 4 подключают фильтр № 5, который начинает работать как сорбционный фильтр IV ступени. Исходный раствор на сорбцию подают на фильтр № 2 в качестве I ступени. По истечении очередного цикла сорбции на десорбцию выводят фильтр № 2, а после фильтра № 5 подключают регенерированный фильтр № 1, который начинает работать как сорбционный фильтр IV ступени.

Предлагаемый режим сорбции индия из производственных растворов обеспечивает достижение ПДОЕ для реагента «Метозоль» и степень извлечения металла не менее 95 % от исходного содержания.

*Взрыхление, регенерация и отмывка ионита* технологически связаны, поскольку операцию регенерации предваряет взрыхление ионита деионизированной водой после окончания сорбции индия, которую подают по направлению снизу вверх в количестве 6 м<sup>3</sup> в течение 1,5 час. Для этого на трубопроводе воды после сорбционного фильтра установлена регулируемая задвижка.

После взрыхления ионита проводят десорбцию индия с одновременной регенерацией реагента «Метозоль» рабочим раствором элюента, содержащим ~180 г/дм<sup>3</sup> соляной кислоты, объемом 4 м<sup>3</sup> который подают из реактора (рис.2, поз.6) насосом в течение 2 час. Полученный элюат с концентрацией индия ~1,7 г/дм<sup>3</sup> направляют на производство первичного индиевого концентрата. После десорбции и регенерации ионита в Н-форме проводят его отмывку от кислоты деионизированной водой объемом 4 м<sup>3</sup> в течение 2 часов. Для этого на трубопроводе умягченной воды установлена регулируемая задвижка. Первые 2 м<sup>3</sup> (0,5 удельных объемов) образующихся отмывочных вод направляют в реактор (рис.2, поз.6) для приготовления рабочего раствора элюента. Остальной объем отмывочных вод направляют на станцию нейтрализации.

*Приготовление рабочего раствора элюента* с концентрацией ~180 г/дм<sup>3</sup> соляной кислоты производят в реакторе (рис. 5.2, поз. 6) при включенной мешалке, куда подают первую фракцию объемом 2,0 м<sup>3</sup> отмывочных вод после десорбции индия из реагента «Метозоль» и 2,0 м<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты. Для получения готового элюента процесс перемешивания ведут не менее 5 мин после окончания загрузки концентрированной соляной кислоты. Соляную кислоту доставляют автотранспортом три раза в неделю в привозной полиэтиленовой емкости объемом 3 м<sup>3</sup> и кран-балкой устанавливают на площадке. Подачу серной кислоты в реактор проводят из привозной емкости с помощью насоса-дозатора.

Объем производственного раствора, переработанного за год 28800 м<sup>3</sup>;  
количество извлеченного индия 2419 кг на 21,8 млн. руб; основные расходы ~7,3 млн. руб; неучтенные расходы ~3,7 млн. руб; ожидаемая прибыль ~10,8 млн. руб.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Сорбция исследованных ионов металлов зависит от кислотности модельных и технологических растворов: для индия она протекает в широком диапазоне (4–750 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); извлечение цинка и железа(III) заметно снижается в диапазоне концентраций 4–150 г/дм<sup>3+</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что обуславливает большее сродство слабокислотных катионитов, включая аминофосфоновые смолы, к индию при сорбции из многокомпонентных систем.

2. Изотермы сорбции индия из моно- и поликомпонентных растворов удовлетворительно описываются уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра, моделями псевдопервого и псевдвторого порядка ( $R_i^2 = 0,91–0,99$ ) на органических и минеральных сорбентах. Выявлен ряд селективности исследованных ионов для слабокислотных сорбентов:  $\text{In}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$  ( $\leq 4$  г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); коэффициенты разделения  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  убывают в ряду смол: Lewatit TP272 > Lewatit TP260 > Purolite S955. Значения константы скорости сорбции ионов металлов для моделей псевдопервого ( $k_1$ ) и псевдвторого порядка ( $k_2$ ) растут с увеличением температуры раствора.

