

## СОРБЦИОННОЕ УДАЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) ИЗ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ

© А. А. Блохин<sup>1</sup>, Ю. В. Мурашкин<sup>1</sup>, М. А. Михайленко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

<sup>2</sup> Представительство компании Purolite Ltd в СНГ,  
113096, г. Москва, Люсиновская ул., д. 36  
E-mail: blokhin@list.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2021 г.

После доработки 24 мая 2021 г.

Принята к публикации 10 июня 2021 г.

*Исследована сорбция алюминия(III) и железа(III) из индивидуальных растворов и примесных количеств железа(III) из растворов  $Al_2(SO_4)_3$  на макропористых фосфонокислотном катионите Purolite MTS9560 и иминодиацетатных ионитах Purolite MTS9300 и Purolite S991. Показано, что все три ионита имеют более высокое сродство к железу(III) относительно алюминия(III). Установлено, что наиболее высокую избирательность к железу(III) при сорбции из раствора сульфата алюминия катионит Purolite MTS9560 проявляет после введения в раствор серной кислоты до ее концентрации 2.2–2.5 моль·л<sup>-1</sup>, а иминодиацетатные иониты — при сорбции из раствора с pH 2.2–2.6. Ионит Purolite MTS9300, синтезированный на стирольной матрице, по способности к сорбции железа(III) превосходит ионит Purolite S991, синтезированный на акрилатной матрице. Установлено, что при пропускании раствора с концентрацией  $Al_2(SO_4)_3$  184 и железа(III) 2.9 г·л<sup>-1</sup>, pH 2.3, через колонку с ионитом Purolite MTS9300 происходит глубокое удаление примеси железа(III) до его остаточной концентрации не более 0.002 г·л<sup>-1</sup>. Практически полная десорбция железа(III) из ионита достигается при пропускании через колонку 1 М раствора серной кислоты.*

Ключевые слова: сульфат алюминия; алюминий(III); железо(III); ионный обмен; сорбция; десорбция; иониты

DOI: 10.31857/S0044461821060141

Сульфат алюминия широко применяется в процессе водоподготовки, в текстильном производстве, строительстве, пищевой промышленности, косметике и бытовой химии, а также как прекурсор при синтезе других востребованных соединений алюминия.\*

\* [https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8435192\\_EN.htm#Purpose%20and%20effect%20of%20aluminum%20sulfate](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8435192_EN.htm#Purpose%20and%20effect%20of%20aluminum%20sulfate)

В зависимости от маркировки сульфата алюминия предъявляются определенные требования к его чистоте. К числу примесей, содержание которых в сульфате алюминия всегда регламентируется, относится примесь железа. Так, согласно ГОСТ 12966–85 «Алюминия сульфат технический очищенный. Технические условия», в техническом сульфате алюминия как первого, так и высшего сорта содержание примеси железа не должно превышать 0.02 мас%

в пересчете на оксид железа(III), или 0.007 мас% в пересчете на железо. Еще более жесткие требования к чистоте по примеси железа (0.001–0.002 мас%) предъявляются к алюмокалиевым и алюмоаммонийным квасцам, синтез которых основан на применении сульфата алюминия. Между тем содержание примеси железа в сульфате алюминия, получаемом в результате обработки серной кислотой природного и техногенного сырья, обычно существенно превышает приведенные выше значения [1].

