

УДК 556: 544.723

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ, МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА  
ИЗ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД****Пимнева Л.А., Пинигина И.А., Решетова А.А.***Тюменский индустриальный университет, Тюмень, e-mail: pimnevala@tyuiu.ru*

Извлечение тяжелых металлов из природных и промышленных сточных вод является важной экологической задачей по охране водных ресурсов. Загрязняющие вещества попадают в водные ресурсы в результате миграции соединений тяжелых металлов, с одной стороны, а с другой, в результате поступления промышленных сточных вод. Тяжелые металлы токсичны для водных организмов и растений. С экономической точки зрения для очистки вод целесообразно использовать ионообменную сорбцию. Извлечение катионов тяжелых металлов ионообменными катионитами обеспечивает не только глубокую очистку вод, но и возвращает в производство ценные металлы. В настоящей статье представлены результаты извлечения и концентрирования ионов меди (II), марганца (II) и железа (III) из растворов катионитом СФ-5. Сорбция и десорбция исследуемых ионов проводились в динамических условиях на катионите СФ-5. Установлено, что величина сорбируемости (моль/г) из водных растворов составила:  $\text{Fe}^{3+} = 23$ ;  $\text{Cu}^{2+} = 8,8$ ;  $\text{Mn}^{2+} = 9,2$ . Показано, что сорбируемость меди и марганца не достигает объемной емкости катионита (15,84 моль/г), что указывает на сорбцию ионов в виде простых катионов. Сорбируемость ионов железа по своей величине превышает обменную емкость катионита за счет образующихся комплексных ионов железа с ионогенными группами. Представленное различие поведения ионов при сорбции использовано для отделения ионов меди и марганца от ионов железа. Исследование процесса десорбции ионов меди, марганца и железа показало, что ионы меди и марганца легче вымываются из катионита растворами соляной и серной кислот, а ионы железа – растворами фтористоводородной кислоты. Исследования показали, что десорбция протекает при использовании малого объема кислот, количество которого уменьшается с увеличением концентрации вымывающего раствора. На основании экспериментальных данных при исследовании десорбции рассчитаны значения эффективности регенерации, констант обмена, коэффициентов распределения.

**Ключевые слова:** сорбция, десорбция, извлечение ионов, медь, марганец, железо, катионит СФ-5**THE EXTRACTION OF IONS OF COPPER, MANGANESE AND IRON  
FROM NATURAL WATERS AND WASTEWATERS****Pimneva L.A., Pinigina I.A., Reshetova A.A.***Industrial University of Tyumen, Tyumen, e-mail: pimnevala@tyuiu.ru*

Extraction of heavy metals from natural and industrial wastewater is an important environmental task for the protection of water resources. Pollutants enter water resources as a result of the migration of heavy metal compounds on the one hand, and on the other hand, the flow of industrial wastewater. Heavy metals are toxic to aquatic organisms and plants. From an economic point of view, it is advisable to use ion exchange sorption for water treatment. Extraction of heavy metal cations ion-exchange with cation exchange resin provides not only deep cleansing waters, and return in the production of precious metals. This article presents the results of extraction and concentration of copper (II) manganese (II) and iron (III) ions from solutions with SF-5 cationite. It was found that the sorption capacity (mol / g) from aqueous solutions was:  $\text{Fe}^{3+} = 23$ ;  $\text{Cu}^{2+} = 8,8$ ;  $\text{Mn}^{2+} = 9,2$ . It is shown that the sorbability of copper and manganese does not reach the volume capacity of the cationite (15.84 mol/g), which indicates the sorption of ions in the form of simple cations. The sorption capacity of iron ions exceeds the exchange capacity of the cationite due to the formation of complex iron ions with ionogenic groups. The presented difference in the behavior of ions during sorption is used to separate copper and manganese ions from iron ions. The study of the process of desorption of copper, manganese and iron ions showed that copper and manganese ions are more easily washed out of the cationite by solutions of hydrochloric and sulfuric acids, and iron ions by solutions of hydrofluoric acid. Studies have shown that desorption occurs when using a small volume of acids, the amount of which decreases with increasing concentration of the leaching solution. Based on experimental data in the study of desorption, the values of regeneration efficiency, exchange constants, and distribution coefficients are calculated.