3. Относительно невысокие значения энергии активации при сорбции исследованных катионов металлов на органических смолах ( $-\Delta E < 50$  кДж/моль) указывают на то, что стадией, лимитирующей скорость процесса сорбции являются диффузионные процессы, а не химическое взаимодействие функциональных групп исследованных смол с ионами металлов.

4. Процесс сорбции ионов металлов на модифицированных алюмосиликатах в статических условиях протекает преимущественно в смешаннодиффузионном режиме, когда контролируется диффузией в пленке раствора на границе раздела фаз «жидкость–твердое» и, собственно, в фазе сорбента. В то же время, большие по величине константы  $k_2$  по сравнению с  $k_1$  позволяют предположить, что общая скорость процесса сорбции возрастает за счет дополнительного структурирования сорбата в фазе реагента «Метозоль», особенно усиливающегося с ростом температуры.

5. На скорость диффузии ионов металлов в фазе сорбента оказывают влияние такие факторы, как радиус гидратированного иона, его заряд и подвижность: исследованные катионы по значению коэффициента диффузии  $D_r$  расположены в убывающий ряд:  $\text{In}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$  в соответствии с увеличением радиуса гидратированного катиона,  $r \cdot 10^{-8}$ , см: 4,6–4,9 ( $\text{In}^{3+}$ ) < 5,1–5,4 ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

6. В соответствии с теорией активированного комплекса (ТАК) определены значения термодинамических функций для кинетических моделей сорбции псевдопервого порядка. Положительные значения  $\Delta H^\ddagger$  свидетельствуют об эндотермическом характере сорбции ионов металлов на исследованных слабокислотных катионитах. Положительное изменение величины энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$  связано с разрушением гидратных оболочек у ионов металлов и полярных групп сорбентов – процесс противоположный образованию жесткого циклического комплекса, когда  $\Delta S^\ddagger < 0$ . Относительно небольшие по величине изменения энергии Гиббса активации ( $-\Delta G^\ddagger$ ) характерны для преимущественно ионообменного механизма сорбции и для смолы Purolite S955 соответствуют константам скорости процесса, возрастая от 17,2 до 21,74 кДж/моль по мере увеличения  $k_{(1)}$  при 298 К от  $0,3 \cdot 10^{-3}$  до  $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  в ряду:  $\text{Fe}^{3+} < \text{In}^{3+} < \text{Zn}^{2+}$ .

7. В динамическом режиме установлено формирование стационарного фронта сорбции ионов индия реагентом «Метозоль» из производственного раствора вследствие избирательности поглощения ионов  $\text{In}^{3+}$  по отношению к ионам  $\text{Fe}^{2+}$  и

$Zn^{2+}$ . Выходные кривые сорбции ионов индия в исследованных интервалах удельной нагрузки ( $V_{ж}/V_{реагент} = 1-2,7 \text{ час}^{-1}$ ) и температуры ( $T = 298-328 \text{ K}$ ) имеют преимущественно S-образную форму; точка перегиба смещена в область низких значений удельного объема пропущенного раствора ( $V_{ж}/V_{реаг}$ ) или малой продолжительности процесса, что свидетельствует о замедлении скорости диффузии ионов в сорбенте.

8. Технологическая схема сорбционного извлечения индия реагентом «Метозоль» из растворов выщелачивания вельц-оксида цинкового производства предусматривает многостадийный процесс выделения металла на четырех последовательно работающих сорбционных фильтрах при удельной скорости фильтрации  $V_{ж}/V_{реаг} = 1$  и температуре  $55-60 \text{ }^\circ\text{C}$ , что позволяет достигнуть следующих значений динамической обменной емкости, мг/г: 49,5

ПДОЕ; 12,4 ДДОЕ «до проскока», и обеспечить количественное извлечение индия из производственного раствора. При переработке  $28800 \text{ м}^3/\text{год}$  производственных растворов ( $\sim 0,084 \text{ г/дм}^3 \text{ In}$ ) получено  $\sim 2,4 \text{ т/год}$  индия на сумму  $\sim 21,8 \text{ млн. руб}$ , что составляет порядка  $\sim 10,8 \text{ млн. руб/год}$  прибыли.