Применение метода кристаллизации из растворов [1] и метода, основанного на избирательном осаждении гидроксида железа(III) [2], не обеспечивает глубокой очистки соединений алюминия от примеси железа. Применение методов жидкостной экстракции с использованием в качестве экстрагентов карбоновых кислот [1], алкилфосфорных кислот и алкилфосфоновых кислот, например, ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) [1, 3] и моно-2-этилгексилэфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507) [4], а для очистки растворов  $AlCl_3$  третичных аминов и бинарных экстрагентов — смесей Д2ЭГФК и четвертичных аммониевых оснований [5] хотя и позволяет осуществлять достаточно полную очистку растворов солей алюминия от железа(III), но сопряжено с загрязнением перерабатываемых и сбросных растворов зачастую токсичными органическими веществами — компонентами экстрагентов. В работе [1] рассмотрена возможность применения ионообменных сорбентов различной функциональности для удаления железа(III) из растворов  $Al_2(SO_4)_3$ . Предпочтение было отдано карбоксильному катиониту КБ-2х8, однако детальные исследования показали, что он может быть использован только для предварительной очистки растворов  $Al_2(SO_4)_3$  от железа(III) до остаточного содержания последнего не менее  $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ . В патентах [6, 7] приведено описание сорбционных способов удаления железа(III) из растворов  $Al(NO_3)_3$ , основанных на применении иминодиацетатного ионита [6] или фосфоновокислотного катионита, содержащего для улучшения кинетических характеристик наряду с фосфоновокислыми функциональными группами сульфогруппы [7]. Применение обоих способов обеспечивает достаточно глубокую очистку растворов  $Al(NO_3)_3$  от железа(III). В то же время сведений о применении таких ионитов для удаления железа(III) из растворов  $Al_2(SO_4)_3$  нами не было найдено. При рассмотрении возможности применения сорбционных способов для удаления железа(III) из растворов  $Al_2(SO_4)_3$  следует принимать во внимание, что если с нитрат-ионом железо(III) анионных комплексов не образует, то в растворах с высокой концентрацией

сульфат-иона железо(III) присутствует в виде отрицательно заряженных сульфатных комплексов,\* что может сказаться на результатах сорбции.

Цель работы — исследование сорбции железа(III) из растворов  $Al_2(SO_4)_3$  на ионитах с фосфоновокислыми и иминодиацетатными функциональными группами, выбор ионита и оценка результатов, достигаемых при сорбционной очистке растворов  $Al_2(SO_4)_3$  от примеси железа(III) на выбранном ионите.

### Экспериментальная часть

При проведении экспериментов по сорбции и при аналитическом сопровождении работы использовались  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  и  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  (оба — pure, PanReac AppliChem ITW Reagents), KCNS,  $K_2S_2O_8$  и дитизон (все — for analysis, PanReac AppliChem ITW Reagents), гликокол (for analysis, Merck KGaA), раствор  $H_2SO_4$  94.6%-ный (х.ч., ОХК «Щекиноазот»), стандарт-титры (фиксаналы) раствора Трилона Б (Комплексона III) (АО «Реактив»).

В работе были опробованы монофункциональный катионит с фосфоновокислыми группами Purolite MTS9560 и два иминодиацетатных ионита Purolite MTS9300 и Purolite S991 (Purolite Ltd), далее обозначенные как MTS9560, MTS9300 и S991. Все три ионита макропористые, иониты MTS9560 и MTS9300 синтезированы на стирольной, S991 — на акрилатной матрице.

В экспериментах, проводимых в статических условиях, навески ионитов по 0.2 г в пересчете на сухую массу помещали в колбы и приводили в контакт с 20 мл раствора, содержащего Fe(III) и (или) Al(III), содержимое колб перемешивали в шейкере Memmert ONE 14 в течение 48 ч. По истечении указанного времени растворы отделяли от ионитов, проводили их анализ на сорбируемые компоненты и измеряли значения pH. По изменению концентрации ионов металлов в растворе (с учетом навески ионита и объема раствора) рассчитывали значения массовой емкости анионитов (мг или ммоль иона металла/г сухого ионита), которые затем с учетом удельного объема ионитов пересчитывали на объемную емкость (мг или ммоль иона металла/мл набухшего ионита). Степень извлечения рассчитывали как долю поглощенного ионитами иона металла от его содержания в исходном растворе. Эксперимент в динамических условиях проводили в стеклянной колонке, заполненной

\* Martell A. E., Smith R. M. Critical stability constants. V. 4. Inorganic Complexes. New York: Springer Science + Business Media, 1977. P. 50, 83.

20 мл ионита при соотношении высоты слоя анионита и внутреннего диаметра колонки 10:1. Скорость пропускания растворов при сорбции составила 1.5, при десорбции — 0.75 уд. об.·ч<sup>-1</sup> (уд. об. — удельный объем раствора, т. е. объем раствора, отнесенный к объему сорбента, находящемуся в колонке). Как при сорбции, так и при десорбции растворы подавали в колонку по направлению снизу вверх. В растворах на выходе из колонки определяли концентрацию железа(III).