**Keywords:** sorption, desorption, ion extraction, copper, manganese, iron, SF-5 cationite

Вода – самое распространенное соединение на Земле. Вода является универсальным растворителем. Природные воды, находясь в контакте с почвенным покровом, атмосферой и недрами земли, способны растворять как минеральные, так и органические вещества. В природных водах, кроме этого, находятся живые организмы, различные микроорганизмы и растения. Поэтому природные воды называют естественными

растворами. На состав природных вод влияет и работа промышленных предприятий.

Ежегодный мониторинг поверхностных вод водотоков Тюменской области показывает их загрязненность [1]. Основная часть загрязнений поступает в водоемники транзитом из соседних областей [2]. Качество воды в водотоках зависит и от несанкционированных сбросов сточных вод промышленными предприятиями. Качество

воды в водных объектах на территории г. Тюмени согласно гигиеническим нормативам приведено в табл. 1 [3].

Наиболее опасны в природных и сточных водах ионные комплексные формы тяжелых металлов [4]. Такими ионами металлов в первую очередь являются медь, марганец и железо. С экономической точки зрения для очистки вод целесообразно использовать ионообменную сорбцию. Этот метод применяется для глубокой очистки вод.

Десорбция ионов металлов и регенерация катионитов способствует полному извлечению тяжелых металлов и получению продуктов регенерации в виде индивидуальных солей металлов.

Целью настоящей работы является исследование условий сорбции и десорбции ионов меди, марганца и железа из модельных водных растворов катионитом СФ-5.

#### Материалы и методы исследования

Исследование условий сорбции и десорбции ионов меди, марганца и железа проводили в динамических условиях на катионите СФ-5 при температуре 25 °С. Сорбция проводилась на модельных 0,2 М растворов для хлоридов меди и марганца, 0,3 М раствора хлорного железа. Десорбции подвергались 5 мг-экв ионов железа, меди и марганца. Растворы заданной концентрации и химического состава пропускались со скоростью фильтрации 1 мл/см<sup>2</sup>·мин на 6 г катионита. Содержание ионов в фильтрате измерялось по стандартным методикам [5].

По данным химического анализа строились выходные кривые сорбции, интеграль-

ные и дифференциальные кривые десорбции, которые использовались для расчета параметров процесса: эффективности регенерации ( $\eta$ ), коэффициентов весового и объемного распределения ( $K_d$  и  $K_v$ ), констант элюирования ( $E$ ).

#### Результаты исследования и их обсуждение

Катионит СФ-5 получен сополимеризацией стирола и дивинилбензола с последующей обработкой треххлористым фосфором, затем омылением и окислением. Катионит в своей структуре в качестве ионогенных групп содержит фосфоновые группы –  $\text{PO}(\text{OH})_2$ , степень ионизации характеризуется показателями  $\text{pK}_1 = 3,1$  и  $\text{pK}_2 = 8,4$ ; обменная емкость 15,84 моль/г. Это указывает на то, что сорбция ионов катионитом будет определяться значениями pH исходных растворов. На рис. 1 представлены выходные кривые ионов железа (III), меди (II) и марганца (II).

Выходные кривые сорбции катионов железа, меди и марганца имеют обычный вид. Величина сорбируемости (моль/г) из водных растворов составила:  $\text{Fe}^{3+} = 23$ ;  $\text{Cu}^{2+} = 8,8$ ;  $\text{Mn}^{2+} = 9,2$ . Сорбируемость по своей величине для  $\text{MeCl}_2$  не приближается к значению обменной емкости катионита. Это указывает на сорбцию меди и марганца в виде простых катионов в соответствии с суммарной реакцией ионного обмена:

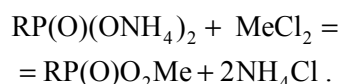


Таблица 1

Сведения о превышениях нормативов качества воды

Показатель	р. Тюменка	оз. Песьяное	руч. Ключи	р. Бабарынка	ПДК <sub>к</sub> (ПДУ)
рН	7,9	8,00	7,67	7,81	6,5–8,5
Взвешенные вещества	117,8	17	16	4,0	Не более 30 мг/дм <sup>3</sup> в межень
Сухой остаток	1087,5	672	568	202	1000
ХПК	91,6	27	5	37	30
БПК полн.	47,2	6,08	3,89	6,11	6
Аммоний-ион	6,3	0,61	1,51	0,71	1,5
Железо общ.	1,6	0,22	0,088	0,089	0,3
Марганец	1,9	0,9	0,33	0,13	0,1
Медь	6,3	2,5	5,3	1,57	1
Нефтепродукты	0,38	0,31	0,019	0,17	0,3