### **Направления дальнейшей разработки темы исследования**

1. Изучение воспроизводимости и условий поддержания заявленной обменной емкости минерального сорбента в условиях многоциклического процесса «сорбция–десорбция»
2. Применение альтернативных эффективных элюентов при десорбции с целью исключения попадания хлор-ионов в технологический цикл производства цинка.
3. Поиск и опробование новых модификаторов для монтмориллонита, обеспечивающих повышение селективности процесса сорбции индия из поликомпонентных растворов.

### **Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:**

1. Usoltsev A.V. Leaching of copper and zinc from copper converter slag flotation tailings using  $H_2SO_4$  and biologically generated  $Fe_2(SO_4)_3$ . / Maxim I. Muravyov, Natalya V. Fomchenko, Alexey V. Usoltsev, Evgeniy A. Vasilyev, Tamara F. Kondrat'eva // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 119–120. – P. 40–46. (0,5 п.л. / 0,2 п.л.)
2. Усольцев А.В. 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 (77). – С. 55–61. (0,5 п.л. / 0,25 п.л.)
3. Усольцев А.В. Сорбция индия, железа и цинка из многокомпонентных систем на аминофосфоновых смолах / К.Л. Тимофеев К.Л., А.В. Усольцев, Г.И. Мальцев, И.Л. Тутубалина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т.23. – № 3. – С. 273–278. (0,5 п.л. / 0,25 п.л.)
4. Усольцев А.В. 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. – Вып. 5. – С. 720-729. (0,8 п.л. / 0,4 п.л.)
5. Usol'tsev A.V. Sorption Technology of Recovery of Indium from Solutions of Zinc Production / Timofeev K.L., Maltsev G.I., Naboichenko S.S. Usol'tsev A.V. // Russian

Journal of Non-Ferrous Metals. – 2017. – Vol. 58. – № 3. – P. 225–230. (0,5 п.л. / 0,25 п.л.)

**Патент:**

6. Патент № 2635584 Способ селективного извлечения индия из сульфатных цинковых растворов / Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Мальцев Г.И., Свиридов В.В. [и др.]. Оpubл. 17.10.2017. Бюлл. № 29.

**Коллективная монография:**

7. Усольцев А.В. Органические и минеральные сорбенты при получении индия: моногр. / А.В. Усольцев, Г.И. Мальцев, К.Л. Тимофеев // Germany, Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, – 2016. – 192 с. – ISBN-13: 978-3-659-83460-8 (11,04 п.л. / 3,25 п.л.)

**Другие публикации:**

8. Усольцев А.В. Изучение механизма сорбционного равновесия индия, железа и цинка аминофосфоновыми ионитами. / С.С. Набойченко, К.Л. Тимофеев, И.Л. Тутубалина, С.А. Краюхин // Цветная металлургия. – 2014. – № 4. – С. 62–67. (0,5 п.л. / 0,25 п.л.)

9. Усольцев А.В. Извлечение индия твердыми экстрагентами из промрастворов / А.В. Усольцев // Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса: тезисы докладов Международной научно-практической конференции. – Екатеринбург, 2013, – С.143-144 (0,15 п.л. / 0,1 п.л.).

10. Усольцев А.В. Сорбционное извлечение индия из кислых растворов предприятий. / А.В. Усольцев, С.С. Набойченко, К.Л. Тимофеев, И.Л. Тутубалина, С.А. Краюхин // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: тезисы докладов Конгресса с международным участием и элементами школы молодых ученых (Техноген - 2014). – Екатеринбург, 2014, – С.514. (0,1 п.л. / 0,05 п.л.).

11. Усольцев А.В. Кинетика сорбционного извлечения индия, железа, цинка из сернокислых растворов. / А.В. Усольцев, К.Л. Тимофеев, Г.И. Мальцев, И.Л. Тутубалина // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: тезисы докладов Научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых. Екатеринбург: Уральский рабочий, 2015. – С. 392-396 (0,4 п.л. / 0,2 п.л.).