Концентрацию алюминия и железа(III) в исходных растворах и индивидуальных растворах при проведении предварительных экспериментов определяли комплексонометрическим титрованием,\* концентрацию железа(III) в растворах Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> — колориметрически роданидным методом.\*\* Измерения проводили на фотоэлектрическом фотометре КФК-3 ЗОМЗ (АО «ЗОМЗ»). Значения pH растворов определяли при помощи универсального электрода ЭСК-106 (ООО «Измерительная техника») на иономере pH-410 (ООО «НПО Аквилон»).

### Обсуждение результатов

На начальном этапе работы были проведены эксперименты по изучению сорбции алюминия(III) и железа(III) на отобранных ионитах из индивидуальных растворов, содержащих тот или иной компонент. Для получения сопоставимых данных эксперименты по сорбции проводили путем контакта различных ионитов с растворами с одинаковой концентрацией алюминия(III) или железа(III) по 0.025 ± 0.001 моль·л<sup>-1</sup>, фоновым электролитом служил сульфат натрия, концентрация которого поддерживалась равной 0.5 моль·л<sup>-1</sup>. Переменным параметром являлись значения pH растворов (рис. 1).

Емкость ионитов как по алюминию(III), так и железу(III) возрастает при повышении pH растворов, при этом все иониты в исследованном интервале pH растворов проявляют большее сродство к железу(III), чем к алюминию(III) (рис. 1), что находится в хо-

рошем соответствии с данными, относящимися к фосфоновокислотным катионитам, сведений об относительном сродстве иминодиацетатных ионитов к железу(III) и алюминию(III) в доступной литературе нами не было найдено.

Из опробованных ионитов наиболее высока емкость по железу(III) катионита MTS9560, однако он же из всех ионитов в наибольшей степени сорбирует и алюминий(III). Судя по характеру полученных зависимостей, а именно исходя из того, что способность катионита MTS9560 к сорбции железа(III) при снижении pH растворов уменьшается менее резко, чем его способность к сорбции алюминия(III), можно предполагать, что он будет более эффективно сорбировать железо(III) из растворов сульфата алюминия после их подкисления. Наиболее высокие различия в способности к сорбции железа(III) и алюминия(III) проявляет иминодиацетатный ионит, синтезированный на стирольной основе, MTS9300. При сорбции из слабокислых растворов его емкость по железу(III) в интервале pH 1.5–2.4 достаточно велика, в то время как заметные количества алюминия он начинает сорбировать только при достижении pH не менее 2.0–2.5. Несколько ниже различия в сродстве железа(III) и алюминия(III) к иминодиацетатному иониту S991, синтезированному на акрилатной матрице.

Сорбция железа(III) на ионитах MTS9560, MTS9300 и S991 была исследована непосредственно из раствора Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> с концентрацией по Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 146 г·л<sup>-1</sup> и железу(III) 1.3 г·л<sup>-1</sup>. Исходя из результатов исследования сорбции железа(III) и алюминия(III) из их индивидуальных растворов, при поиске оптимальных условий сорбции железа(III) на катионите MTS9560 эксперименты проводили при подкислении раствора Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> различными количествами серной кислоты [при поддержании постоянной концентрации Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], на иминодиацетатных ионитах — в сравнительно узком интервале pH раствора (рис. 2, а, б).

Все три ионита проявляют способность к сорбции железа(III) из раствора с высокой концентрацией Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Это позволяет сделать заключение, что при контакте с фосфоновокислыми и иминодиацетатными функциональными группами ионитов сульфатные комплексы, в виде которых железо(III) находится в растворах с высокой концентрацией сульфат-иона, разрушаются вследствие связывания железа(III) функциональными группами ионитов в комплексные соединения, существенно более устойчивые, чем его сульфатные комплексы. Полученные результаты подтвердили справедливость предположений, сделанных на основании результатов предварительных экспериментов. Действительно, полнота извлечения желе-

\* Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование /Пер. с нем. Ю.И. Ванштейна. М.: Химия, 1970. С. 191–192, 239–240 [Schwarzenbach G., Flaschka H. Die komplexometrische Titration. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1965].

\*\* Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе /Пер. с пол. подред. Ю. А. Золотова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. С. 178–180 [Marczenko Z., Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN SA, 1998].