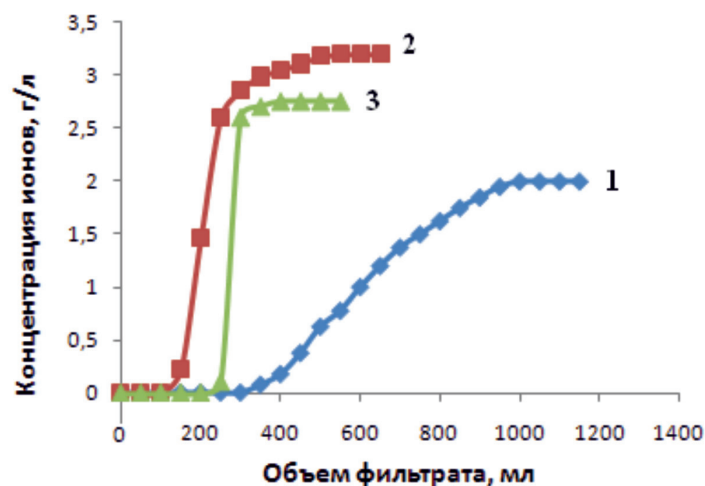


Рис. 1. Выходные кривые сорбции катионов  $Fe^{3+}$  (1),  $Cu^{2+}$  (2),  $Mn^{2+}$  (3) из хлоридных растворов катионитом СФ-5 в  $NH_4^+$ -форме. Навеска ионита 6 г

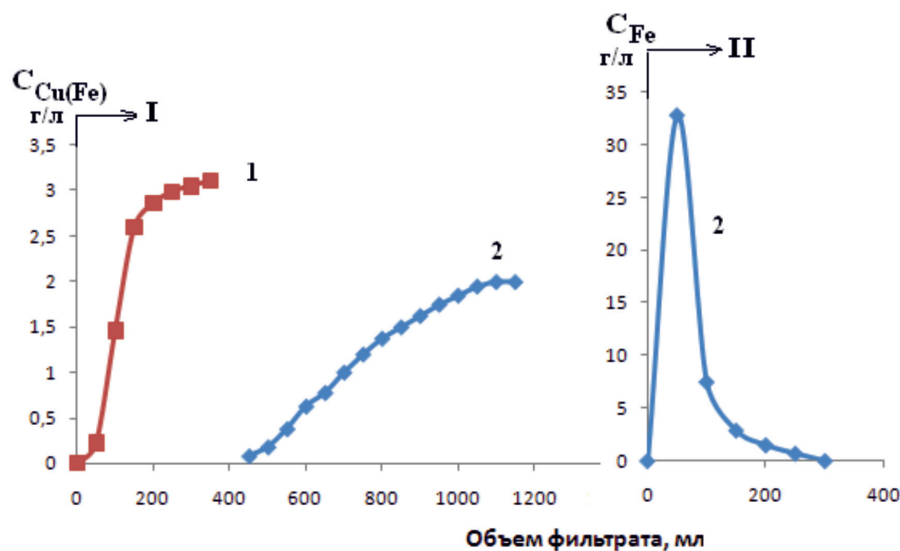
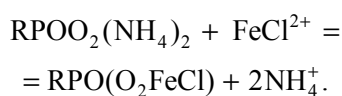


Рис. 2. Разделение ионов меди (1) и железа (2) в растворе  $0,2M CuCl_2 + 0,3M FeCl_3$  с применением катионита СФ-5 в  $NH_4^+$ -форме. Растворы: I – исходный; II –  $3,0M HCl$

При сорбции катионов железа сорбируемость, по своей величине превышает обменную емкость катионита. Это можно объяснить тем, что железо сорбируется в виде комплексных ионов  $FeCl_2^+$  и  $FeCl_2^{2+}$ . Последнее подтверждается сорбцией одновременно с металлом и хлор-ионом.



Полученные результаты исследования сорбции катионов железа (III), меди (II)

и марганца (II), представленные на рис. 1, показывают, что на стадии сорбции наблюдаются различия. Эти различия можно использовать для выбора условий извлечения, концентрирования и разделения с использованием катионита СФ-5. Легко решаются задачи по разделению и очистке меди и марганца от примеси железа на стадии сорбции. На рис. 2 приводятся данные балансового опыта по разделению ионов меди и железа с помощью 6 г катионита СФ-5 в  $NH_4^+$ -форме в растворе  $0,2M CuCl_2 + 0,3M FeCl_3$ .