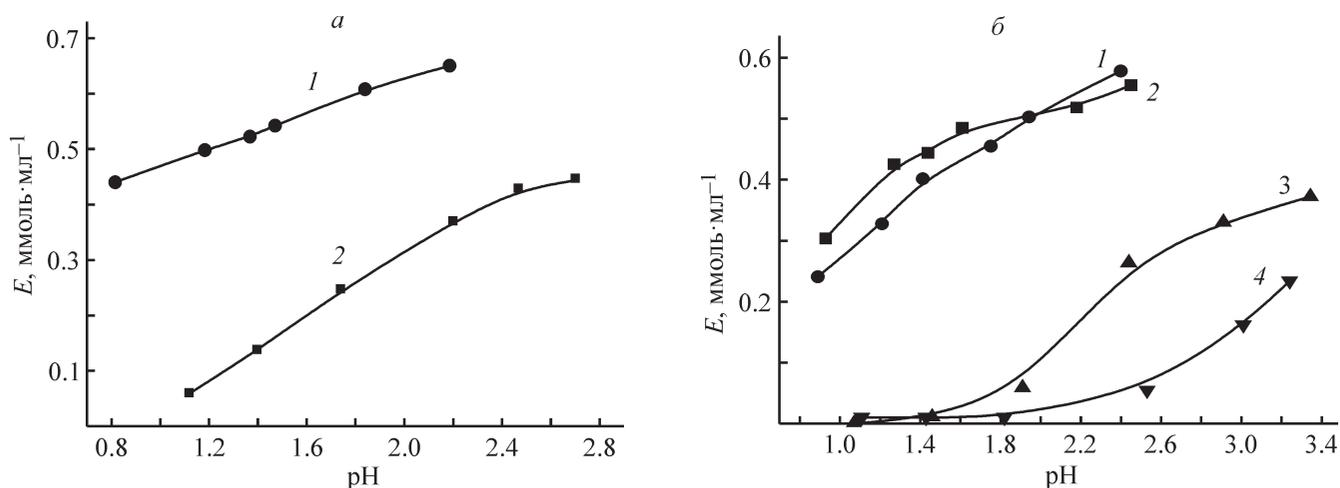


Рис. 1. Зависимость емкости катионита MTS9560 по железу(III) (1а) и алюминию(III) (2а) и ионитов S991 по железу(III) (1б) и алюминию(III) (3б) и MTS9300 по железу(III) (2б) и алюминию(III) (4б) от pH 0.5 М раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

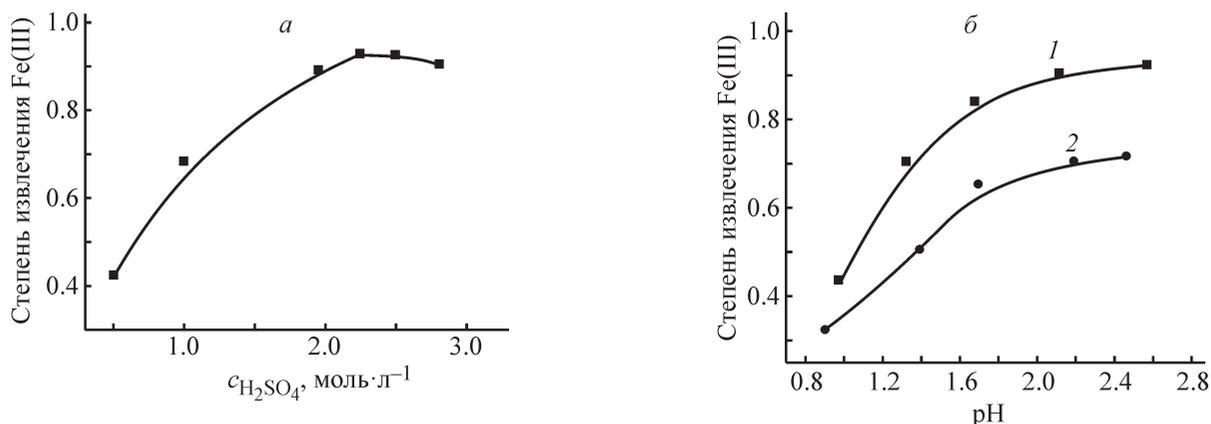


Рис. 2. Зависимость степени извлечения железа(III) на катионите MTS9560 от концентрации серной кислоты (а) и на ионитах MTS9300 (1б) и S991 (2б) от pH раствора с концентрацией по Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 146 г·л<sup>-1</sup> и исходной концентрацией железа(III) 1.3 г·л<sup>-1</sup>.

за(III) на фосфоновокислотном катионите MTS9560 из раствора Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> заметно возрастает при повышении кислотности раствора и достигает максимальных значений при концентрации серной кислоты 2.2–2.5 моль·л<sup>-1</sup> (рис. 2, а). Способность иминоди-ацетатного ионита MTS9300 к сорбции железа(III) из раствора Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> монотонно увеличивается при повышении pH растворов и достигает максимальных значений при pH 2.2–2.6, причем степень извлечения железа(III) на этом ионите при pH 2.2–2.6 сравнима со степенью извлечения железа(III) на катионите MTS9560 при сорбции из растворов, подкисленных серной кислотой (рис. 2, б). Избирательность к железу(III) ионита S991 на фоне Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> заметно ниже.

Подкисление растворов — это дополнительная и нежелательная операция: для дальнейшего использования сульфата алюминия или непосредственно в

виде раствора, или в виде твердой соли необходимо после проведения очистки от железа(III) на фосфоновокислотном катионите нейтрализовать введенную в растворы серную кислоту, поскольку содержание серной кислоты в сульфате алюминия нормируется.\* Кроме того, десорбция железа(III) из фосфоновокислотных катионитов вызывает определенные затруднения [8]. Значения pH растворов, оптимальные для выделения железа(III) на ионите MTS9300, соответствуют значениям pH растворов Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, получаемых в результате переработки различных видов минерального сырья, в том числе отработанных катализаторов гидрообработки нефти. Таким образом, при использовании ионита MTS9300 для очистки

\* ГОСТ 12966–85. Алюминия сульфат технический очищенный. Технические условия.

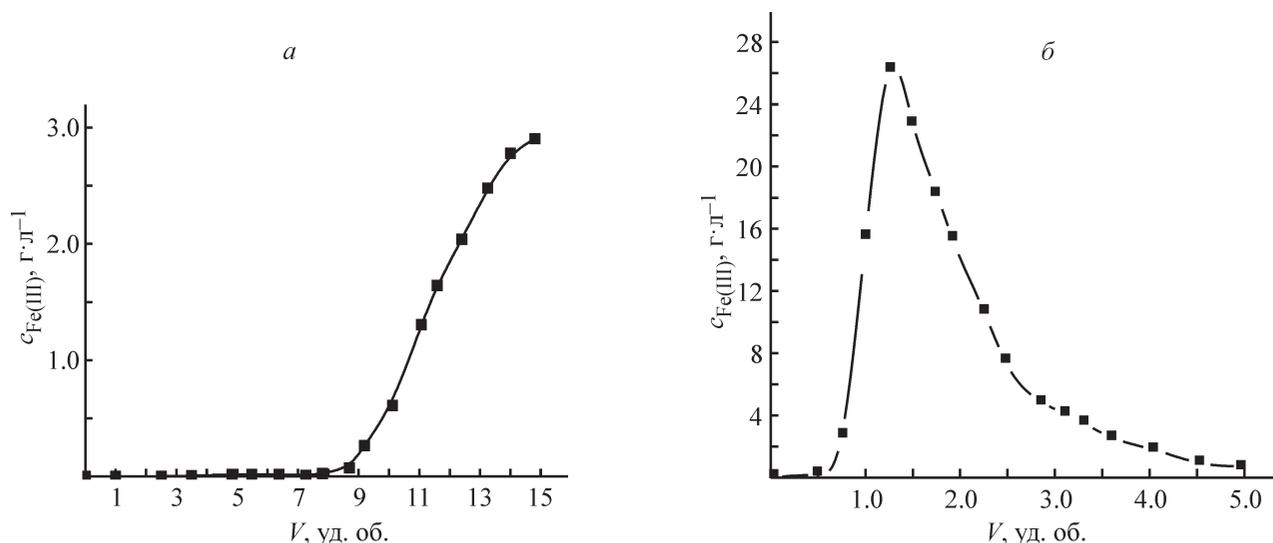


Рис. 3. Выходные кривые сорбции железа(III) на ионите MTS9300 из раствора с концентрацией  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$   $184 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  и железа(III)  $2.9 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ , pH 2.3 (а) и десорбции железа(III) 1 М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (б).