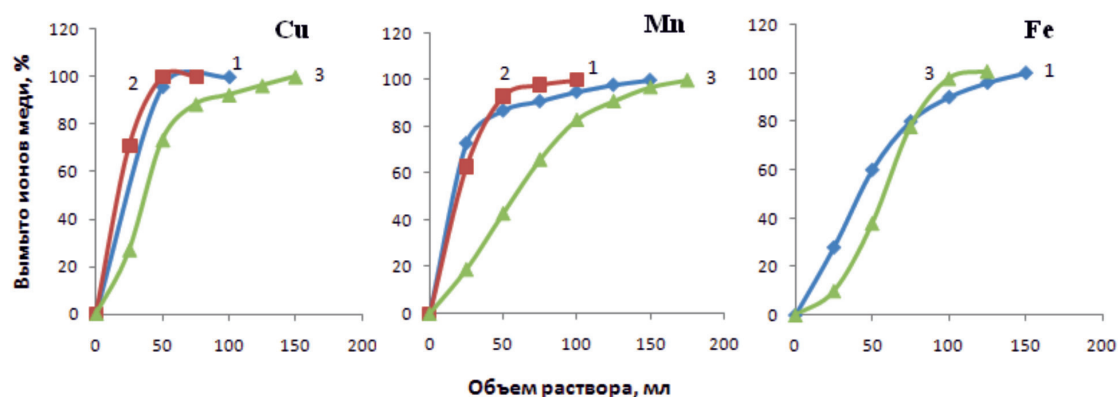
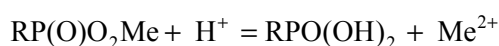


Рис. 3. Вымывание катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  из катионита СФ-5 3М растворами кислот:  $\text{HCl}$  (1),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2) и  $\text{HF}$  (3)

Для десорбции катионов и регенерации катионитов в промышленных установках используют растворы кислот и их аммонийных солей. На стадии десорбции катионов металлов можно получить важные технологические соединения.

На рис. 3 представлены сравнительные данные по десорбции исследованных ионов растворами соляной, серной и фтористоводородной кислот. При десорбции расходуется незначительное количество кислот, количество которых уменьшается с возрастанием концентрации вымывающего раствора. Повышение концентрации кислоты в десорбирующем растворе способствует протонированию ионогенных групп катионита и сдвигу за счет этого реакции ионного обмена



в правую сторону.

Из результатов рис. 3 для ионов меди и марганца более эффективны растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чем  $\text{HF}$ . В присутствии соляной и серной кислот ионы меди и марганца образуют комплексные хлоридные и сульфатные анионы, что и объясняет лучшую десорбцию этих ионов. Наоборот, из-за большой прочности фторидных комплексов железа  $\text{HF}$  оказывается эффективнее при десорбции ионов железа. Железо десорбируется из катионита только 3,0 и 2,0 М растворами соляной кислоты. Такое различие поведения объясняется образованием прочных комплексных соединений железа с ионогенными группами катионита.

Рассмотренные данные по десорбции ионов меди, марганца и железа при десорбции показывают, что имеющие различия

можно использовать для решения задач по разделению на стадии десорбции.

В табл. 2 приведены расчетные данные эффективности регенерации  $\eta_{0,9}$ , относится к десорбции 90 % от первоначально сорбированных ионов. Взятые для исследования соляная, серная и фтористоводородная кислоты отличаются различной концентрацией ионов водорода. Степень диссоциации 0,1 н растворов соляной, серной и фтористоводородной кислот равна соответственно 0,9; 0,6 и 0,08 [6]. Значения эффективности регенерации, объемные и весовые коэффициенты распределения, константы элюирования и другие показатели рассчитаны по уравнениям [7]:

$$\eta = \frac{Q}{C \cdot V} \cdot 100\%; \quad (1)$$

$$\frac{V_i^{\max}}{V_{\text{эф.}}} = K_V + \varepsilon = K_d d_n + \varepsilon; \quad (2)$$

$$E = \frac{1}{K_V + \varepsilon}, \quad (3)$$

где  $\eta$  – эффективность десорбции;  $Q$  – количество десорбированного иона, моль/г;  $C$  – концентрация реагента в десорбирующем растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – расход раствора, см<sup>3</sup>;  $V_i^{\max}$  – объем десорбирующего раствора, пропущенного до появления максимума кривой, см<sup>3</sup>.

$$V_{\text{эф.}} = V_{\text{общ.}} - \frac{1}{2} V_{\text{п.з.}} \quad (4)$$

$V_{\text{эф.}}$  – эффективный объем колонки, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{п.з.}}$  – объем, соответствующий первоначальной загрузке колонки, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{общ.}}$  – общий объем колонки, см<sup>3</sup>;  $K_V$  и  $K_d$  соответственно объ-

емный и весовой коэффициенты распределения;  $d_n$  – плотность слоя ионита (г сухого ионита на 1 см<sup>3</sup> слоя);  $\varepsilon$  – доля свободного объема колонки (объем раствора на единицу объема колонки);  $E$  – константа элюирования.