#### Сводные параметры сорбции и десорбции железа(III) на иминодиацетатном ионите MTS9300

Остаточная концентрация железа(III), $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	Коэффициент очистки от железа(III)	Сорбировано железа(III), $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ ионита		Десорбировано железа(III), $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ ионита	Дисбаланс, $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ ионита
		динамическая обменная емкость до проскока	полная динамическая обменная емкость		
$\leq 0.002$	$\geq 1450$	24.6	33.0	34.2	1.2

растворов  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  не требуется какой-либо корректировки кислотности этих растворов. Десорбция железа(III) из иминодиацетатных ионитов не должна вызывать затруднения. Исходя из этого иониту MTS9300 и было отдано предпочтение.

Для оценки результатов, которые могут быть достигнуты при удалении железа(III) из растворов  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  при использовании иминодиацетатного ионита MTS9300, были проведены эксперименты по сорбции–десорбции железа(III) в динамических условиях. Исходный раствор представлял собой модельный раствор сульфата алюминия с концентрацией  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$   $184 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ , железа(III)  $2.9 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ , что соответствует содержанию железа в  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$   $1.58 \text{ мас}\%$ , и pH 2.3. После насыщения железом(III) ионит был промыт 5 уд. об. дистиллированной воды для отмывки от исходного раствора. Десорбция железа проведена 1 М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\sim 100 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ).

В ходе пропускания раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  через ионит MTS9300 происходило глубокое удаление примеси железа(III) (см. таблицу, рис. 3). Обработка ионита 1 М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  обеспечила практически полную десорбцию железа(III), что свидетельствует

о возможности многократного использования ионита в циклах сорбции–десорбции.

Поскольку в реальных растворах  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  часть примеси железа может присутствовать в степени окисления  $2+$ , перед проведением очистки следует предусмотреть операцию окисления железа(II)  $\text{H}_2\text{O}_2$  или персульфатом аммония.

#### Выводы

Установлено, что для эффективной сорбции железа(III) из раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  на фосфоновокислотном катионите необходимо предварительно подкислять раствор до достижения в нем концентрации серной кислоты  $2.2\text{--}2.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , в то время как иминодиацетатный ионит Purolite MTS9300 проявляет наиболее высокую избирательность к железу(III) при сорбции из раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  с pH  $2.2\text{--}2.6$ . Показано, что в результате пропускания раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , содержащего  $2.9 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  железа(III), через колонку с ионитом Purolite MTS9300 концентрация железа(III) в первых 9 уд. об. пропущенного раствора уменьшается не менее чем в 1450 раз. Сорбированное железо(III)

практически полностью элюируется из ионита 1 М раствором  $H_2SO_4$ .

#### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30029).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### Информация об авторах

*Блохин Александр Андреевич*, д.т.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4461-1087>

*Мурашкин Юрий Васильевич*, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8623-2483>

*Михайленко Михаил Анатольевич*, к.х.н., руководитель направления гидрометаллургии, представительство Purolite Ltd в СНГ,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8082-068X>

#### Список литературы

- [1] *Лайнер Ю. А.* Комплексная переработка алюминий-содержащего сырья кислотными способами. М.: Наука, 1982. С. 117–126.
- [2] Пат РФ 2480413 (опубл. 2013). Способ очистки от железа кислых растворов солей, содержащих нитрат алюминия.
- [3] *Hu G., Wu Y., Chen D., Wang Y., Qi T., Wan L.* Selective removal of iron(III) from highly salted chloride acidic solutions by solvent extraction using di(2-ethylhexyl) phosphate // *Chem. Sci. Eng.* 2021. V. 15. N 3. P. 528–537. <https://doi.org/10.1007/s11705-020-1955-4>
- [4] *Wang L., Wang Y., Cui L., Gao J., Guo Y., Cheng F.* A sustainable approach for advanced removal of iron from CFA sulfuric acid leach liquor by solvent extraction with P507 // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V.251. ID 117371. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117371>
- [5] *Sun X., Sun Y., Yu J.* Removal of ferric ions from aluminum solutions by solvent extraction. Part I: Iron removal // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V.159. P. 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.054>
- [6] Пат. РФ 2453368 (опубл. 2012). Способ сорбционно-го извлечения железа из растворов нитратных солей.
- [7] Пат. РФ 2489353 (опубл. 2013). Способ очистки солей алюминия от железа.
- [8] *Sole K. C., Mooiman M. B., Hardwick E.* Ion exchange in hydrometallurgical processing: An overview and selected applications // *Sep. Purif. Rev.* 2017. V. 47. N 2. P. 159–178. <https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1354304>
-