Характеристика слоя катионита СФ-5 в колонке приведена в табл. 2. Объяснение обозначений дано на дифферен-

циальной кривой десорбции ионов меди, представленной на рис. 4.

Результаты расчета констант и показателей процесса десорбции представлены в табл. 3–5. Эти данные можно использовать в технологических расчетах при определении высоты слоя катионита в аппарате по значению высоты эквивалентной тарелки.

Таблица 2

Основные свойства слоя катионита в колонке

Катионит	$V_{\text{общ.}}$ , мл	$V_{\text{п.з.}}$ , мл	$V_{\text{эф.}}$ , мл	$\varepsilon$ , мл	$d_n$ , г/мл
СФ-5 в $\text{NH}_4^+$	22,0	1,6	20,5	0,58	0,51

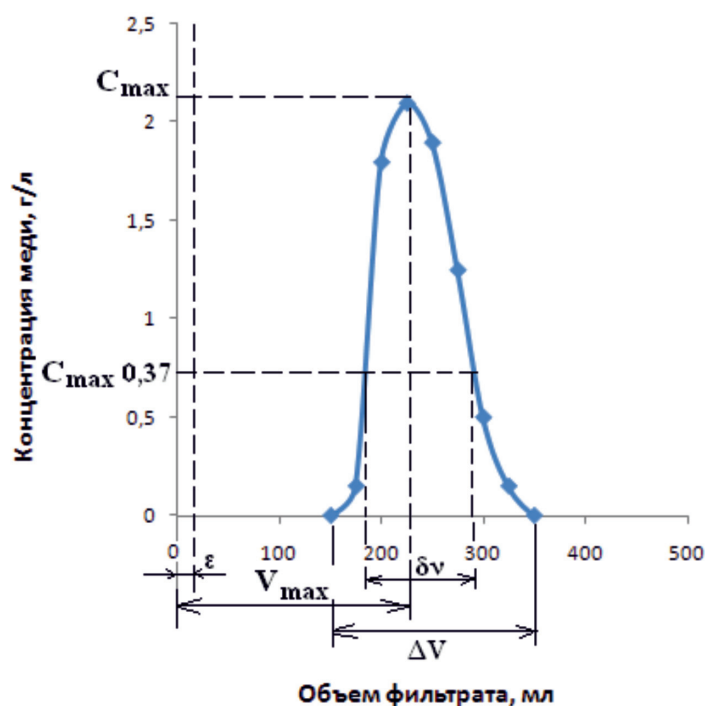


Рис. 4. Кривая десорбции ионов меди из катионита СФ-5 0,1М раствором соляной кислоты

Таблица 3

Показатели процесса десорбции катионов меди, марганца, железа раствором соляной кислоты

Концентрация кислот, моль/л	Эффективность десорбции $\eta_{0,9}$		Объемный коэффициент распределения $K_v$		Весовой коэффициент распределения $K_d$		Константа элюирования $E$	
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$
0,1	15,79	14,52	12,07	10,1	26,5	21,0	0,07	1,0
0,3	11,54	10,72	4,0	8,0	8,3	16,7	0,22	1,6
0,5	9,00	7,50	3,2	4,8	6,7	10,0	0,27	1,9
1,0	4,50	4,50	2,9	2,9	6,0	6,0	0,29	5,3
2,0	4,50	2,81	2,1	1,8	4,4	3,8	0,38	4,1
3,0	3,75	2,60	2,1	1,0	4,4	2,0	0,38	11,1

Таблица 4

Показатели процесса десорбции катионов меди, марганца, железа раствором серной кислоты

Концентрация кислот, моль/л	Эффективность десорбции $\eta_{0,9}$		Объемный коэффициент распределения $K_v$		Весовой коэффициент распределения $K_d$		Константа элюирования $E$	
	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
0,1	30,00	6,21	5,30	11,40	11,00	23,80	0,17	0,08
0,3	16,67	3,75	4,00	4,20	8,30	8,80	0,22	0,21
0,5	12,86	3,60	3,00	3,20	6,30	6,70	0,32	0,27
1,0	10,00	3,00	1,50	2,60	3,00	5,40	0,44	0,31
2,0	5,00	2,25	1,30	1,20	2,70	2,30	0,54	0,54
3,0	7,50	2,14	0,80	0,80	1,70	1,70	0,75	0,75

Таблица 5

Показатели процесса десорбции катионов меди, марганца, железа раствором фтористоводородной кислоты

Ион	Концентрация кислот, моль/л	Эффективность десорбции $\eta_{0,9}$	Объемный коэффициент распределения $K_v$	Весовой коэффициент распределения $K_d$	Константа элюирования $E$
Cu <sup>2+</sup>	0,1	4,29	12,07	26,5	0,07
	0,3	6,38	4,00	8,3	0,22
	0,5	4,50	3,20	6,7	0,27
	1,0	4,50	2,90	6,0	0,29
	2,0	2,65	2,10	4,4	0,38
	3,0	2,14	2,10	4,4	0,38
Mn <sup>2+</sup>	0,1	6,21	10,10	21,00	0,09
	0,3	3,75	8,00	16,7	0,12
	0,5	3,60	4,80	10,00	0,19
	1,0	3,00	2,90	6,00	0,29
	2,0	2,25	1,80	2,80	0,43
	3,0	2,14	1,00	2,00	0,63
Fe <sup>3+</sup>	0,3	0,31	43,19	89,98	0,023
	0,5	1,00	5,07	10,56	0,176
	1,0	1,67	5,69	11,85	0,160
	2,0	5,00	5,07	10,56	0,178
	3,0	9,00	5,69	11,85	0,160

### Заключение

На основании установленных различий при сорбции ионов меди (II), марганца (II), с одной стороны, и железа (III), с другой, рассмотрены возможные области практического применения катионита СФ-5 при решении задач извлечения и разделения ионов.

Исследовано поведение катионов меди (II), марганца (II) и железа (III) в процессе десорбции растворами соляной, серной и фтористоводородной кислот. Установлена взаимосвязь прочности полимерных комплексов с составом десорбирующего раствора и поведением катиона железа (III) при десорбции из катионита.

На основании экспериментальных данных при исследовании десорбции, рассчитаны значения эффективности регенерации, констант обмена, коэффициентов распре-

деления. Полученные данные могут быть использованы для выбора условий разделения ионов на стадии процесса десорбции и расчета параметров технологических аппаратов.

### Список литературы / References

1. Отчет об экологической ситуации в Тюменской области в 2018–2019 гг. Правительство Тюменской области. Тюмень, 2020. 211 с.

Report on the environmental situation in the Tyumen region in 2018–2019. Government of the Tyumen region. Tyumen, 2020. 211 p. (in Russian).

2. Гузеева С.А. Экологическое состояние поверхностных вод и донных отложений города Тюмени // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. 2014. № 8. С. 134–139.

Guzeeva S.A. Ecological state of surface waters and bottom sediments of the city of Tyumen // Vestnik Krasnoyarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. 2014. № 8. С. 134–139 (in Russian).

3. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов



хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Минздрав России. М., 2017. 214 с.

GN 2.1.5.1315-03 Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in the water of water bodies of economic, drinking and cultural water use. Ministry of Health of Russia. M., 2017. 214 p. (in Russian).

4. Моисеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава // Водные ресурсы. 2013. Т. 40. № 4. С. 375–385.

Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A. Forms of finding metals in natural waters depending on their chemical composition // Vodnyye resursy. 2013. Vol. 40. № 4. P. 375–385 (in Russian).

5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

Schwarzenbach G., Flashka G. Complexometric titration. M.: Khimiya, 1970. 360 p. (in Russian).

6. Кипер Р.А. Физико-химические свойства веществ: справочник по химии. Хабаровск, 2013. 1016 с.

Kiper R.A. Physical and chemical properties of substances: handbook of chemistry. Khabarovsk, 2013. 1016 p. (in Russian).

7. Орлов В.А., Квитка Л.А. Водоснабжение: учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по программе бакалавриата по направлению подготовки 08.03.01 (270800) «Строительство» (профиль «Водоснабжение и водоотведение»). М.: ИНФРА-М, 2015. 448 с.

Orlov V.A., Kvitka L.A. Water supply: textbook for students of higher educational institutions studying under the bachelor's degree program in the direction of training 08.03.01 (270800) «Construction» (profile «Water supply and sanitation»). M.: INFRA-M, 2015. 448 p. (in Russian).